

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS
DAS INDÚSTRIAS DE CERÂMICAS ARTÍSTICAS
DE PORTO FERREIRA, S.P.”

Araceli Cristina Prezoto Gomes*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Antonio A. Mozeto

*** bolsista FAPESP, nº do processo 01/12668- 9**

**São Carlos - SP
2003**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G633cc

Gomes, Araceli Cristina Prezoto.

Caracterização e classificação de resíduos sólidos das indústrias de cerâmicas artísticas de Porto Ferreira, S.P. / Araceli Cristina Prezoto Gomes. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

100 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Resíduos sólidos. 2. Caracterização. 3. Indústrias de cerâmicas artísticas. 4. Porto Ferreira (SP). 5. Lixiviação de resíduos (NBR 10.005). 6. Solubilização de resíduos (NBR 10.006). I. Título.

CDD: 628.44(20^a)

“A busca para concretização de sonhos e superação das decepções
faz-se através da persistência e do apoio de quem nos ama,
propiciando o crescimento profissional e a formação da
personalidade com o amadurecimento emocional,
fundamentos essenciais para nossa vida”.

Eu dedico este trabalho
a minha mãe Neiva,
a meu pai BIASON
e ao Claudio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a FAPESP pela bolsa de mestrado.

Ao Prof. Dr. Antonio A. Mozeto, pela orientação e pela oportunidade da realização deste projeto de pesquisa na área ambiental.

Aos integrantes do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, do DQ-UFSCar, Lurdinha, Julio, Francine, Patrícia, Marcelo, Ronaldo, Arno, Érida e Hélio, à integrante temporária Carmina, e aos ex-integrantes Raul e Aluisio, pela colaboração e amizade.

Ao técnico do Laboratório de Ensino de Química Analítica, UFSCar, José Roberto Vossenaar, pelo empréstimo de um agitador magnético para a realização dos testes de lixiviação.

Ao Dr. Marcos R. L. do Nascimento e ao técnico-químico Wilson Custódio, da CNEN-Poços de Caldas, MG, pelo treinamento da mestranda nos laboratórios químicos e pelo auxílio na realização das análises deste trabalho através da efetiva cooperação existente com o Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do DQ-UFSCar.

Ao Marcelo Mesquita do SINDICER, em Porto Ferreira (SP), pela ajuda nos contatos com as indústrias estudadas por este projeto de pesquisa.

Às indústrias de cerâmicas artísticas de Porto Ferreira (SP), por permitirem a realização deste estudo com os resíduos das mesmas, e aos funcionários destas pela receptividade e prestação das informações necessárias.

A Deus.

A minha família, pela confiança e pela dedicação.

Ao Cláudio e sua família, pelo apoio e pela torcida.

SUMÁRIO

1 – Introdução	10
2 – Objetivos	16
3 – Metodologias.....	17
3.1 - Levantamento/Estudo do Processo Produtivo	17
3.2 - Amostragem	18
3.2.1) Materiais	18
3.2.2) Métodos	18
3.3 - Lixiviação.....	24
3.3.1) Materiais e Reagentes.....	24
3.3.2) Método	24
3.4 - Solubilização.....	26
3.4.1) Materiais e Reagentes.....	26
3.4.2) Método	26
3.5) Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama (AAS).....	26
3.6) Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)	27
3.7) Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ)	28
3.8) Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS).....	28
4 - Resultados e Discussões.....	29
4.1 – Levantamento/Estudo do Processo Produtivo.....	29
4.1.1 – Os materiais utilizados nas Indústrias de Cerâmicas Artísticas.....	29
4.1.1.1 – Argilas	29
4.1.1.2 – Feldspatos	29
4.1.1.3 – Areia	29
4.1.1.4 – Fritas	30
4.1.1.5 – Esmaltes	31
4.1.1.6 – Pigmentos	32
4.1.1.7 – Purpurina	32
4.1.1.8 – Metais	33
a) Alumínio	33

b) Arsênio	33
c) Cádmio	34
d) Chumbo Inorgânico	35
e) Cobre	36
f) Cromo	36
g) Zinco	37
4.1.1.9 – Thinner	38
4.1.1.10 – Verniz	38
a) Benzina	39
b) Ligroine	39
c) Éter de Petróleo	39
d) Naphta	40
e) VM & P Naphta	40
f) Espíritos Minerais	40
4.1.1.11 – Compostos Orgânicos	41
a) Benzeno	41
b) Tolueno	41
c) Xileno	42
4.1.2 – As Indústrias e seus Processos Produtivos.....	43
4.2 – Metais e Metalóides.....	49
4.3 – Compostos Orgânicos.....	75
5 - Conclusões	76
6 – Recomendações	80
7 – Referências Bibliográficas	82
8 - Anexos	84
9 – Apêndices	88

RESUMO

Esse trabalho visou a caracterização dos resíduos sólidos de um grupo de Indústrias Cerâmicas Artísticas da cidade de Porto Ferreira-SP, sendo três as escolhidas: duas com fabricações de cerâmicas a quente; e uma com fabricação de cerâmica a frio, prioritariamente. As cerâmicas brancas são obtidas a partir de tipos escolhidos de argila aglutinados mediante quantidades variáveis de fundentes e aquecidos em forno a temperaturas relativamente altas (1200 a 1500 °C). Na decoração das peças, as cerâmicas a quente utilizam fritas e pigmentos inorgânicos que contêm metais pesados, já as cerâmicas a frio utilizam solventes orgânicos, purpurinas e tintas a óleo. Nestas indústrias estudadas, a água de lavagem, de todo material utilizado (pincéis, recipientes etc.), é decantada, sendo a parte líquida escoada para o esgoto e/ou diretamente em corpo d'água adjacente, enquanto o resíduo sólido é depositado em caçambas, que são enviadas para o lixão da Prefeitura ou dispostas em terrenos baldios, geralmente em áreas adjacentes ao Rio Mogi-Guaçu. Para o levantamento/estudo do processo produtivo, utilizou-se o inventário de resíduos, baseado na Resolução CONAMA nº 006/88 e nas Normas NBR 10.004 à 10.007 de 1987. Este inventário responde às questões sobre quais resíduos, onde e em que fluxo estão sendo gerados, sendo que a metodologia segue o balanço de massa do processo produtivo. Para a execução deste trabalho, foram empregadas as normas NBR 10.000 da ABNT de Amostragem de Resíduos (NBR 10.007/87), Lixiviação de Resíduos (NBR 10.005/87), Solubilização de Resíduos (NBR 10.006/87) e Resíduos Sólidos (NBR 10.004/87), esta última contendo parâmetros para classificação dos rejeitos de acordo com limites máximos de solubilização e de lixiviação. Os extratos solubilizados e lixiviados, processados dos resíduos amostrados, foram analisados para metais/metaloídes por espectrofotometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (do inglês: 'Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy', ou, ICP-AES) e por espectrofotometria de absorção atômica (do inglês: 'Atomic Absorption Spectroscopy', ou, AAS). As análises de resíduos com solventes orgânicos foram realizadas através de Cromatografia Gasosa com Espectrofotometria de Massa (do inglês: 'Gas Chromatographic – Mass Spectrometry', ou, GC-MS), sob forma de pagamento. Os resultados deste estudo mostram que alguns tipos específicos de resíduos sólidos têm concentrações de metais e/ou compostos orgânicos nos extratos solubilizados e/ou lixiviados que estão em desacordo com a legislação ambiental federal. A real necessidade do presente estudo e a importância de se implantar um programa de gestão dos resíduos gerados por este tipo de indústria torna-se bastante aparente quando se considera a severidade do problema. Existe cerca de 108 indústrias de cerâmicas artísticas (no entanto, informalmente, esse número pode ser bem maior) em Porto Ferreira-SP, que é uma cidade de porte médio-pequeno. Os contaminantes solubilizados e lixiviados dos rejeitos destas indústrias podem estar impactando desfavoravelmente os solos e corpos d'água circunvizinhos, como o Rio Mogi-Guaçu, os tributários deste, além do lençol freático, por causa da atual gestão incorreta destes resíduos sólidos industriais (RSI) gerados.

ABSTRACT

The main objective of this work is to perform the characterization of the solid wastes from some artistic ceramic industries of Porto Ferreira-SP. The so-called white ceramics are obtained with some specific type of clays and melting materials and burned in an oven 1200 – 1500 °C. The decoration process of the utensils is made with fired and inorganic pigments (hot ceramic) and with organic solvents, glitters and oil ink (cold ceramic). This study revealed that at the studied industries the water used at the washing process of paint brushers and other recipients or flasks is first decanted and then drained to the sewer system and/or directed poured to any water body adjacent to the industry site. The solid wastes are deposited in containers which are then transported to a garbage site of the municipality or disposed above ground in areas adjacent to the Mogi-Guaçu River. This study was based on the federal environmental legislation “Resolução CONAMA 006/88” and “Normas NBR 10.004 – 10.007”. The inventory of residues seeks to answer questions on the solid wastes such as “where and the flux they are generated” by an industrial process according to a mass balance of the productive process. This set of environmental regulation establishes the grounds for the waste classification through numerical values of limiting values for different chemical species that may be detected in the elutriate (solubilization test) (NBR 10.006/87) and leachate (lixiviation test) (NBR 10.005/87) extracts. These extracts were analyzed by ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) and AAS (atomic absorption spectrophotometry) for metals and metalloids and by GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry) for organic compounds. The results of this study show that some specific type of solid wastes has concentration of metals and/or organic compounds in the solubilization and/or lixiviation extracts that are in disagreement to the federal legislation. The severity of this problem and the real necessity to undertake the present study become apparent when it is considered the existence of 108 ceramic industries in Porto Ferreira-SP. The solubilized and leachable contaminants may be reaching ground waters as well as tributaries and the Mogi-Guaçu River itself which may be adversely impacting these aquatic ecosystems.

1 – INTRODUÇÃO

Resíduos sólidos industriais (RSI) são todos os resíduos no estado sólido ou semi-sólido, resultantes das atividades industriais, ficando incluídos nesta definição os lodos provenientes dos sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle da poluição, bem como determinados líquidos, cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam, para isso, soluções técnica e economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (ROCCA, 1993).

Porto Ferreira (SP), sendo uma cidade de médio-pequeno porte (mais de 52.000 habitantes), contabiliza, oficialmente, cerca de 108 indústrias de Cerâmicas Artísticas; o número real pode ser bem maior (economia informal).

Devido à maneira que os rejeitos dessas indústrias estão sendo dispostos presentemente, direta ou indiretamente os lixiviados/solubilizados destes resíduos devem estar migrando em direção ao Rio Mogi-Guaçu, que passa pela cidade em questão, sem tratamento algum para a retenção de metais e outras substâncias tóxicas.

A FIGURA 1.1 apresenta a Bacia Hidrográfica do Rio Mogi-Guaçu, indicando as cidades de Porto Ferreira – local de coleta dos resíduos das indústrias estudadas neste trabalho – e de Pirassununga – onde está situada a CETESB que cuida desta região. A cidade de São Carlos – em que se localiza a UFSCar, onde foi desenvolvida a maior parte deste trabalho – não pertence a esta bacia.

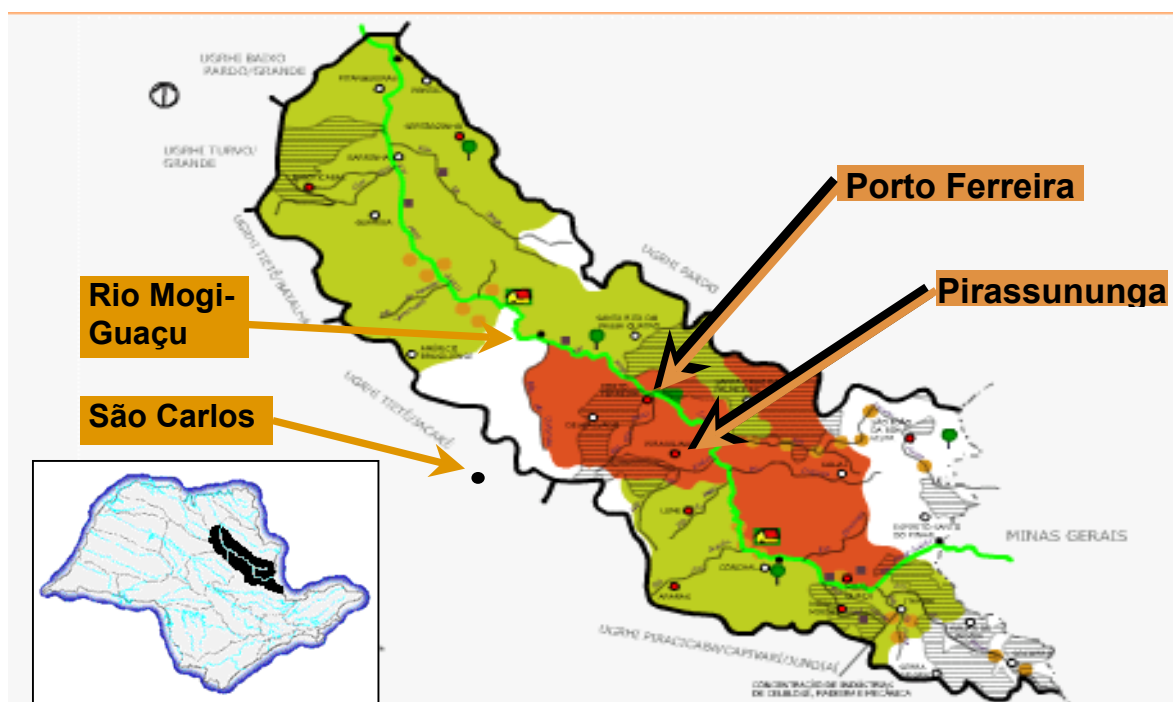


FIGURA 1.1 – Bacia Hidrográfica do Rio Mogi-Guaçu. O quadro menor mostra o estado de São Paulo com esta bacia em negrito. A linha verde exibe Rio Mogi Guaçu

Foi escolhido para esse trabalho um grupo de três Indústrias de Cerâmicas Artísticas da cidade de Porto Ferreira-SP, sendo que: duas destas possuem fabricações de cerâmicas a quente (neste trabalho, designadas como indústrias A e B, por questões de privacidade das indústrias, estabelecimento de confiança entre pesquisadora e pesquisado, e etc.), e uma possui fabricação de cerâmica a frio, prioritariamente (designada como indústria C).

As cerâmicas artísticas são as cerâmicas brancas, obtidas a partir de argilas escolhidas com baixo teor de ferro, as quais são aglutinadas mediante quantidades variáveis de fundentes e aquecidas em forno a temperaturas relativamente altas (1200 a 1500 °C). Na decoração das peças, as cerâmicas a quente utilizam fritas e pigmentos inorgânicos que contêm metais pesados, já as cerâmicas a frio utilizam solventes orgânicos, purpurinas e tintas a óleo.

Nestas indústrias estudadas, a água de lavagem, de todo material utilizado (pincéis, recipientes etc.), é decantada, sendo a parte líquida escoada para o esgoto e/ou diretamente em corpo d'água adjacente, enquanto o resíduo sólido é depositado em caçambas, que são enviadas para o lixão da Prefeitura ou dispostas em terrenos baldios, geralmente em áreas adjacentes ao Rio Mogi-Guaçu.

O transporte dos lodos provenientes do processo industrial aos corpos d'água, que presentemente acontece através da rede de esgotos da cidade, já provocou entupimentos (M. Mesquita, Sindicer/Porto Ferreira (S.P.), com. pess., 2002). Além deste problema, é também de grande relevância a questão das substâncias incorporadas a estas lamas, como metais pesados e alguns compostos orgânicos, provenientes da etapa de decoração destas indústrias.

Quando se consideram prováveis riscos à população e ao meio ambiente, devido às conseqüências das atuais disposições dos resíduos destas indústrias de cerâmicas artísticas, torna-se aparente a importância de ser implantado um programa de gestão de resíduos gerados para este tipo de indústria.

Um motivo proposto, para estas indústrias concordarem em deixar este trabalho de caracterização e classificação ser realizado com seus resíduos, foi o de poderem enquadrar-se aos requisitos de normas da NBR 10.000, sendo este um importante passo para a futura certificação das mesmas na ISO 14.000 (Sistema de Gestão Ambiental). Outro ponto levantado foi que, pelo conhecimento popular, as cerâmicas seriam inertes já que vem das argilas, portanto os resultados encontrados para seus resíduos não mostrariam que estas empresas estariam poluindo e/ou contaminando com os despejos destes, e conseqüentemente não seriam multadas pelos órgãos de fiscalização, neste caso pela CETESB de Pirassununga.

A pré-caracterização do resíduo, através do levantamento/estudo do processo produtivo, utilizando-se o inventário de resíduos, permite informações do

tipo: volume gerado aproximado, estado físico, constituintes principais, temperatura, etc., que auxiliarão também na elaboração do plano de amostragem (LORA, 2000).

A amostragem de resíduos é importante para obterem-se informações e dados sobre os RSI, visando sua classificação ou uma proposta de algum método para seu tratamento ou disposição. A norma NBR 10.007/87: “Amostragem de resíduos” da ABNT fixa as condições exigíveis para a amostragem, preservação e estocagem de amostras de resíduos sólidos. Qualquer planejamento de tratamento de despejos industriais baseia-se em informações obtidas por amostragem. Todas as decisões com relação ao projeto apóiam-se nesta fase (CAVALCANTI, 1979).

A caracterização dos resíduos sólidos industriais (RSI) é um dos passos essenciais para sua classificação, sua correta gestão e serve posteriormente como um importante passo para a certificação das indústrias em normas internacionais de gestão ambiental como as da ISO 14.000.

Assim, a classificação dos RSI é realizada com três objetivos básicos (LORA, 2000):

- a) caracterização: conhecer propriedades ou características dos resíduos que possam causar algum dano ao homem e ao meio ambiente;
- b) disposição: permitir a tomada de decisões técnicas e econômicas em todas as fases do tratamento dos resíduos sólidos;
- c) mobilização: da sociedade no controle dos resíduos cuja liberação para o meio ambiente seja problemática, de modo a permitir a tomada de decisões técnicas e econômicas em todas as fases do trato de resíduo, visando sua disposição.

Para classificar os resíduos segundo sua periculosidade, no Brasil, é utilizada a Norma NBR 10.004/87: “Resíduos sólidos”, da ABNT, que aponta:

- a) Classe I – perigosos: os resíduos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade (incluindo quando o extrato, obtido através da Norma NBR 10.005/87: “Lixiviação de resíduos” da ABNT, apresenta substâncias com concentrações superiores aos valores constantes na Listagem nº 7 da NBR 10.004) e patogenicidade podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento da mortalidade ou incidência de doenças, e que apresentam riscos ao meio ambiente, quando manejados ou dispostos de forma inadequada.
- b) Classe II – não inertes: os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I – Perigosos, ou na Classe III – Inertes. Poderão estar incluídos na Classe II os resíduos combustíveis, biodegradáveis e solúveis em água.
- c) Classe III – inertes: os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao ensaio da NBR 10.006/87: “Solubilização de resíduos”, não apresentarem quaisquer de seus constituintes solubilizados a concentrações

superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme a Listagem nº 8 da NBR 10.004, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

Os resíduos radioativos, de competência exclusiva da CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear), constituem outra classe de resíduos, que não é objetivo das normas da ABNT.

Segundo LORA (2000), para o controle ambiental de RSI, há diversas dificuldades em torno da definição de medidas reguladoras. A ênfase para a contaminação das águas e do ar é focalizada no estabelecimento de padrões para garantir a qualidade de um certo ambiente ou controlar o nível de emissão de contaminantes individuais. Enquanto para o controle dos resíduos sólidos, a maior preocupação tem sido normalmente para o estabelecimento de critérios e diretrizes para o seu manuseio e disposição.

A legislação em muitos países invoca o “princípio da responsabilidade do gerador”, desde sua geração até sua disposição final. A filosofia atual para a questão dos RSI é a de que “é mais fácil prevenir sua geração do que tratar sua poluição”. Por isso, é crescente a preferência por tecnologias que contemplem a eliminação e/ou minimização da geração de resíduos na fonte, bem como o tratamento dos resíduos inevitavelmente gerados – secagem, encapsulamento, incineração, *landfarming*, etc. Essas tecnologias possibilitam a redução do resíduo a ser disposto ou a diminuição da sua toxicidade e sua reciclagem, em lugar de sua disposição no solo pura e simples, mesmo em aterros construídos com a tal finalidade (LORA, 2000).

Para se efetivar a gestão de RSI, as informações imprescindíveis são o conhecimento dos princípios básicos para sua implantação, sua aplicabilidade, o investimento necessário e a extensão dos benefícios alcançados. Então, aplica-se a metodologia escolhida para o gerenciamento dos resíduos, de acordo com uma série de etapas de decisão: prevenção da geração de resíduos; minimização da quantidade ou volume de resíduos gerados; segregação e concentração dos resíduos gerados (garantindo a homogeneidade e a qualidade do resíduo, para permitir soluções técnicas de disposição mais adequadas e econômicas); reciclagem direta do resíduo; reciclagem indireta do resíduo; tratamento adequado (físicos, químicos e/ou biológicos – incineração, neutralização, encapsulamento, etc.), para reduzir o volume e o grau de periculosidade deste; e gerenciamento dos resíduos remanescentes.

Os instrumentos disponíveis para a gestão de RS escolhida são: técnicas de minimização, inventários, amostragem; normas; e legislação. As técnicas de minimização de resíduos são: (1) gerenciamento de materiais em estoque; (2) modificação no processo de produção; (3) redução de volume; e (4) recuperação. Outras técnicas utilizadas para a gestão dos resíduos são referentes às ações de: manuseio; segregação; acondicionamento; armazenamento; e transporte.

Define-se por tratamento de resíduos sólidos qualquer processo que altere as características, composição ou propriedades do resíduo, de maneira a tornar menos impactante sua disposição no solo ou simplesmente sua destruição. Os métodos de tratamento de resíduos podem envolver uma ou mais das seguintes formas de processamento: convertendo os constituintes agressivos em formas menos perigosas ou insolúveis; destruindo quimicamente os produtos indesejáveis; separando da massa de resíduos os constituintes perigosos, com a conseqüente redução do volume a ser disposto; alterando a estrutura química de determinados produtos, tornando mais fácil sua assimilação pelo meio ambiente.

As três técnicas de tratamento de resíduos gerados – a incineração, a redução da toxicidade e a disposição no solo – são complementares entre si. Os processos de redução da toxicidade – precipitação, neutralização e oxidação, dentre outros – são mais usados para resíduos líquidos minerais. Esses procedimentos reduzem a toxicidade dos resíduos, mas podem levar à produção de grandes quantidades de lamas nas estações de tratamento de efluentes, as quais também podem ser classificadas como resíduo perigoso.

Um dos processos de tratamento, envolvendo reações químicas e operações físicas, é a solidificação, que consiste na estabilização (ou fixação) dos resíduos perigosos a fim de transformá-los em materiais menos poluentes, através da adição de aglomerantes e produtos químicos. A solidificação de lamas tóxicas tem por objetivo alterar-lhes o estado físico, simplificando o manuseio, o transporte, o acondicionamento, a disposição final dos resíduos, e principalmente fixar os contaminantes perigosos neles presentes. Com isso, busca-se eliminar ou restringir a capacidade de solubilização desses contaminantes, reduzindo a toxicidade do resíduo e tornando-o inócuo ou menos deletério ao meio ambiente. Existem inúmeras técnicas de solidificação de resíduos perigosos, quase todas patenteadas. As principais são: solidificação com cimento; solidificação com outros materiais pozolânicos; solidificação com materiais termoplásticos; solidificação com polímeros orgânicos; auto-solidificação de resíduos; vitrificação ou incorporação em materiais cerâmicos. A mais utilizada é a solidificação com cimento, sendo que os resíduos solidificados com qualquer aglomerante, se descartados, devem ser dispostos em aterros industriais (LORA, 2000).

Uma outra forma de tratamento físico é o encapsulamento, que consiste no envolvimento de resíduos por jaquetas ou camisas de materiais inertes.

A seleção do processo de tratamento mais adequado do resíduo requer o conhecimento detalhado de seus constituintes e suas características a ser tratado (por isso é necessária a realização da caracterização deste resíduo), da quantidade a ser manuseada, da localização e das características ambientais da área onde o resíduo será disposto. Isto porque devem ser tomados cuidados durante

os processos de estabilização evitando a mistura de materiais que possam reagir entre si de forma indesejada, o mesmo se aplicando aos materiais ou reagentes utilizados no tratamento. A mistura indevida de resíduos pode provocar a geração de calor, a liberação de materiais tóxicos ou gases inflamáveis e fogo ou explosão. Alguns reagentes solidificantes podem não endurecer nunca se os resíduos contiverem materiais inibidores; as reações poliméricas podem ser retardadas pelos compostos orgânicos ou concentrações elevadas de certos metais; ou os polímeros orgânicos podem ser atacados por solventes, oxidantes fortes ou ácidos fortes.

No Brasil, é adotada a forma de disposição final de resíduos em aterros, sendo a alternativa de destinação e de tecnologia mais conhecida, constituindo-se, muitas vezes, na alternativa economicamente mais viável. Porém, sua construção deve obedecer a critérios de engenharia, de acordo com normas operacionais específicas, confinando os resíduos sólidos na menor área possível, sem causar danos ou riscos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais (LORA, 2000). A Norma (NBR) 10.157, da ABNT: “Aterros de Resíduos Perigosos – critérios para projeto, construção e operação” assegura que os aterros sejam construídos de forma adequada, estabelecendo exigências relativas à localização, segregação e análise dos resíduos, monitoramento, inspeção, fechamento da instalação e treinamento de pessoal.

Para a realização correta da disposição de resíduos em aterros industriais (contendo impermeabilização com camadas de argila, areia e mantas sintéticas), são essenciais as etapas sucessivas de: (1) identificação e classificação dos resíduos (realizada através da caracterização dos resíduos para se evitar que resíduos incompatíveis sejam dispostos numa mesma área do aterro); (2) seleção de local favorável à disposição; (3) escolha do tipo de aterro a ser utilizado; (4) execução do projeto técnico de maneira criteriosa avaliando-se riscos de acidentes; (5) operação correta do aterro, que inclua sistema de registro dos materiais que chegam ao aterro, mapeamento dos resíduos dispostos e dos locais de disposição e, monitoração do percolado nas águas superficiais e no lençol freático (com drenagem e coleta do lixiviado, que é enviado à estação de tratamento de efluentes industriais); (6) plano de fechamento, visando futuras ocupações da área, monitorando-se as águas e percolado em períodos prolongados, após seu fechamento.

Segundo LORA (2000), conforme o tipo, natureza, quantidade e grau de periculosidade, os resíduos sólidos industriais poderão ser dispostos:

- a) Aterros Industriais Classe I: projetados, instalados e operados especialmente para receber resíduos industriais classificados como perigosos (Classe I);
- b) Aterros Industriais Classe II: projetados, instalados e operados especialmente para receber resíduos industriais não inertes (Classe II) e inertes (Classe III).

2– OBJETIVOS

Objetivo 1: Proceder a levantamento e estudo do processo produtivo de um grupo de Indústrias Cerâmicas Artísticas (cerâmica branca) de Porto Ferreira-SP, para obterem-se as seguintes informações:

- a) dados gerais do processo;
- b) matérias-primas e produtos envolvidos;
- c) fluxograma do processo industrial;
- d) resíduos gerados (estimativa da quantidade de resíduos gerados; determinação da composição dos resíduos gerados); e
- e) identificação e quantificação das substâncias que conferem riscos de contaminação ambiental.

Objetivo 2: Caracterizar os resíduos sólidos industriais (RSI) utilizando as técnicas de lixiviação, solubilização e amostragem especificadas nas Normas NBR 10.005, 10.006 e 10.007, respectivamente, da ABNT.

Objetivo 3: Classificar esses resíduos em estudo segundo as Normas NBR 10.004, da ABNT.

3 – METODOLOGIAS

3.1 – Levantamento e estudo do processo produtivo

Para o levantamento e estudo do processo produtivo, foi utilizado o inventário de resíduos baseado na Resolução CONAMA nº 006/88 e nas Normas NBR 10.004 a 10.007. A preparação deste inventário respondeu às questões sobre quais resíduos, onde e em que fluxo estão sendo gerados, sendo que a metodologia segue o balanço de massa do processo produtivo segundo o esquema apresentado na FIGURA 3.1, além de serem levados em consideração o exame dos registros já existentes sobre produtos fabricados e resíduos gerados, os métodos e operações da unidade industrial, e entrevistas com os operadores de equipamentos e supervisores de área.

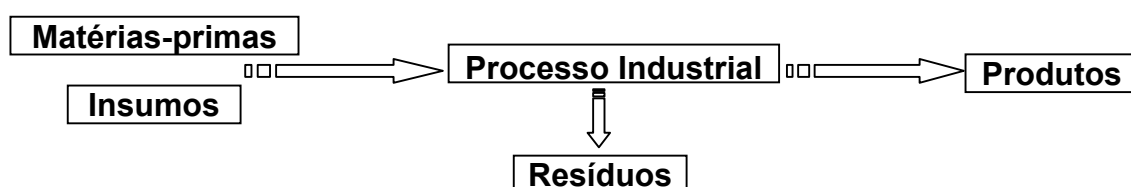


FIGURA 3.1 – Balanço de massa do processo produtivo industrial.

Outros dados para o inventário são quantificação e classificação dos RSI; determinação da composição dos RSI (caracterização); identificação dos resíduos sujeitos a regulamentações (classificação), inclusive os gerados nas plantas de tratamento e efluentes líquidos e atmosféricos; quantificação dos resíduos não identificados; efeito das variáveis do processo sobre a composição do resíduo, para o identificado e o não identificado; práticas da coleta, transporte, reciclagem, tratamento e disposição final dos resíduos.

Com as primeiras visitas às indústrias, obtiveram-se as seguintes informações do objetivo proposto: dados gerais do processo; identificação de matérias-primas e de produtos gerados; fluxograma do processo industrial; resíduos gerados (estimativa da quantidade de resíduos gerados; determinação da composição dos resíduos gerados); identificação e quantificação das substâncias que conferem riscos de contaminação ambiental.

Quanto à receptividade, a priori os proprietários das indústrias escolhidas ficaram receosos por eventuais irregularidades a serem encontradas, podendo prejudicá-las. Por esta razão, foram pensados dois mecanismos para convencê-los a deixar suas empresas participarem deste estudo sobre os resíduos destas. Uma proposta foi que esta seria uma etapa importante para, futuramente, requererem a ISO 14.000. Outra razão observada foi que estes resíduos, provavelmente, não seriam poluentes, sendo as cerâmicas provenientes de argilas.

3.2 – Amostragem (NBR 10.007/87)

A norma NBR 10.007/87 fixa as condições exigíveis para a amostragem, preservação e estocagem de amostras de resíduos sólidos.

São adotados os conceitos de amostra representativa, amostra simples, amostra composta, amostra homogênea e quarteamento.

Dentre as informações desta norma, as contempladas para este trabalho foram: concentração média de um lodo, em tanques rasos, lagos secos ou solos contaminados; amostragem de leitos de secagem; amostragem em montes ou pilhas de resíduos; amostragem em tanques de estocagem; tipos de equipamentos de proteção individual a serem utilizados durante a coleta; e método de preservação para as amostras de resíduos no estado sólido ou pastoso, sendo unicamente o de refrigeração a 4°C.

3.2.1 – Materiais

Pá de plástico

Jarra de plástico

Concha de plástico

Garrafas PET

Sacos plásticos

3.2.2 – Métodos

a) Indústria A

Na Indústria A (FIGURA 3.2), há um galpão atrás da fábrica onde é realizado o preparo do esmalte. Os resíduos deste procedimento são decantados e amontoados numa canaleta, apenas cavada no chão de terra do lado de fora da fábrica, sofrendo as intempéries. Neste amontoado, utilizou-se uma pá plástica para coletar 9 amostras compostas de resíduo sólido, uma a cada mês, que foram transportadas e armazenadas em sacos plásticos, até serem feitos os testes de lixiviação e solubilização na UFSCar.

Na realização da primeira coleta, também foi amostrado um local a 5 metros de distância deste amontoado, onde havia sido formada uma poça de água colorida, sendo que este líquido escorre pelo declive do terreno. Esta amostra, praticamente líquida, foi transportada e ficou congelada em garrafa PET até o momento do preparo desta e a realização de testes de lixiviação e solubilização.

Dentro da fábrica, realizou-se 8 amostragens, uma por mês, com garrafas PET, na canaleta que sai da pia 1 – de lavagem de utensílios de preparo da massa cerâmica. Deste local, é proveniente um resíduo com aspecto de lodo. Na

canaleta da Pia 2 – lavagem de utensílios utilizados na decoração com esmaltes, foram coletadas, em garrafas PET, 8 amostras praticamente líquidas, constituídas de materiais coloridos em suspensão fina. As canaletas que saem destas pias levam os resíduos para um tanque exterior à fábrica, onde foram feitas 3 coletas, sendo que em duas delas as amostras apresentaram-se praticamente líquidas. Os efluentes deste tanque são lançados diretamente para o rio que passa ao lado desta fábrica, chamado de rio Doze. As amostras coletadas destas pias ficaram congeladas até a realização dos testes de lixiviação e solubilização.

Os estampos de gesso descartados, após um número de vezes utilizados como moldes para a peça cerâmica, são empilhados atrás da fábrica. Nesta pilha, utilizando-se uma pá plástica, coletou-se uma amostra que foi transportada e armazenada em saco plástico.

As peças cerâmicas quebradas, durante sua fabricação, são dispostas sobre o chão de terra, no pátio em frente desta indústria, formando uma espécie de calçamento. Foram coletadas e armazenadas em sacos plásticos, separadamente, dos locais em que foram quebrados (portanto sem haver contaminação de um tipo pelo o outro) amostras de peças quebradas de chacote, de chacote com esmalte e de vidrados.

Das matérias-primas, coletou-se uma amostra de cada tipo das 5 diferentes argilas e 9 amostras das 30 variações de cores de esmaltes utilizadas por esta indústria. As argilas foram coletadas, das montanhas de argilas atrás da fábrica, com pá de plástico e armazenadas em sacos plásticos. Os esmaltes foram coletados, do galpão de preparo dos esmaltes, com jarra plástica e transportados e congelados também em sacos plásticos.

b) Indústria B

Na Indústria B (FIGURA 3.3), há uma canaleta única atravessando-a, que recebe rejeitos de cada etapa pela qual passa. Foram realizadas nesta canaleta 8 amostragens compostas, uma a cada mês durante 8 meses. Cada amostra composta foi obtida pela mistura de amostras coletadas de três pontos variados, nesta canaleta, utilizando-se uma jarra plástica.

Também nesta canaleta, foram coletadas amostras de locais logo abaixo das pias 1 e 2, separadamente. Na pia 2, são lavados utensílios da pintura à mão, e a pia 1 é utilizada para lavagem tanto de utensílios do preparo da massa cerâmica quanto da esmaltação.

Os transportes destes resíduos, de aspecto de lodo, até o laboratório na UFSCar, foram feitos em garrafas PET. Nestes recipientes, os resíduos foram congelados para posteriores tratamentos das amostras e testes de lixiviação e solubilização.

Como as indústrias B e A possuem o mesmo tipo de fabricação a quente, não foram coletadas amostras de peças quebradas e de esmaltes. Entretanto, foi coletada 1 amostra de argila pronta, pois na indústria B não é mais realizada o preparo desta. Também foi coletada 1 amostra de fritas nesta indústria, deixando de ser coletada na indústria A, pois ambas utilizam este mesmo tipo de matéria-prima.

c) Indústria C

Na indústria C (FIGURA 3.4), os resíduos da aerografia ficam, aproximadamente durante uma semana, num tanque para serem decantados, Pia 2. As 6 amostragens neste ponto foram realizadas com uma concha plástica para se recolher o resíduo sólido, de aspecto arenoso por ser composto de muita purpurina, que fica por baixo do resíduo líquido, de cheiro forte por ser composto de mistura de solventes (*thinner* e verniz). Esta amostra sólida, que vem com um pouco de líquido, foi disposta em saco plástico para o transporte e armazenagem em congelador até a realização dos testes de lixiviação e solubilização.

Para os resíduos da pintura a óleo, dispostos em outro tanque de decantação, Pia 1, realizaram-se 4 amostragens com o mesmo procedimento de coleta de amostra descrito acima para os resíduos da etapa de aerografia.

Na canaleta que sai da pia de lavagem de utensílios do preparo da massa cerâmica e da fabricação dos estampos de gesso, realizaram-se 6 amostragens, para determinar se haveria prováveis contaminantes provenientes da pia do laboratório (onde são preparados os materiais utilizados na aerografia), pois não se tem certeza se esta desemboca na referida canaleta.

Foram coletadas amostras de peças quebradas de chacote, de chacote com esmalte, de vidrados e de decoração a frio.

Não foram coletadas amostras de argila e esmalte, pois devem ter mesmos resultados da indústria A, e de fritas, pois deve ter o mesmo resultado da indústria B.

Das matérias-primas características desta indústria de fabricação a frio, foi coletada uma amostra composta de purpurinas, juntando-se uma amostra simples de cada cor utilizada para esta decoração a frio. Esta amostra composta foi armazenada em saco plástico.

Também foi realizada uma coleta especial dos líquidos em cada uma das Pias 1 e 2, utilizando-se uma concha plástica e armazenando-os separadamente em frascos âmbar, com o cuidado de não deixar ar no gargalo no momento da vedação, para os compostos orgânicos não sofrerem degradação pela ação de luminosidade ou ar.

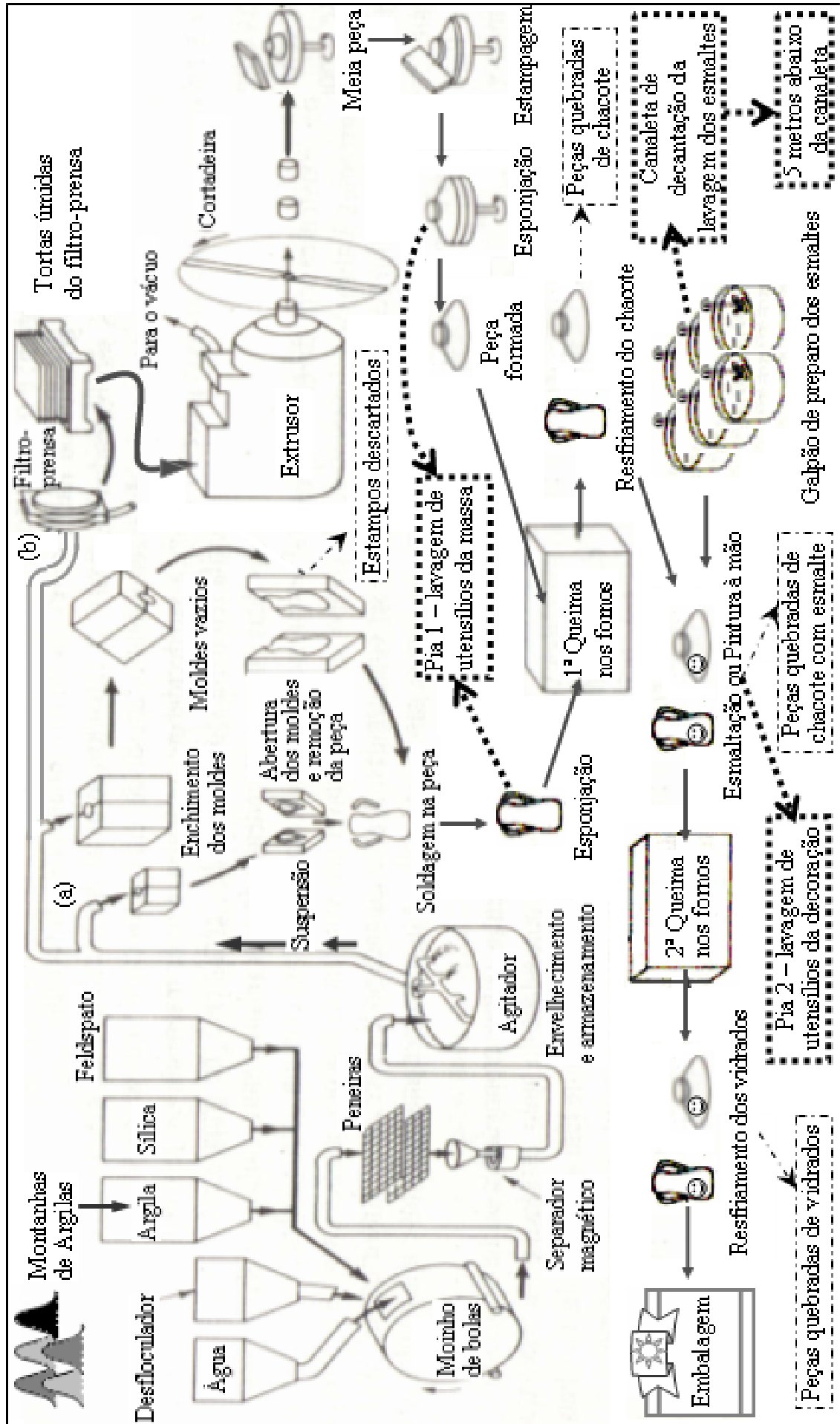


FIGURA 3.2 – Esquema da fabricação de cerâmica por estampagem em gesso (a) e por filtro-prensa (b) da indústria A (modificado de Shreve, 1980).

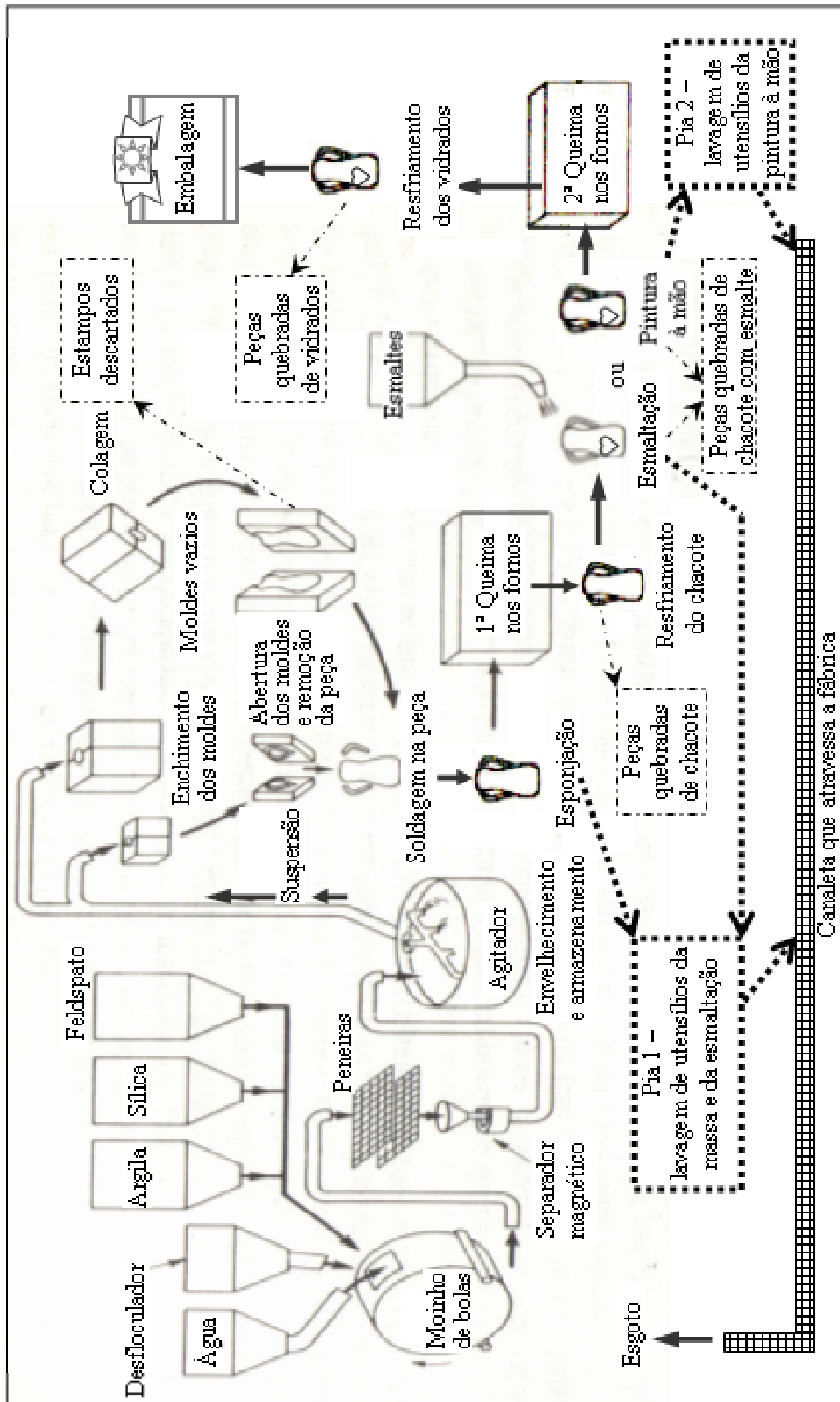


FIGURA 3.3 – Esquema da fabricação de cerâmica por estampagem em gesso da indústria B (modificado de Shreve, 1980).

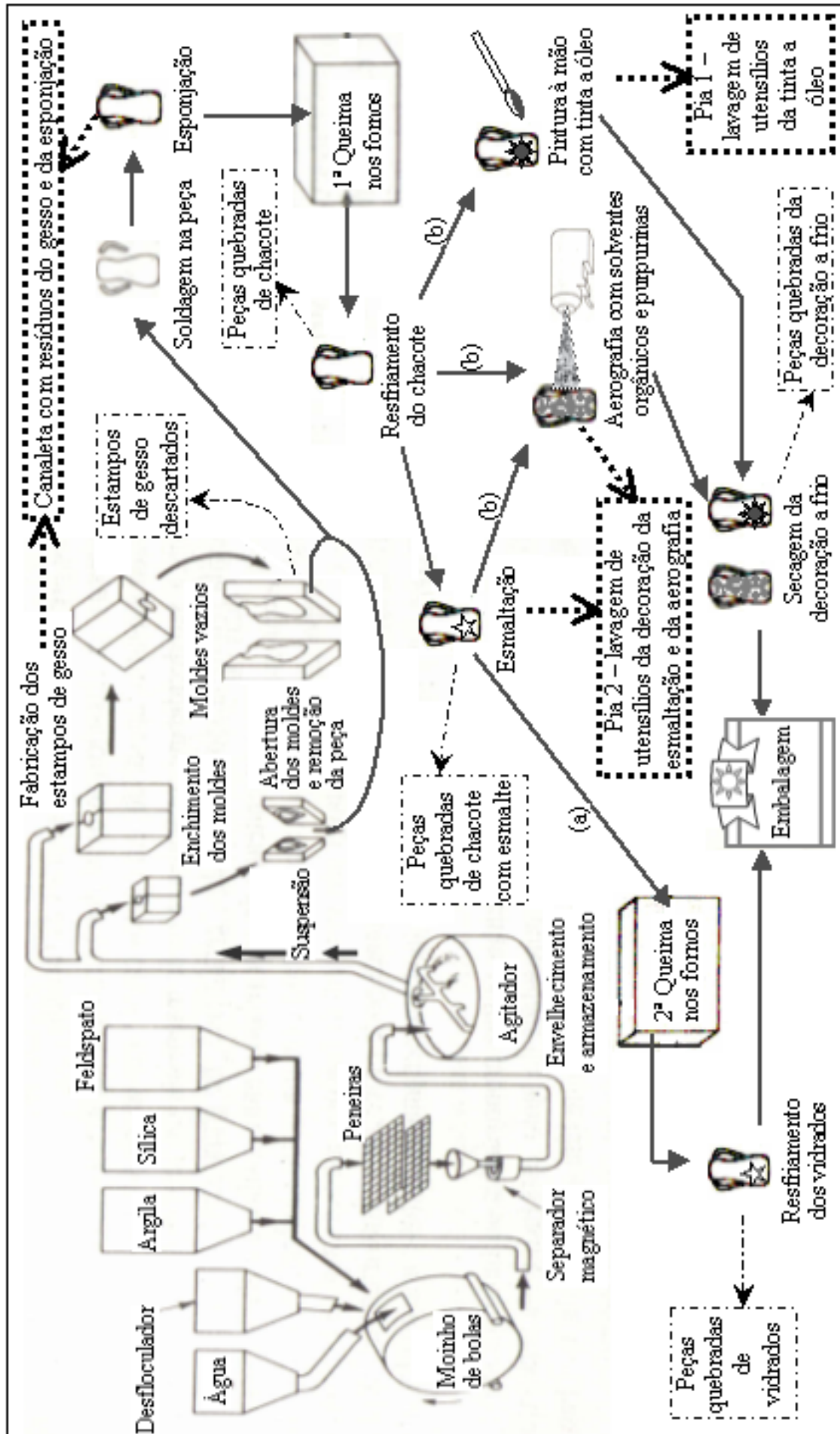


FIGURA 3.4 – Esquema da fabricação de cerâmica a quente (a) e a frio (b) por estampagem em gesso da indústria C (modificado de Shreve, 1980).

3.3 – Lixiviação (NBR 10.005/87)

O pH do líquido lixiviado de um aterro sanitário novo (com menos de 2 anos e previsão de capacidade para uso de 10 anos) varia entre 5 e 8, tendo um valor típico de 6 (HENRY e HEINKE, 1996). Assim, para simular esta condição de acidez, o teste de Lixiviação da Norma NBR 10.005/87 considera a manutenção do pH em 5. Para isto, utiliza o ácido acético controlando o pH nesse valor, pois este ácido é o principal componente (mais simples) formado nos aterros sendo uma das últimas formas de degradação da matéria orgânica pelas bactérias.

Com informações de órgãos de análises ambientais, descobriu-se que não é usual, ou não se acha necessário, o emprego do “martelo de compactação”, descrito nesta norma. Portanto, os experimentos seguiram-se sem o uso deste.

Esta norma adotada definições de: diluição, que diminui a concentração de uma substância mediante adição de um solvente adequado; e lixiviação, que separa certas substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de lavagem ou percolação.

3.3.1 – Materiais e Reagentes

Béquero (2L)

Agitador magnético

Kitassato (2L)

Funil de Büchner (15 cm)

Bomba de vácuo

Papel de filtro (0,45 µm)

Água deionizada

Ácido acético P.A.

Ácido nítrico 65% (Carlo Erba, RPE para análises)

Medidor eletrométrico de pH com subdivisões de 0,1 unidade da escala de leitura

Balança com precisão de $\pm 0,01$ g.

3.3.2 – Método

As extrações dos lixiviados foram realizadas, pela bolsista deste trabalho, no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da UFSCar. Os extratos filtrados foram preservados adicionando-se ácido nítrico para ser obtido um pH próximo de 2. Em seguida, estes extratos foram refrigerados a 4 °C para posterior análises para determinações de concentrações de metais.

Um esquema do procedimento adotado por esta norma está representado pelo fluxograma da FIGURA 3.6.

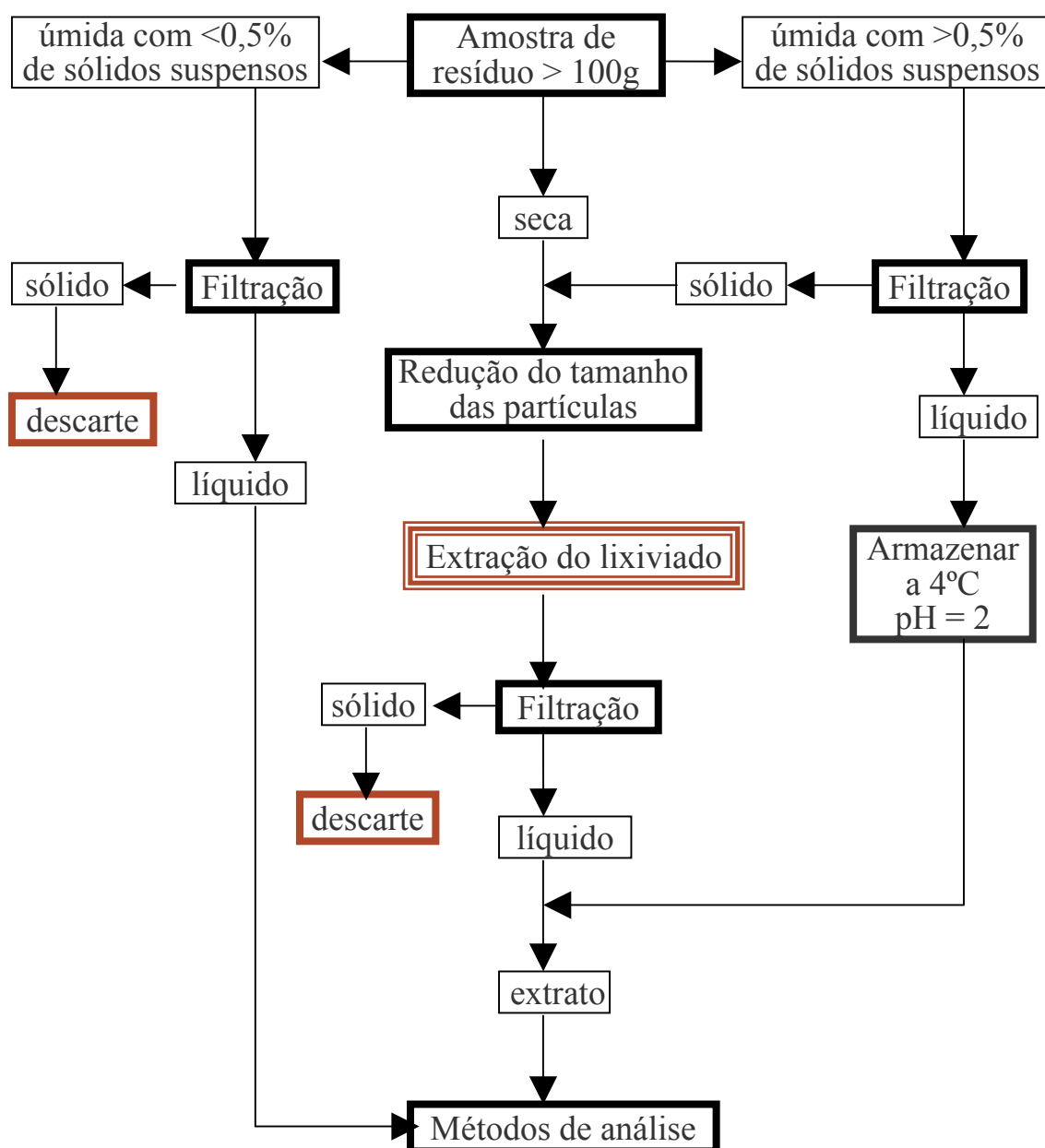


FIGURA 3.6 – Fluxograma da técnica de lixiviação.

A extração do lixiviado, indicada na FIGURA 3.6, foi conseguida através de agitação do sólido com água deionizada (quantia calculada por fórmula indicada nesta norma), ajustando-se o pH para $5 \pm 0,2$, com ácido acético, a cada 15 minutos, depois a cada 30 minutos e por fim a cada 1 hora, sendo que em cada uma destas etapas de tempo, se o pH obteve variação em igual ou mais de 0,5 unidades, esta teve que ser repetida. A quantia máxima de ácido utilizada na operação está indicada por fórmulas nesta norma. Após a correção inicial do pH, a mistura foi agitada por um período de 24 h. No término deste tempo, se o pH variou em igual ou mais de 0,5 unidades, a agitação teve que ser estendida até 28 h, sendo que, nestas 4 horas adicionais, também houve necessidade de ajustes de pH a cada 1 hora.

3.4 – Solubilização (NBR 10.006/87)

3.4.1 – Materiais e Reagentes

Béquero (2L)

Kitassato (2L)

Funil de Büchner (15 cm)

Bomba de vácuo

Papel de filtro (0,45 μm)

Água deionizada

Ácido nítrico 65% (Carlo Erba, RPE para análises)

Medidor eletrométrico de pH com subdivisões de 0,1 unidade da escala de leitura

Balança com precisão de $\pm 0,01$ g.

3.4.2 – Método

O procedimento aplicado pela norma NBR 10.006/87 está indicado pela FIGURA 3.5. As extrações dos solubilizados foram realizadas, pela bolsista deste trabalho, no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da UFSCar. A preservação dos extratos filtrados foi realizada adicionando-se ácido nítrico para ser obtido um pH próximo de 2, sendo este extrato refrigerado a 4 °C.

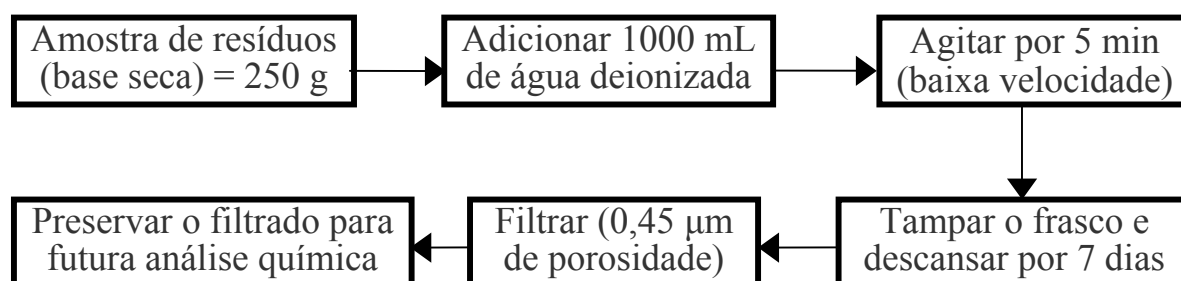


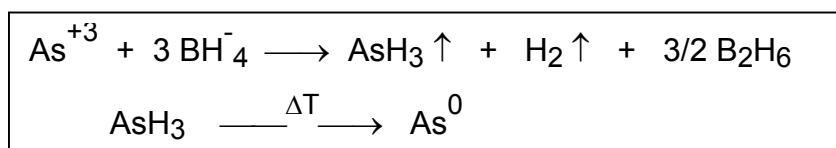
FIGURA 3.5 – Fluxograma da técnica de solubilização.

3.5 – Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama (AAS)

O princípio da técnica de espectrofotometria de absorção atômica com chama (AAS, do inglês: 'Atomic Absorption Spectrofotometry') é que a amostra na forma de solução é aspirada por um nebulizador e em seguida atomizada em chama adequada. A energia radiante emitida por uma lâmpada de cátodo oco (no monocromador), feita do elemento a ser analisado, é parcialmente absorvida pelos átomos na chama. A intensidade de absorção registrada é proporcional à concentração do elemento na amostra. A função do monocromador é isolar as

radiações indesejáveis no comprimento de onda em que o elemento absorve. Quando a composição da amostra é similar a dos padrões, como ao se analisar águas naturais, é possível uma comparação direta. Constrói-se uma curva de calibração e determina-se a concentração da amostra a partir da mesma.

Todos os elementos capazes de formar hidretos metálicos voláteis também podem ser analisados, tais como As, Sb, Te, Bi, Sn etc. O redutor mais utilizado é borohidreto de sódio. É necessário empregar uma chama ar-acetileno, para quebrar as moléculas de hidretos formadas e fornecer átomos dos elementos (ARINE, 1985). Segue-se as reações de redução do arsênio:



As análises através de AAS-chama, neste trabalho de pesquisa, para as determinações das concentrações de Cd, Co, Cu, Pb e As (As por geração de hidretos) nos extratos lixiviados e solubilizados das amostras, e o treinamento da bolsista neste instrumento, foram realizadas no CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear), em Poços de Caldas (MG), sob supervisão do Dr. Marcos R. L. Nascimento.

3.6 – Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

A Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) é uma das principais técnicas para a análise elementar. Nesta técnica, o vapor de aerossol da amostra é transportado para o plasma, onde é dissolvido; a atomização ocorre com o plasma; os átomos excitam-se aos estados atômicos e iônicos; um rico espectro é produzido por causa da presença de ambas as linhas atômicas e iônicas; por causa de suas diferentes energias de excitação, diferentes linhas de emissão terão intensidades máximas em diferentes posições verticais no plasma. Quando calibrada de acordo com os padrões, a técnica fornece uma análise quantitativa da amostra original. Os instrumentos do ICP compreendem vários espectrômetros, nebulizadores (há alguns modelos dependendo do tipo de amostra a ser analisada), câmaras do pulverizador, tocha do ICP, e geradores óticos de RF (radiofrequência) (PAYLING, 2003).

As análises dos extratos lixiviados e solubilizados das amostras para as determinações das concentrações de Al, Cr, V e Zn, utilizando-se o ICP-AES, neste trabalho de pesquisa, e o treinamento da bolsista neste instrumento, foram

realizadas no CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear), em Poços de Caldas (MG), com supervisão do Dr. Marcos R. L. Nascimento.

3.7 – Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os métodos implementados para determinação das concentrações dos metais/metaloídes, tanto nas análises no AAS como no ICP-AES, foram calculados (Dr. Marcos R. L. Nascimento, CENEN/Poços de Caldas (M.G.), com. pess., 2003) através das equações:

LD = $3 \times S_{\text{branco}} / b$	Onde:
LQ = $10 \times S_{\text{branco}} / b$	S branco = desvio padrão de dez leituras do branco
	b = coeficiente angular da reta (obtido na curva analítica)

3.8 – Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)

A técnica de análise de GC-MS utiliza um equipamento de cromatografia gasosa que apresenta uma interface direta com um espectrômetro de massa de varredura rápida. A vazão em colunas capilares é geralmente baixa o suficiente para que a saída da coluna possa ser ligada diretamente à câmara de ionização do espectrômetro de massa. A cromatografia gasosa/espectrometria de massas, GC/MS, tornou-se uma das ferramentas mais poderosas disponíveis para os químicos para a análise de misturas orgânicas ou bioquímicas complexas. Nesta aplicação, espectros dos compostos são coletados à medida que eles saem de uma coluna cromatográfica. Esses espectros são, então, armazenados em um computador para processamento posterior. Um grande problema que teve que ser superado no desenvolvimento desse tipo de método hifenizado é que a amostra na coluna cromatográfica está altamente diluída pelo gás que a arrasta pela coluna. Assim, foram desenvolvidos métodos para remover o eluente antes de se introduzir a amostra no espectrômetro de massa (SKOOG, 2002)

As determinações das concentrações de benzeno, tolueno e xileno, através de GC-MS, para este trabalho de pesquisa, nos extratos lixiviados e solubilizados das amostras, foram realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas PURIQUIMA, em São Paulo (SP), sob forma de serviços pagos.

TABELA 4.1 – Matérias-primas básicas para cerâmicas

	Caulinita	Feldspato	Areia ou sílica
Fórmula	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O} \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	SiO_2
Plasticidade	Plástica	Não plástica	Não plástica
Fusibilidade	Refratário*	Aglomerante facilmente fusível	Refratário*
Ponto de fusão	3.245°F, 1.785°C	2.100°F, 1.150°C	3.110°F, 1.710°C
Retração na queima	Retração grande	Funde	Não há retração

*Infusível na temperatura mais elevada da queima do carvão (1.400°C).

4.1.1.4 – Fritas

Segundo LÓPEZ et al. (2001), as fritas são definidas como compostos vítreos, insolúveis em água, que são obtidas por fusão e posterior esfriamento rápido de misturas controladas de matérias-primas. O processo de fritado será aquele que implique na insolubilização dos compostos solúveis em água através de um tratamento térmico, geralmente a altas temperaturas (entre 1300 °C e 1500 °C), com o resultante da fusão das matérias-primas, assim formando um vidro.

As principais matérias-primas utilizadas na produção das fritas, de acordo com LÓPEZ et al. (2001), estão inseridas na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 – Matérias-primas principais da produção das fritas.

TIPO DE FRITA	MATÉRIAS-PRIMAS	~ % DE CARGA
Fritas cerâmicas/vidros	Compostos de zircônio	7,7
	Feldspato	26,8
	Quartzo	25,9
	Ácido bórico	6,8
	Óxido de zinco	8,4
	Dolomita	8,4
	Carbonato e cálcio	13,4
	Nitrato de potássio	2,6
Fritas de esmaltes	Bórax	19,1
	Quartzo	42
	Nitrato de sódio	7,8
	Fluorsilicato de sódio	1,2
	Fluorsilicato de potássio	7,8
	Fosfato de sódio	7,2
	Óxido de titânio	18,9
Fritas de baixo ponto de fusão	Chumbo vermelho Pb_3O_4	50
	Quartzo	19,8
	Óxido de zinco	15,1
	Óxido bórico	15,1

Raras vezes e somente em níveis baixos, algum processo de fritado utiliza matérias-primas com chumbo ou outros materiais pesados.

4.1.1.5 – Esmaltes

Os esmaltes cerâmicos são capas delgadas contínuas, fundamentalmente vítreas, preparadas a partir de misturas que fundem sobre superfícies cerâmicas e sobre metais. Sua natureza físico-química é a de vidrados duros, insolúveis e impermeáveis a líquidos e gases.

É oportuno indicar a diferença entre um esmalte (ou vidrado) e um vidro. No primeiro caso, o vidrado cerâmico aplica-se sempre como um recobridor de um suporte cerâmico, já um vidro, geralmente, não requer tipo algum de suporte a que se tenha que recobrir (LÓPEZ et al., 2001).

Os esmaltes utilizados na fabricação industrial de pavimentos e revestimentos cerâmicos possuem uma parte fritada em maior ou menor proporção em sua composição. Esta proporção no esmalte depende do tipo de produto e do tipo de cozimento. Em linhas gerais, pode-se dizer que a parte fritada de um esmalte diminui com a elevação da temperatura de cozimento, já que diminui a proporção de fundentes necessários, segundo LÓPEZ et al. (2001), como mostra a TABELA 4.3.

TABELA 4.3 – Relação entre a proporção da parte fritada no esmalte e a temperatura necessária para o cozimento.

Temperatura (°C)	Parte fritada (%)
900	50-90
1050	40-60
1120	20-40
1200	0-30

Tem que se levar em conta que estas proporções devem ser tomadas com cautela, devido à existência de exceções, como no caso das composições para monoporosa, nas quais a parte fritada chega a uns 90 % e utilizam-se temperaturas entre 1080 e 1120 °C.

Um esquema da fabricação do esmalte é dado na FIGURA 4.1.

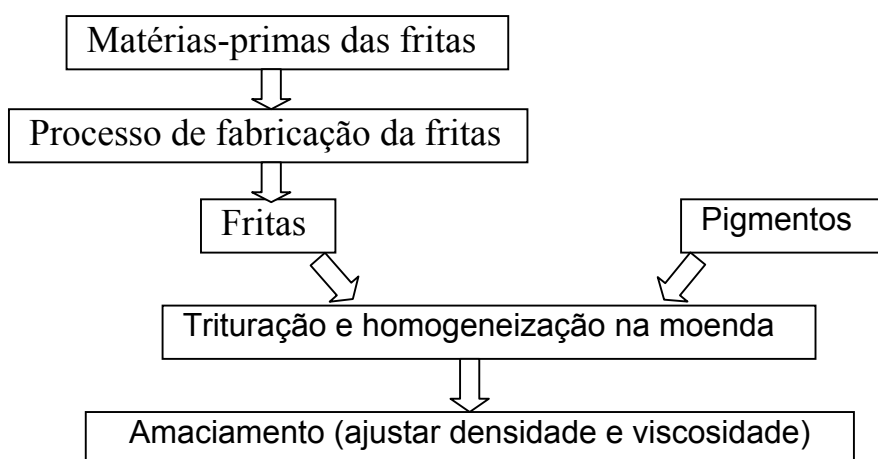


FIGURA 4.1: Esquema da fabricação de esmalte.

Apesar da introdução de matérias-primas fritadas no esmalte aumentar o custo deste, sendo adicionado o custo da fabricação do fritado, há uma série de razões importantes para isto, como as muitas reações de fusão que já ocorrem durante a primeira fusão da frita. A frita tem um intervalo de fusão conhecido e definido, dando a possibilidade de estimar o valor do coeficiente de dilatação térmica do esmalte. Da mesma forma, todos os componentes do esmalte estão em formas vítreas dificilmente solúveis, com a conseqüente diminuição da periculosidade de certos compostos tóxicos, como o PbO (óxido de chumbo (II)), e também atribuindo uma maior uniformidade desses componentes no esmalte (LÓPEZ et al., 2001).

4.1.1.6 – Pigmentos

De uma forma geral, pode-se dizer que para colorir um vidrado há dois mecanismos fundamentais, segundo LÓPEZ et al. (2001):

- Desenvolvimento da cor na mesma rede do silicato, podendo ou não ser parte integrante da rede fundamental do silicato. Este mecanismo pode ser dividido em outros dois grupos, que apresentam diferenças de comportamento: Íons solúveis que originam colorações e formam parte da estrutura fundamental da sílica; Suspensões coloidais distribuídas nos vidrados.
- Inclusão ou mescla na estrutura do vidrado de partículas individuais de pigmentos calcinados.

A TABELA 4.4 relaciona as substâncias que contêm íons corantes em vidros e as respectivas cores que podem proporcionar (LÓPEZ et al., 2001).

TABELA 4.4: Relação entre as cores, as composições e as cores dos íons corantes nos vidros.

SUBSTÂNCIA	COMPOSIÇÃO	COR
Óxidos de ferro	FeO e Fe ₂ O ₃	“vermelho”, marrom, verde, azul
Óxidos de cromo	CrO e Cr ₂ O ₃	Verde, amarelo
Oxido de cobre	CuO	Verde, azul, turquesa
Oxido de cobalto	Côo	Azul
Óxidos de manganês	MnO ₂ , Mn ₂ O ₃	Violeta, marrom, preto
Oxido de níquel	NiO	Amarelo, preto, azul, violeta
Óxidos de urânio	UO ₂ , UO ₃ , U ₃ O ₈	Amarelo, preto
Óxidos de vanádio	VO ₂ , V ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	Verde, azul, amarelo

4.1.1.7 – Purpurina

As informações sobre este produto foram compiladas segundo as Folhas de dados de segurança de produtos comercializados.

A purpurina é formada por flocos finos coloridos de alumínio metálico. Dados de perigo à saúde: produto considerado não irritante à pele, mas pode causar irritação aos olhos como qualquer objeto exterior. Primeiros socorros: olhos, lavar com água pelo menos 15 minutos; pele, lavar com água e sabão; inalação, remover para o ar fresco.

4.1.1.8 – Metais

Todos as propriedades e dados toxicológicos, dos metais a seguir, foram descritos segundo CETESB (1999).

a) Alumínio

Na água, o alumínio é complexado e influenciado pelo pH, temperatura e presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes. A solubilidade é baixa em pH entre 5,5 e 6,0. Outro aspecto chave da química do Al é sua dissolução no solo para neutralizar a entrada de ácidos com as chuvas ácidas. Nesta forma, ele é extremamente tóxico à vegetação e pode ser escoado para os corpos d'água.

A principal via de exposição humana não ocupacional é pela ingestão de alimentos e água. A toxicidade aguda é baixa, por alumínio metálico e seus compostos, variando o LD₅₀ oral de algumas centenas a 1000 mg de alumínio 1 kg peso corpóreo por dia. A osteomalacia é observada em humanos expostos ao alumínio. Há considerável evidência que o alumínio é neurotóxico. Em experimentos com animais, porém, há uma grande variação desse efeito, dependendo da espécie analisada. O acúmulo de alumínio no homem tem sido associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer. Brown (1989), apud CETESB (1999), correlacionou o aumento do risco relativo da ocorrência do mal de Alzheimer com o nível de alumínio na água de abastecimento. Não há indicação de carcinogenicidade

b) Arsênio

O arsênio é um elemento raro com ciclo rápido através dos sistemas água, terra e ar. Em corpos d'água o arsênio é predominantemente encontrado no sedimento. Sua desorção é controlada pelo pH, ferro total e carbonato de cálcio. Em ambientes reduzidos. Oxihidróxidos de ferro e manganês dissolvidos liberam para a água subterrânea.

Efeitos agudos e subagudos de arsênio inorgânico podem envolver diversos órgãos incluindo o sistema respiratório, gastrointestinal, cardiovascular nervoso e pele. Baixos níveis de ingestão (1 a 10 mg L⁻¹) em grandes períodos podem levar a um quadro de toxicidade aguda. Envenenamento agudo é caracterizado por efeitos no sistema central, levando a coma e eventual morte. Aproximadamente 70% do arsênio ingerido é excretado pela urina, tendo meia vida de 10 a 30 h. Intoxicação crônica resulta em desordens neurológicas, fraqueza

muscular, hiperpigmentação, queratoses, perda de apetite e náuseas. Quanto a carcinogenicidade, o arsênio inorgânico é classificado no grupo 1, ou seja, com inadequada evidência em animais e suficientes evidências humanas. Há substancial evidência epidemiológica de carcinogenicidade respiratória em associação com exposição a arsênio inorgânico durante a fabricação de inseticidas. Também pode causar câncer de pele. Isto tem sido observado, acompanhando a absorção do arsênio por ingestão de água ou drogas. Em mamíferos ele é prontamente transportado para o feto, podendo apresentar efeitos teratogênicos e ser letal ao feto. Vários estudos indicam que o arsênio inorgânico afeta os mecanismos de reparo do DNA.

Muitas nações adotam como padrão de potabilidade a recomendação da Organização Mundial de Saúde, de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. No Brasil, a Portaria 1469 do Ministério da Saúde, de 29/12/2000, adota o padrão de potabilidade da água de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Este padrão não considera o potencial de efeitos carcinogênicos, projetando um possível aumento de 2,5 casos de câncer de pele por milhão.

c) Cádmio

O cádmio é usado em eletrodeposição, ligas para proteção contra corrosão e na manufatura de baterias, cerâmicas de vidro e alguns biocidas. Foi utilizado em larga escala como pigmento de pintura, revestimentos e plásticos.

A absorção e acumulação por plantas ocorrem de forma limitada. Em locais onde há alta concentração (centenas de mg kg^{-1}), ocorre redução do crescimento vegetal. Plantas expostas por longos períodos ao cádmio podem desenvolver tolerância a esse metal. A concentração em plantas aquáticas geralmente está abaixo de 5 mg kg^{-1} , perto de fontes de poluição a concentração pode exceder 342 mg kg^{-1} . O ferro e o manganês competem com o cádmio pelo mesmo sítio de absorção.

Na água encontra-se tanto dissolvido como em particulados em concentração muito variável. O potencial redox tem pouco efeito na especiação. A sorção em sólidos em suspensão tais como argila é o processo dominante. Outros processos como a fotólise e a volatilização têm pouca importância. Em sedimentos não contaminados, o cádmio varia de $0,1$ a 10 mg kg^{-1} de peso seco, aumentando em áreas contaminadas para 4 a 10 mg kg^{-1} . Muitas nações usam como padrão de potabilidade e recomendação da Organização Mundial de Saúde, de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$.

Exposição aguda por inalação de óxido de cádmio resulta em pneumotites agudas com edema pulmonar, podendo ser letal, e por ingestão de sais de cádmio solúveis causa gastroenterites agudas. Casos severos podem mostrar injúrias no fígado, convulsões, choques, problemas renais e depressões cardiopulmonares podendo levar a morte. O efeito crônico geralmente ocorre no rim em decorrência do acúmulo de cádmio neste órgão. O sintoma mais comum é

proteinúria (presença de proteínas na urina). Dados, de estudos com trabalhadores, mostram que há uma relação entre os níveis de exposição, duração e a prevalência de efeitos renais. Não há uma firme conclusão sobre efeito carcinogênico. Existem poucas evidências de carcinogenicidade pela via oral, sendo classificado para exposição via inalação no grupo 2B: evidências limitadas em homens e suficientes evidências em animais.

d) Chumbo inorgânico

É usado na produção de baterias, pigmentos e químicos. Está presente no combustível fóssil, embora a partir da década de 80 sua concentração diminuir drasticamente. O chumbo é emitido para a atmosfera em grande quantidade em área urbana por incineração de resíduos e descarga de efluentes. Uma fonte elevada de chumbo provém, de resíduos metalúrgicos / sucata.

Na água seu teor raramente ultrapassa poucos mg L^{-1} . A concentração natural em águas superficiais está estimada em $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$. Na água potável, as concentrações estão usualmente abaixo de $5 \mu\text{g/L}$, porém, se o encanamento residencial contiver chumbo, a concentração pode chegar a $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Na água, forma complexos pouco solúveis com muitos ânions, incluindo hidróxidos, sulfitos, sulfatos e carbonatos, além de ácidos húmicos e fúlvicos. A sorção ao sedimento tem papel chave em sua dinâmica ambiental. Preferencialmente adere-se às frações menores. A desorção é um processo lento. A presença de Cu, Zn e outros metais retarda sua absorção. O Pb inorgânico pode ser metilado para diversas formas orgânicas. É encontrado em altas concentrações em plantas aquáticas que crescem em corpos d'água que recebem rejeitos industriais e de minerações. Aparentemente o valor de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ como padrão de potabilidade providencia adequada proteção aos consumidores. Entretanto, recentes estudos indicam que uma tolerância de 3 mg/semana é alta, e que o padrão deveria ser reduzido para $0,02 \text{ mg L}^{-1}$.

De uma maneira geral, para a população adulta não fumante, a principal via de exposição é através de ingestão de alimentos e água. Para crianças, as principais vias são alimento, água, ar, poeira e solo. A absorção em humanos via inalação varia de 4 a $200 \mu\text{g dia}^{-1}$. O efeito agudo geralmente é restrito a exposição ocupacional. Os primeiros sintomas são fadiga, anemia decorrente de sua ação negativa sobre a síntese de hemoglobina e desordens neurológicas. Este sintoma foi observado em crianças que absorveram $40 \mu\text{g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. Dependendo do nível e duração da exposição, o Pb pode resultar em uma variedade muito grande de efeitos, desde subcelulares a mau funcionamento geral do corpo, de inibição de enzimas a mudanças morfológicas e a morte. O adulto absorve 10% de chumbo que passa pelo trato digestivo, enquanto que crianças absorvem 50%, sendo a maior parte retida e acumulada no esqueleto, apresentando meia-vida de 20 anos. Os efeitos crônicos produzem sintomas de perda de apetite, constipação, fraqueza,

cólicas e dores musculares e nas juntas. Os efeitos incluem má formação congênitas, diminuição da quantidade de espermatozoides e danos ao sistema nervoso periférico, afetando principalmente a camada de mielina das fibras motoras. Quando o Pb afeta o sistema nervoso central, as crianças também são mais susceptíveis que os adultos. O efeito sobre o coração é indireto, pois o Pb atua no sistema nervoso autônomo. Não há indicações de carcinogenicidade para seres humanos.

e) Cobre

Na indústria é utilizado para fiação elétrica, galvanização, conservante de pintura, em construção e tubulações hidráulicas. Na forma de sulfato de cobre é usado como algicida e fungicida. Na água, o cobre total é detectado em baixas concentrações, geralmente inferior a $0,020 \text{ mg L}^{-1}$. Por causa de sua forte afinidade a argilas, óxidos de ferro e manganês, e materiais carbonatados, a concentração em sedimentos é geralmente elevada. Na água o fator de concentração sedimento/água típico excede 100. Quando o pH está em torno do neutro, a maioria do cobre inorgânico da solução está complexada com carbonatos, nitratos, sulfatos e cloretos. Em algumas águas, mais de 90% pode estar aderido a ácidos húmicos. A concentração em plantas aquáticas é tipicamente abaixo de 10 mg kg^{-1} de peso seco, exceto perto de fontes de poluição onde já foram encontrados valores acima de 100 mg kg^{-1} . Muitas nações usam como limite máximo na água, para proteção à saúde humana, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

No caso de seres humanos, o alimento contribui com pelo menos 78% do total de cobre ingerido diariamente, seguido pelo consumo de água. A inalação e absorção dermal são geralmente desprezíveis, mesmo em exposição ocupacional. Existem poucos casos reportados para efeitos agudos. O principal sintoma após a ingestão é a queimação epigástrica, náuseas, vômitos e diarreia. Podem ocorrer lesões no trato gastrointestinal e indução de anemia hemolítica. A inalação de cobre produz sintomas similares a silicose e dermatites de contato.

f) Cromo

O uso primário metalúrgico do cromo é produção de ligas que são usadas em aço inox e outros produtos especializados. Os cromitos são primeiramente convertidos em dicromato de sódio e depois usados na manufatura de ácido crômico, pigmentos e agentes tânico para couro. As emissões atmosféricas do cromo são provenientes de indústrias, queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos. Na maioria dos solos ocorre em baixas concentrações, de 2 a 60 mg kg^{-1} . Na água, o teor natural é baixo, entre $0,001$ a $0,010 \text{ mg/L}$. A concentração basal no sedimento varia de 9 a 86 mg kg^{-1} (MURDROCH et al, 1988 apud CETESB; CETESB, 1999). Níveis altos, acima de 665 mg são encontrados em sedimentos de embasamentos ricos em cromo.

A volatilização, fotólise e biotransformação não parecem ser importantes processos na dinâmica ambiental do cromo. A concentração de cromo em plantas aquáticas é geralmente baixa, menor do que 5 mg kg^{-1} do peso seco. Espécies terrestres também contêm níveis baixos, entre 0,1 a $45,2 \text{ mg kg}^{-1}$ com média de $2,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Lodo de esgoto pode conter elevados níveis de cromo (900 mg kg^{-1}). Estudos em áreas com aplicação de lodo no solo mostram aumento de teor deste metal no solo e nas plantas. Entretanto, a maioria do cromo absorvida pela planta é retida nas raízes. Importância particular é a concentração encontrada nas forragens para animais. Estudos mostram altos níveis de cromo em gramíneas. Muitas nações usam o padrão de potabilidade recomendada pela Organização Mundial de Saúde de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, neste caso é assumido que o Cr^{6+} é a espécie dominante. A EPA (1989) desenvolveu padrão menos restritivo de $0,12 \text{ mg L}^{-1}$, que foi derivado com base em ingestão crônica de água contendo Cr^{3+} e Cr^{6+} .

A principal via de exposição da população em geral é a ingestão de alimentos e água, enquanto na exposição ocupacional é a inalação podendo provocar irritações do trato respiratório, ulceração ou perfurações no septo nasal. Os compostos de Cr^{6+} são mais tóxicos aos humanos do que o Cr^{3+} . A exposição aguda ao Cr^{6+} produz náuseas, diarreias, danos no fígado e rim, hemorragias internas, dermatites e problemas respiratórios, enquanto que a exposição aguda ao Cr^{3+} raramente reflete em efeitos tóxicos. Exposição crônica geralmente está associada com alergias. Envenenamento por ingestão de cromo pode provocar necrose no fígado e rim. Existem evidências suficientes para carcinogenicidade respiratória por exposição ocupacional, via inalação, durante a produção de cromados. Estudos em trabalhadores da produção de sais e pigmentos cromados mostram aumento no risco de desenvolver carcinoma bronquial e no septo nasal. Não existem evidências de carcinogenicidade por ingestão.

g) Zinco

O maior uso do zinco é para revestimento de proteção do ferro e aço e fabricação de ligas e latão. Aproximadamente 34%, do total emitido de zinco na atmosfera, é de fonte natural, o restante tem origem na produção do metal, queima de carvão e óleo, fertilizante e produção de cimento.

Em condições aeróbias, Zn^{2+} é espécie predominante para pH ácido. Em condições anaeróbias, forma ZnS entre pH 1 a 14. O zinco adere-se rapidamente a muitos ligantes orgânicos, principalmente na presença de compostos de nitrogênio e enxofre doadores de átomos. Em plantas aquáticas, em áreas não poluídas, a concentração de zinco varia entre 5 e 35 mg kg^{-1} (peso seco). Em áreas poluídas junto à mineração, MASON e MACDONALD (1988 apud CETESB; CETESB, 1999), encontraram em musgo concentração de 2810 mg kg^{-1} . Em água

potável no Rio de Janeiro a concentração variou de 0,007 a 0,32 mg L⁻¹ (AZAUE et al, 1988 apud CETESB; CETESB, 1999).

A principal via de exposição humana é a ingestão. A inalação é uma fonte insignificante para exposição não ocupacional. Ingestão superior a 72 g de zinco produz sintomas de febre, diarreia, vômitos e outras irritações gastrointestinais. Em exposição ocupacional os trabalhadores podem mostrar distúrbios gastrointestinais e disfunções do fígado. O zinco não é considerado carcinogênico.

4.1.1.9 – Thinner

Seu nome químico é thinner do petróleo 50. É uma mistura de parafinas, monocicloparafinas, cicloparafinas condensadas, benzeno, tolueno, e alquilbenzenos C₈. É irritante primário. Sinônimo comercial: thinner 50 (SIRI, 2003).

Pode ser absorvida pelo corpo por inalação de seus vapores, através da pele e por ingestão. Os principais sintomas são: a inalação e a ingestão causam confusão, vertigem, sonolência, dor de cabeça, náusea e inconsciência; a absorção ocorre até através da pele seca; nos olhos causa vermelhidão e dor; o uso de bebidas alcoólicas aumenta o efeito prejudicial. Dependendo do grau de exposição, exame médico periódico é indicado. Contaminação prejudicial do ar pode ser alcançada muito rapidamente na evaporação desta substância a 20 °C. Os efeitos a curto prazo são: irritante aos olhos; engolir o líquido pode causar aspiração nos pulmões com o risco de pneumonia química; pode causar efeitos no sistema nervoso central, diminuição de consciência e arritmias cardíacas. Os efeitos de exposição a longo prazo ou repetida são: contato repetido ou prolongado com pele pode causar dermatites, efeitos no sistema nervoso, fígado e rins; pode causar toxicidade reprodutiva em humano. A substância é tóxica aos organismos aquáticos. Em caso de derramamentos, ventile, colete o líquido em vasilha selável, absorva o líquido remanescente em areia ou absorvente inerte e remova a lugar seguro, não jogue suas águas de lavagem no esgoto (proteção pessoal extra: respirador de filtro A/P2 para vapor orgânico e pó prejudicial). Para a etiquetagem, utilize classe de perigo 3. É altamente inflamável. Misturas vapor/ar são explosivas. (ILO-CIS, 2003).

4.1.1.10 – Verniz

Nome químico do verniz é Ligoine. Efeito primariamente irritante reprodutível. Dados de perigo à saúde: Administração dentro do olho humano: 880 ppm por 15 minutos com severidade da reação de irritação; CL50 (concentração letal, 50 % de morte): 3400 ppm por 4 horas (inalação em ratos) com efeitos tóxicos de comportamento de convulsões ou efeito de ataque inicial, fraqueza de músculos; CLLo (mais baixa concentração letal publicada): 153 g m⁻³ por 31 minutos (inalação em ratos) com efeitos tóxicos de comportamento de sonolência (depressão

generalizada), mudanças na atividade motora (exame específico); DL50 (dose letal, 50 % de morte): 40 mg kg⁻¹ (intravenoso em ratos) com efeitos tóxicos de detalhes não descritos além do valor da dose letal; CTLo (mais baixa concentração tóxica publicada): 300 mg m⁻³ por 4 horas, com duração por sexo: fêmea 1-19 dia(s) após concepção (inalação em ratos); com efeitos tóxicos de desenvolvimento reprodutivo de anormalidades específicas no sistema muscular e ósseo, e comportamento reprodutivo em recém-nascidos (SIRI, 2003).

Sinônimos/nomes comerciais: Benzina (destilado leve do petróleo); Benzolina; Canadol; Ligroin; Nafta artificial (painters naphtha); Éter de petróleo; Solvente refinado do nafta; Skellysolve F; Skellysolve G; Verniz feito do nafta; (varnish marker's naphtha); VM e P Nafta (Varnish Makers and Painters Naphtha = Criadores e Pintores de Verniz de Naphtha); VM & P Nafta.

- a) BENZINA: Um arcaico e corrompido nome para uma fração líquida de destilado de petróleo que é uma mistura heterogênea de vários hidrocarbonetos alifáticos (pentano, hexano, heptano) e aromáticos (tolueno, xileno e pequenas quantidades de benzeno). A benzina é usada como solvente comercial (ICB-UFMG, 2003). Perigos: altamente inflamável; tóxico por ingestão e inalação. Geralmente é considerada sendo a fração de destilado de petróleo coletada de 90-150 °C. Entretanto, os nomes 'benzina' e 'benzina de petróleo' também foram usados para frações mais leves de destilado. Por causa da confusão do nome 'benzina' com o mais tóxico solvente aromático "benzeno", um nome alternativo de ligroin é recomendado para esta fração de hidrocarboneto (MFA, 2003). O benzeno costuma ser referido como "benzol", que é uma mistura de benzeno com os outros hidrocarbonetos aromáticos (tolueno e xileno).
- b) LIGROINE: Uma fração de destilado de petróleo usado como um solvente para resinas, tintas, e vernizes. O Ligroin tem o ponto de ebulição no alcance de 90-150 °C. O Ligroin é o nome oficial definido por ASTM em 1950 para a fração que comumente foi chamado benzina, espíritos minerais, e naphtha de VM& P. Entretanto, o nome ligroin tem sido usado, também, para a fração leve de naphtha que ebule no alcance de 30-60 °C como um substituto para o termo éter de petróleo, e naphtha. O termo ligroin, quando usado neste significado, refere-se a qualquer solvente baseado no petróleo volátil com ponto de ebulição abaixo de 150 °C (MFA, 2003). Análise: Solúvel em álcool, benzeno, clorofórmio. Insolúvel em água. Perigos: inflamável (ponto de ignição: -18 °C); tóxico por ingestão e inalação.
- c) ÉTER DE PETRÓLEO: Um éter que não é um éter. 'Éter de petróleo' é um termo velho referido a uma mistura de hidrocarbonetos com um específico alcance do ponto de ebulição. Em outras palavras, não há nenhum éter em éter de petróleo! (ILPI, 2003). Assim, o nome naphtha leve e ligroin têm ambos sido usado como

substituições (MFA, 2003). O éter de petróleo mais comumente usado em laboratórios tem ponto de ebulição de 30 a 60 °C. Nenhuma estrutura apropriada. Ambos ligroin e éter de petróleo são frações de um produto de petróleo extraídos de uma substância de origem chamada naphtha (IM-R, 2003). O éter de petróleo é a fração de destilação de gasolina que tem ebulição entre 35-80 °C. Evapora rapidamente e é altamente inflamável. É usado como um solvente, desengraxante e fluido de limpeza. Evapora muito rápido sendo uma tinta eficiente mais fina (thinner). Ponto de ebulição: 35-80 °C. Ponto de fusão: < -40 °C. Análise: Solúvel em álcool, benzeno, clorofórmio, dissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono. Perigos: risco perigoso de fogo; explosivo (Ponto de ignição: -18 °C); tóxico por inalação e ingestão; contato pela pele causa irritação.

- d) NAPHTHA: Desde os tempos antigos, a palavra 'naphtha' teve muitos significados. Originalmente, era uma palavra persa para betume líquido ou petróleo. Mais tarde naphtha referiu-se aos componentes inflamáveis e voláteis no petróleo. Atualmente, é usado pela indústria de petróleo para referir-se a fração destilada de petróleo ou de carvão-piche obtida como gasolina na mesma extensão de ponto de ebulição (35-204 °C). O Naphtha contém hidrocarbonetos tanto alifáticos como aromáticos. O Naphtha também é usado como o nome comum dado a porções menores desta mistura de hidrocarbonetos destilados (MFA, 2003): Naphtha Leve ou éter de petróleo = fração coletada de 35-60 °C; naphtha de Petróleo, ligroin, ou VM& P de naphtha = fração coletada de 90-150 °C; naphtha Pesado, ou espíritos minerais=fração coletada de 150-200°C. Naphtha é usado como um solvente e fluído de lavagem a seco para remover óleo e graxa. Perigos: altamente inflamável (ponto de ignição = -18 °C). tóxico por ingestão e inalação.
- e) VM&P NAPHTHA: Uma abreviação para um nome de marca de Varnish Makers and Painters Naphtha (Criadores e Pintores de Verniz de Naphtha). VM& P de naphtha é uma mistura, de solventes de hidrocarbonetos alifáticos, destilada de petróleo. Extensão de ponto de ebulição de 90-160 °C. VM&P de naphtha é usado como uma tinta mais fina, desengraxante de metal e fluído de limpeza. Veja ligroin (MFA, 2003). Perigos: altamente inflamável (ponto de ignição = -18 °C); tóxico por ingestão e inalação.
- f) ESPÍRITOS MINERAIS: Um destilado de hidrocarboneto de petróleo coletado na extensão de ponto de ebulição de 150-200 °C. Espíritos minerais, ou tintas mais finas, são usados como um substituto para terebintina porque é livre de odores e não deixa nenhum resíduo pegajoso. Também foi usado como um fluido de lavagem a seco para remover mancha de óleo e graxa (MFA, 2003). Análise: Miscível com outros hidrocarbonetos solventes. Insolúvel em água. Perigos: Altamente inflamável (ponto de ignição 38 °C). Tóxico por ingestão e inalação.

4.1.1.11 – Compostos Orgânicos

a) Benzeno

Fórmula molecular: C_6H_6 . Fator de conversão: 1 ppm = 3,2 mg m⁻³ a 20 °C, e 1 mg m⁻³ = 0,31 ppm. Limite de odor: 4,8 – 15,0 mg m⁻³. Limite de gosto (água): 0,5 – 4,5 mg L⁻¹. Limite de detecção no solo: cromatógrafo a gás/ionização chama = 0,1 µg kg⁻¹, e ionização de chama = 1 µg kg⁻¹. Limite de detecção na água: ionização de chama = 1 a 7,2 µg L⁻¹, e alta resolução = 0,1 µg L⁻¹.

O benzeno é encontrado no petróleo em concentração de 4 g L⁻¹. Emissões ocorrem durante a produção de derivados de petróleo como tolueno e xileno e outros compostos aromáticos e do seu uso como componente de gasolina ou solvente industrial. É utilizado principalmente como intermediário da síntese de produtos químicos e farmacêuticos tais como estireno, detergentes, pesticidas, aditivo de combustível, solvente para extração industrial, thinner para lacas, solvente de indústria de borracha e na preparação de tintas (CETESB, 1999).

Fumantes inalam 1800 µg de benzeno dia⁻¹ e não fumantes 50 µg dia⁻¹. No solo pode ser transportado para o ar via volatilização e para as águas superficiais. A meia vida para volatilização do benzeno é de 4,81 h (VERSAR, 1979 apud CETESB; CETESB, 1999). Se for enterrado no subsolo, poderá ser transportado para a água subterrânea, pois é moderadamente solúvel em água. Bactérias do solo podem utilizá-lo como fonte de carbono a partir de degradação oxidativa. A principal via de exposição é a inalação. Água e alimentos pouco contribuem para a exposição humana total. O efeito mais conhecido da exposição ao benzeno é a depressão da medula levando a anemia. O benzeno é carcinogênico, tendo sido correlacionado a casos de leucemia. Concentrações acima de 32 mg m⁻³ (10 ppm) devem ser evitadas (CETESB, 1999).

b) Tolueno

Fórmula molecular: C_7H_8 . Sinônimo: metilbenzeno. Fator de conversão: 1 ppm = 3,75 mg m⁻³. Limite de odor: 9,4 mg m⁻³.

O tolueno é um solvente importante e um dos componentes da gasolina. É encontrado no solo, adsorvido a minerais de argila (bentonita e caolinita) e a capacidade de adsorção cresce quando o pH diminui (CETESB, 1999).

No Canadá, a análise da água tratada revelou que a concentração média é de 0,002 mg L⁻¹ e o máximo de 0,027 mg L⁻¹. Foram detectadas, em água de poço, concentrações entre 0,005 a 0,1 mg L⁻¹. A passagem de tolueno da água para o ar é bastante rápida. Sua meia-vida para volatilização é de 5 horas (VERSAR, 1979 apud CETESB; CETESB, 1999).

O tolueno é um líquido incolor, com odor aromático característico, similar ao do benzeno. Sua pressão parcial e densidade do vapor em relação ao ar

levam-no a ser um solvente com alta volatilidade e seus vapores a permanecerem em baixas altitudes o que aumenta a penetração pela via respiratória. Os principais usos são: produção do benzeno e outras substâncias; solvente para tintas, vernizes, colas, celulose, borracha, óleos, resinas e diversas outras aplicações. Na indústria do petróleo, é utilizado em laboratórios e está presente em derivados, como contaminante. O tolueno pode estar contaminado com benzeno. Sinônimos: toluol, metil benzeno, metil benzol, fenil metano (ICB-UFMG, 2003).

Exposição aguda: O tolueno penetra rapidamente no organismo principalmente pela via respiratória, onde atua como irritante. Surgem então irritação dos brônquios, da laringe, bronquite, broncospasmo e edema pulmonar. Da quantidade inalada, 53% são absorvidos. Sua ação é predominante sobre o sistema nervoso central como depressor, causando fadiga, dor de cabeça, confusão, tontura e descoordenação muscular. Acumula-se preferencialmente no cérebro e nos tecidos gordurosos, após a inalação, produzindo depressão. O contato com os olhos resulta em irritação, lacrimejamento, dor, possível queimadura da córnea e conjuntivite transitória. Se ingerido, provoca depressão do sistema nervoso central e, se aspirado, provoca pneumonite química. No aparelho cardiovascular, provoca arritmias no coração, infarto do miocárdio e morte súbita. Sobre a pele, atua como irritante primário, sendo a forma líquida absorvida numa velocidade de $14 \text{ a } 23 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Seus vapores absorvidos pelo trato respiratório não excedem 5% da quantidade total absorvida no mesmo período de tempo. A intoxicação sistêmica por vapores de tolueno via cutânea é, portanto, pouco provável (ICB-UFMG, 2003).

Exposição crônica: Foram observados, em expostos a concentrações entre 100 e 200 ppm durante 8 horas por dia, em longo prazo, no trabalho e em forma de abuso ("cheiradores"), distúrbios neuropsíquicos como: depressão, confusão mental, anormalidades emocionais, distúrbios cognitivos, encefalopatia progressiva e irreversível, reflexos hiperativos, mudanças na personalidade, tremores, dor de cabeça recorrente, epilepsia, tendências suicidas, raramente psicose, perda da memória, disfunção do hipotálamo, entre outros. Não possui efeitos tóxicos crônicos sobre a medula óssea, sendo que efeitos cancerígenos e mutagênicos não foram encontrados. Contato prolongado com pele provoca ressecamento, fissuras e dermatites. No fígado têm sido encontrados aumento do órgão e insuficiência hepática, entre outros. No sistema ginecológico e reprodutor têm sido encontrados: distúrbios menstruais, aumento na incidência de prolapso uterino e da parede da vagina, malformações fetais e distúrbios do crescimento fetal (ICB-UFMG, 2003).

c) Xileno

Fórmula molecular: C_8H_{10} . Sinônimo: dimetilbenzeno. Fator de conversão: $1 \text{ ppm} = 4,35 \text{ mg m}^{-3}$ a 25°C , 101 a 3 kpa. Limite de odor da mistura dos

isômeros: $4,35 \text{ mg m}^{-3}$.

O produto comercial xileno contém aproximadamente 60-70% de M-xileno. O produto técnico “Mistura de Xilenos”, contém aproximadamente 40% M-xileno e 20% de etilbenzeno, 20% de oxileno e 20% de P-xileno. Pequenas concentrações de tolueno e Cg aromático também estão presentes. A volatilização no M-xileno tem meia-vida menor do que 4 horas (LAITY et al., 1993 apud CETESB; CETESB, 1999).

4.1.2- As Indústrias e seus Processos Produtivos

As Indústrias de cerâmica artística A e B, assim como a maioria das indústrias de cerâmicas de Porto Ferreira (SP), têm a fabricação de cerâmicas a quente. Através das informações coletadas até o presente, somente a indústria C possui uma fabricação diferenciada, prioritariamente de cerâmica a frio e cuja técnica é exclusiva, pois foi desenvolvida pela mesma.

A TABELA 4.5 mostra os dados gerais de cada indústria estudada.

TABELA 4.5: Dados das indústrias pesquisadas.

Indústria	nº de empregados no setor Industrial	nº de empregados no setor de serviços
A	200	6
B	14	3
C	15	8

A fabricação da cerâmica artística (cerâmica branca) segue basicamente o esquema da FIGURA 4.2.

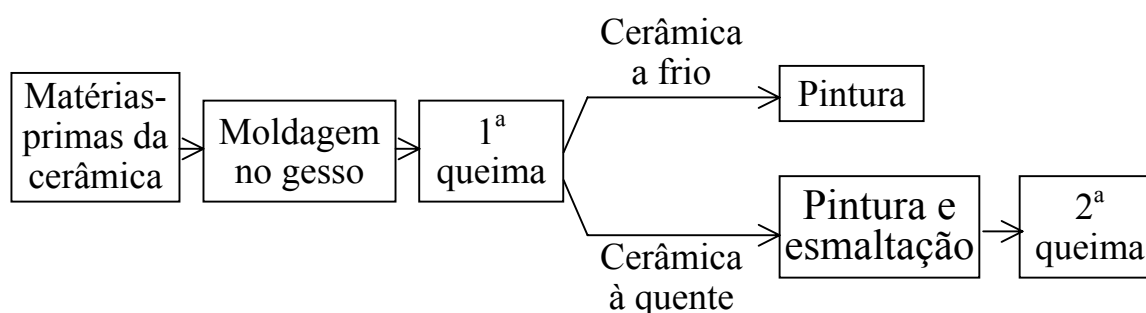


FIGURA 4.2: Esquema da fabricação da cerâmica artística.

Os esquemas mais detalhados, de cada uma das três indústrias estudadas neste trabalho, estão mostrados nas FIGURAS 3.2, 3.3 e 3.4. Este esquema pode ser mais bem entendido através da FIGURA 4.3, que indica os principais passos para a fabricação da cerâmica artística.

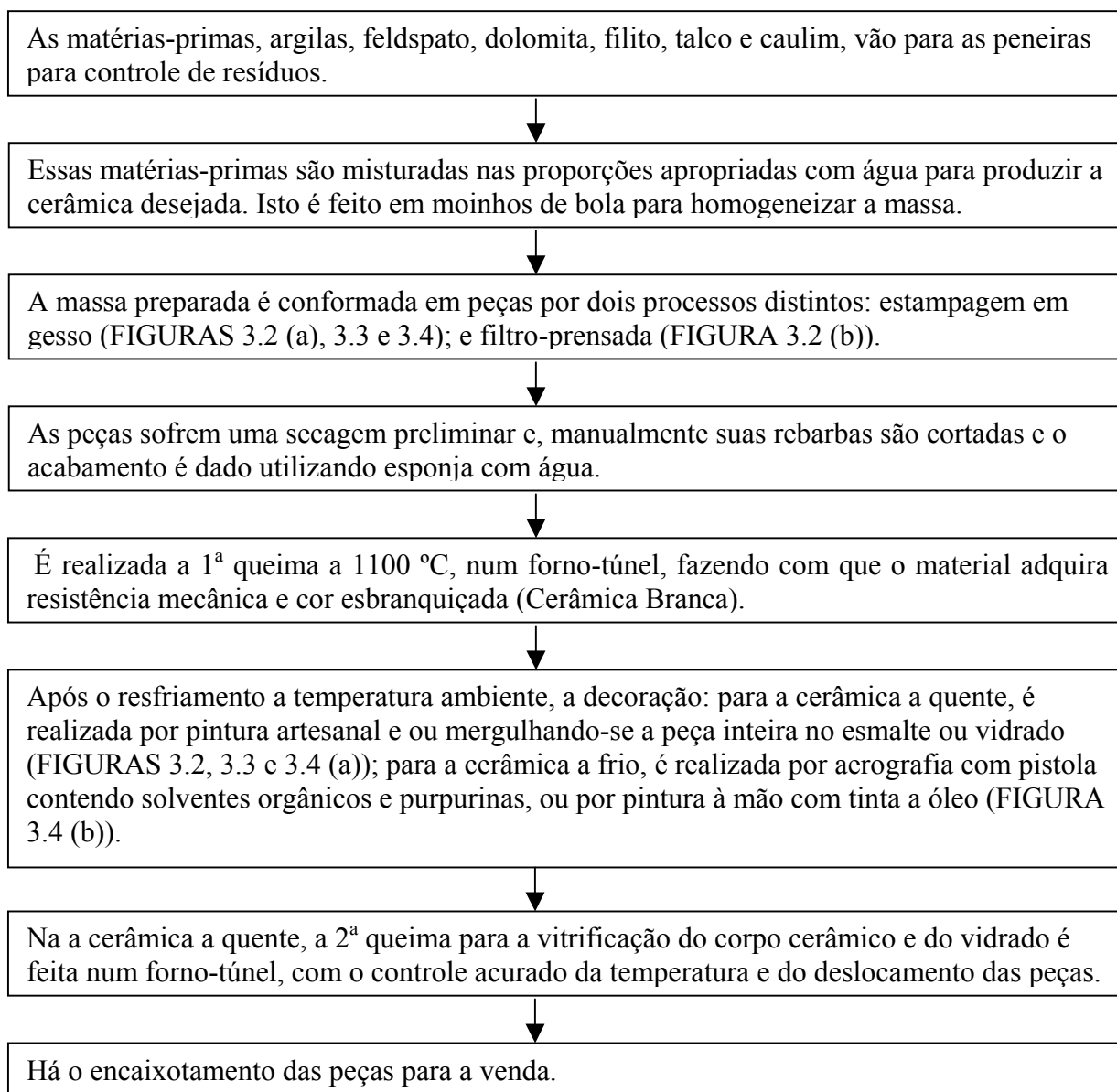


FIGURA 4.3: Fluxograma da produção cerâmica.

Os componentes secos são chamados de barbotina e compostos pelas seguintes matérias-primas da massa: argila, feldspato, dolomita, filito, talco e caulim.

Massa é o nome dado à substância de aspecto de lodo, formada pela adição de água e defloculante (Na_2SiO_3) aos componentes secos. Este nome anda continua, mesmo após sua conformação através dos moldes de gesso, ou seja, quando a peça toma forma.

O gesso, utilizado na conformação da massa, é chamado de estampo. Este absorve a água da massa e após um certo número de utilizações, quando ficam velhos, são descartados.

Após a 1ª queima, o produto é chamado de chacote ou biscoito, que agora mudou da cor marrom (parecido com um lodo) para uma coloração esbranquiçada (por isto é chamada de cerâmica branca), além de ganhar resistência

mecânica para ser decorado com pinturas à mão e/ou com banhos por imersão nos vidrados (esmaltes contendo pigmentos e fritas, que são vidrilhos, e que após a 2ª queima forma uma camada fornecendo, à peça cerâmica, um brilho semelhante ao do vidro).

A TABELA 4.6 mostra as matérias-primas utilizadas no preparo da massa cerâmica por cada indústria estudada.

TABELA 4.6 – Dados sobre as matérias-primas da massa cerâmica das indústrias estudadas.

Indústria	Matéria-prima	Composição química	Composição na massa	Procedência
A	Argilas	$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$	45%	Tabatinga, Varginha, Bento do Sul, São Simão e Suzano
	feldspatos	$\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_3$	15%	
	Dolomita		15%	
	Filito		10%	
	Talco		6%	
	Caulim		9%	
B	Argila	$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$	45%	São Simão e Paraná
	Dolomita		55% juntas	
	Talco			
	Quartzo			
	Caulim			
C	Argila	$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$	45%	Distribuidora Producer
	Dolomita		55% juntas	
	Talco			
	Quartzo			
	Caulim			

Os resíduos cortados da massa, até antes da 1ª queima, podem ser reaproveitados, pois ainda estão maleáveis.

O feldspato mais usado nessa indústria (A) é a albita (contém Na). A dolomita e o filito são álcalis, e dá maior resistência mecânica. O feldspato tem a função de abaixar a absorção da água. O talco é para evitar choque térmico. O caulim é usado como agente suspensor.

As peças são pintadas artesanalmente com pincéis. Esses pincéis são lavados na pia, sendo que a água de lavagem vai para o esgoto junto com o lodo.

As matérias-primas usadas na decoração das peças estão indicadas na TABELA 4.7.

TABELA 4.7 – Dados sobre as sobre as matérias-primas usadas na decoração das peças cerâmicas das indústrias estudadas.

Indústria	Matéria-prima	Cor do pigmento	Quantia usada (kg mês ⁻¹)	Procedência
A	Fritas			Ferro Inamel do Brasil
	Pigmentos	Azul	200	Ferro Enama, Colorobia, Esmaltec
		Preto	50	
		Verde	50	
		Vinho	50	
		Rosa	50	
		Amarelo	50	
B	Fritas			CERDEC Ceramics Brasil, Ferro Inamel do Brasil
	Pigmentos	Azul		Colorobia
		Preto		
		Verde		
		Vinho		
		Rosa		
		Amarelo		
C	Fritas			Colorobia
	Pigmentos	Preto		Producer
	Tintas a óleo			Lukscolor
	Purpurinas			Producer
	Thinner			Boainain Ind e Com LTDA
	Verniz			Renner DuPont
	Suspensor			Manchester Química do Brasil

Uma primeira noção dos elementos constituintes dos pigmentos foi conseguida através de perguntas ao técnico da Indústria A. Estes elementos foram comparados com resultados de análises de EDX (espectrometria de difração de raios-X), para alguns dos pigmentos mais utilizados por este tipo de indústria, realizados anteriormente através de um Projeto PATME com as Indústrias de Cerâmicas Artísticas de Porto Ferreira (SP), pelo LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica), da UFSCar. Através de LÓPEZ (2001), alguns elementos foram confirmados e outros acrescentados a esse conjunto de informações, que está na TABELA 4.8. Os referentes espectros de EDX estão mostrados na TABELA 8.1 e FIGURAS 8.1 a 8.6 dos Anexos.

TABELA 4.8 – Comparação entre as cores dos pigmentos e seus respectivos elementos conseguidos através de: (a) informações cedidas pelo técnico da indústria A; (b) espectros de EDX de pesquisa do LIEC (UFSCar); (c) López (2001).

Pigmento	Elementos conforme (a)	Elementos conforme (b)	Elementos conforme (c)
Azul	Co e Al	Al, Zn, Co e Nb	Fe, Cu, Co, Ni, V
Preto	Fe e Co	Cr, Fe, Nb, Si e Al	Mn, Ni, U
Verde	Cr		Fe, Cr, Cu, V
Vinho	Cr e Sn		
Rosa	Sn e V		
Amarelo	Zr e V	Ti, Sb, V, Al e Ca	Cr, Ni, U, V
Marrom		Ti, Si, Cr e W	Fe, Mn,
Vermelho		Si, Al, Mg, Ti e Fe	Fe,
Violeta			Mn, Ni
Turquesa			Cu

De acordo com estes espectros de EDX e com LÓPEZ (2001), estes metais estão como óxidos para resultar nas respectivas colorações (TABELA 4.4).

As fritas (ou vidrados) são fornecidas por multinacionais, e vêm em sacos de 500 kg, em forma de granulados.

Os vidrados passam por moinho de bolas, onde são adicionados a água e os fundentes. O fundente das fritas contém chumbo na sua composição, e é usado para abaixar a temperatura de fusão das fritas e para dar maior brilho ao esmalte. E também porque na temperatura em que o chacote é queimado, só esse produto com chumbo é que resiste. Além deste fundente, um outro produto que contém chumbo, o monossilicato de chumbo, é adicionado na composição do esmalte para dar um brilho ainda maior à peça esmaltada, sendo o esmalte assim formado chamado de pérola. O vidrado pode ser de duas opacidades: transparente; ou branco opaco, em que é adicionado silicato de zircônio à frita. Além desses, pode ser adicionado um pigmento à mistura do vidrado, em torno de 5% na composição.

Esmaltação é o processo de banhar as peças cerâmicas, no esmalte (vidrado já fundido com o pigmento). Porém, usualmente, os funcionários também chamam por esmaltação, o processo de banhar a peça no vidrado sem o pigmento.

Após a imersão no vidrado, feitas sem luvas pelos funcionários (o chumbo em contato com a pele poderia ser absorvido), as peças são deixadas secando e vão para a 2ª queima. Então, as peças ficam esfriando a temperatura ambiente, são embrulhadas, encaixotadas, e despachadas.

Na Indústria A, as águas do preparo do esmalte, no galpão de esmaltação atrás da fábrica, escorrem pelo terreno, em direção à plantação de

hortaliças do vizinho. As águas que sobram do processo de fabricação de cerâmicas, incluindo as de limpeza dos recipientes da decoração, são somente decantadas e depois despejadas no rio que passa ao lado, chamado de Rio Doze. Os lodos da decantação e todos os cacos de cerâmicas são jogados no terreno da própria indústria. Os estampos, descartados pelo uso, formam montes aglomerados atrás da fábrica. Com as chuvas, a solubilização e lixiviação de todos estes rejeitos acabam indo para esse rio citado.

Já na Indústria B, os cacos de cerâmicas, o lodo já decantado e os estampos são jogados em caçambas, que vão para lixões ou são despejados da ponte para dentro de um riacho da cidade, prática que vem assoreando este. As águas de decantação do lodo com os restos de tintas são diluídos e despejados no esgoto da cidade.

Na Indústria C, ocorre o mesmo procedimento de descarte que na B, ou seja, os resíduos sólidos como lodos decantados e cacos vão para as caçambas, enquanto os resíduos líquidos são descartados no esgoto da cidade.

A TABELA 4.9 mostra a produção e as quantias de matérias-primas utilizadas para a fabricação e para a decoração das peças cerâmicas, nas indústrias estudadas. A TABELA 4.10 mostra a produção de resíduos destas indústrias.

TABELA 4.9 – Produção de peças e quantias de matérias-primas das indústrias estudadas.

Indústria	Produção (peças.mês ⁻¹)	Qtidade de matéria-prima da massa cerâmica usada (ton mês ⁻¹)	Qtidade para decoração (kg mês ⁻¹)
A	300.000	300	500 (pigmentos)
B	6.000	15-20	10 (pigmentos)
C	120.000	20	20 (purpurinas)

TABELA 4.10: Produção de resíduos das indústrias estudadas.

Indústria	Qtidade resíduo gerado				
	Total*	estamp o gesso	Peças quebradas	Decoração	
A		15.000 kg mês ⁻¹	12.000 kg dia ⁻¹		300 kg mês ⁻¹ (esmalte)
B	8-12 m ³ mês ⁻¹		600-1200 peças mês ⁻¹		
C	12-18 m ³ mês ⁻¹		600 peças mês ⁻¹	~ 0,72 m ³ mês ⁻¹ (aerografia)	~ 0,60 m ³ mês ⁻¹ (pintura a óleo)

*Total: peças quebradas, decantação do lodo e estampos.

Comparando-se as TABELAS 4.5 e 4.6, pode-se perceber que existe um controle bem melhor para as quantias de matérias-primas e de peças produzidas do que para as quantias de resíduos gerados. Sendo que, para estas últimas, teve que se realizar uma pesquisa com funcionários, para estimá-las através do volume e do número de vezes que as caçambas com os resíduos eram retiradas das indústrias. Isto denota uma falta de gestão de resíduos destas indústrias estudadas.

4.2 – Metais e Metalóides

Os extratos dos testes de solubilização e lixiviação foram analisados para Al, Cr, V e Zn no ICP-AES (Espectrofotometria por Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente), pois os limites de detecção para estes metais estavam melhores neste instrumento. E para Cd, Co, Cu, Pb e As (o As foi com geração de hidretos), estes extratos foram analisados no AAS com Chama (Espectrofotometria por Absorção Atômica com Chama), devido aos limites de detecção destes metais estarem melhores neste instrumento.

Os frascos (de 250mL) das amostras processadas para a análise (de ICP-AES), em sua maioria continham aproximadamente 0,17 mL de ácido nítrico (65%), cada, pois tinham que ser armazenadas com pH próximo de 2,0, em temperatura de 4°C.

As TABELAS 4.11 a 4.56 mostram os resultados das análises para as três indústrias estudadas, das concentrações (mg L^{-1}) dos metais Al, As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, nos extratos lixiviados e solubilizados das amostras, relacionando com os respectivos locais onde foram amostradas e os tipos de amostras encontradas. Além disso, indicam os limites de quantificação para cada metal, os parâmetros de comparação de limites máximos nos extratos obtidos nos testes de lixiviação e de solubilização (contidos na norma NBR 10.004 – Resíduos Sólidos), e as concentrações máximas permitidas para emissão de efluentes de qualquer fonte poluidora (contidas no Decreto nº 8.468, de 8/9/1976, do Governo do Estado de São Paulo).

Quando as concentrações das substâncias nos resíduos ultrapassam os limites de lixiviação, estes rejeitos devem ser dispostos em aterro industrial classe I – perigoso. Já quando estas concentrações ultrapassam os limites de solubilização, os resíduos devem ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes. Segundo Lora (2000), também devem ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes, os rejeitos que nem ultrapassarem as concentrações dos limites de solubilização, ou seja, aqueles que são classificados como resíduos classe III – inertes. Os limites de concentrações dos extratos lixiviados e solubilizados são aplicados pela CETESB para classificar e dar a disposição correta aos resíduos. E

quando as concentrações, nas amostras com menos do que 0,5% de sólidos suspensos (amostra praticamente líquida), ultrapassam os limites de emissão de efluentes (decreto 8.468/76), é proibido por lei, que estes resíduos sejam lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água.

Para o Co e o V ainda não há limites máximos de solubilização e lixiviação estabelecidos na norma NBR 10.004, sendo os resultados, de concentrações para estes metais, apresentados somente nas tabelas completas, das indústrias com todos seus locais de coletas, nas TABELAS 9.1 a 9.9 dos Apêndices.

Os resultados das análises, para os resíduos da indústria A, estão nas TABELAS 4.11 a 4.26.

Através da TABELA 4.11 pode-se observar que nos extratos de solubilização, das amostras da canaleta de preparo de esmalte da indústria A, as concentrações (mg L^{-1}) de Al e As ultrapassaram os limites máximos de solubilização. Os limites de quantificação (mg L^{-1}), ou LQ, para o Cd e para o Pb não alcançaram os limites máximos de solubilização. Entretanto, mesmo assim, para o Pb, as concentrações dos extratos analisados ficaram acima do LQ, portanto, também acima do limite máximo de solubilização.

TABELA 4.11 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de amostras do galpão de preparo de esmalte da indústria A.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
1 S	0,33	0,0653	<LQ	0,045	0,041	0,87	0,060
2 S	0,57	0,0344	<LQ	0,046	0,033	1,88	0,027
3 S	0,24	0,0148	<LQ	0,036	0,041	0,34	0,026
4 S	0,22	0,2243	<LQ	0,035	0,039	0,18	0,021
5 S	0,33	0,2610	<LQ	0,037	0,043	1,77	0,256
6 S	0,36	0,1073	<LQ	0,036	0,133	2,57	0,180
7 S	0,37	0,0794	<LQ	0,039	0,076	1,39	0,126
8 S	0,26	0,0802	<LQ	0,041	0,059	0,31	0,028
9 S	0,27	0,2290	<LQ	0,038	0,067	0,71	0,044

Os resíduos deste local, então, deveriam ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes, se não fosse pelo fato de que os extratos lixiviados de amostras deste mesmo local também tiveram suas concentrações acima dos limites máximos de lixiviação, como se pode notar pela TABELA 4.12. As concentrações encontradas para o Pb foram muito superiores do que o valor indicado pelo limite máximo de lixiviação, sendo que para o extrato 22 L, a concentração foi 2532 % maior do que este limite (ou seja, 26,32 vezes a mais do

que o valor deste limite). Logo, os resíduos deste local devem ser dispostos em aterro industrial classe I – perigoso.

TABELA 4.12 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de amostras do galpão de preparo de esmalte da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
1 L	0,24	0,0069	0,011	0,04	0,049	22,01	12,999
2 L	0,26	0,0017	<LQ	0,04	0,042	4,61	0,057
3 L	0,26	0,0296	<LQ	0,04	0,091	67,55	16,303
4 L	0,27	0,0728	0,013	0,04	0,064	81,40	18,856
5 L	0,28	0,0798	0,014	0,04	0,086	108,83	17,885
6 L	0,25	0,0304	0,027	0,04	0,393	131,60	8,901
7 L	0,24	0,0148	0,013	0,04	0,461	64,15	17,024
8 L	0,24	0,0512	0,024	0,04	0,895	119,68	11,409
9 L	<LQ	0,0130	<LQ	<LQ	0,170	69,80	89,300

Se a amostra, para o teste de lixiviação, contém menos do que 0,5 % de sólidos suspensos, a norma NBR deste teste diz para se retirar uma nova alíquota da amostra, que deve somente ser filtrada para a obtenção do extrato. Como esta amostra lodosa é praticamente líquida, os resultados das análises, para concentrações dos metais, além de comparados com os limites máximos para concentração de extratos lixiviados, foram também comparados com padrões de concentração máxima de emissão de efluentes (Decreto 8.468/76).

A TABELA 4.13 mostra os resultados das concentrações (mg L^{-1}) dos extratos lixiviados/efluentes para a indústria A, no local 5 metros após o galpão do esmalte. Nota-se que a concentração de chumbo encontrada é menor do que o limite máximo para o extrato de lixiviação, entretanto é maior do que a concentração máxima de emissão de efluente (Decreto 8.468/76). Assim, este rejeito, isto é, efluente neste caso em particular, não deve, por lei, ser emitido aos corpos d'água, direta ou indiretamente.

TABELA 4.13 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados/efluentes, de amostra coletada a 5 metros após o galpão de preparo de esmalte da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
Conc. máx. efluente		0,2000	0,200		1,000	0,50	5,00
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado/efluente	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
1 F	0,35	0,0428	0,013	0,03	0,047	1,39	0,042

Ainda na indústria A, as amostras coletadas na Pia 1 – de lavagem dos utensílios de preparo da massa cerâmica (TABELA 4.14), continham menos do que 0,5 % de sólidos suspensos. As análises dos extratos deste local indicaram concentrações (mg L^{-1}) inferiores tanto às do limite máximo de lixiviação, quanto às do limite máximo de emissão de efluentes (Decreto 8.468). Isto evidencia que os resíduos da massa não são classificados na classe I – perigosos e que por lei, poderiam ser lançados nos corpos d'água. Porém, como deste lodo não teve como se realizar o teste de solubilização, não houve como saber se este está classificado como classe II – não inerte, ou classe III – inerte. Entretanto, conforme Lora (2000), sendo os resíduos classe II ou III, estes têm que ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes.

TABELA 4.14 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados/efluentes, de amostras da Pia 1 – lavagem dos utensílios de preparo da massa da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
Conc. máx. efluente		0,2000	0,200		1,000	0,50	5,00
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado/efluente	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
2 F	0,25	0,0046	<LQ	0,04	0,035	0,14	0,027
3 F	0,37	0,0009	<LQ	0,06	0,039	<LQ	0,024
4 F	0,32	0,0012	<LQ	0,05	0,040	<LQ	0,023
5 F	0,31	0,0044	<LQ	0,05	0,033	<LQ	0,022
6 F	0,34	0,0030	<LQ	0,05	0,036	<LQ	0,024
7 F	0,31	0,0026	<LQ	0,05	0,033	<LQ	0,022
8 F	0,31	0,0022	<LQ	0,05	0,037	<LQ	0,022
9 F	0,23	0,0029	<LQ	0,04	0,031	0,12	0,016

As amostras coletadas na Pia 2 – lavagem de utensílios utilizados na decoração das peças cerâmicas com esmalte na indústria A, tiveram porcentagem se sólidos suspensos menores do que 0,5 %. Mostraram concentrações (mg L^{-1}) dos extratos abaixo dos limites máximos de lixiviação, contudo, acima das concentrações máximas de emissão de efluentes (Decreto 8.468) para As e Pb (TABELA 4.15). Em vista disso, legalmente, os resíduos deste local não podem ser lançados direta ou indiretamente em corpos d'água.

TABELA 4.15 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados/efluentes, de amostras da Pia 2 – lavagem dos utensílios utilizados na decoração com esmaltes, da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
Conc. máx. efluente		0,2000	0,200		1,000	0,50	5,00
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado/efluente	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
10 F	0,24	0,2083	<LQ	0,03	0,030	0,55	0,019
11 F	0,30	0,0135	<LQ	0,03	0,032	0,79	1,413
12 F	0,30	0,0570	<LQ	0,05	0,032	<LQ	0,022
13 F	0,28	0,0277	<LQ	0,05	0,031	<LQ	0,026
14 F	0,22	0,2585	<LQ	0,04	0,038	0,27	0,020
15 F	0,28	0,3233	<LQ	0,05	0,030	<LQ	0,038
16 F	0,28	0,6795	<LQ	0,05	0,029	<LQ	0,056
17 F	0,26	0,3783	<LQ	0,04	0,024	<LQ	0,057

Na indústria A, no tanque exterior à fábrica, local onde se juntam as águas vindas das Pias 1 e 2, as concentrações de Al e Cr, do extrato solubilizado de uma amostra, mostraram valores acima dos limites máximos de solubilização (TABELA 4.16), sendo que, para o extrato lixiviado desta amostra (TABELA 4.17), não foram encontradas concentrações acima dos limites máximos de lixiviação. Isto indica que os resíduos deste local deveriam ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes.

Porém, os resultados da TABELA 4.18 evidenciam que estes resíduos devem ser dispostos em aterro industrial classe I – perigoso. Pois, para os extratos de 2 amostras que continham menos do que 0,5 % de sólidos suspensos, as análises revelaram que a concentração de chumbo, em uma das amostras, estava com valor superior tanto do limite máximo de lixiviação quanto da concentração máxima de emissão de efluentes (Decreto 8.468). Por conseguinte, os resíduos deste local devem ser dispostos em aterro industrial classe I – perigoso.

TABELA 4.16 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de amostras do tanque exterior da fábrica, que junta os rejeitos das Pias 1 e 2, da indústria A.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
10 S	0,66	0,0030	<LQ	0,080	0,010	<LQ	0,035

TABELA 4.17 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de amostras do tanque exterior da fábrica, que junta os rejeitos das Pias 1 e 2, da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
10 L	3,55	<LQ	<LQ	0,06	0,040	0,30	<LQ

TABELA 4.18 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados/efluentes, de amostras do tanque exterior da fábrica, que junta os rejeitos das Pias 1 e 2, da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
Conc. máx. efluente		0,2000	0,200		1,000	0,50	5,00
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado/efluente	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
18 F	0,62	0,0385	<LQ	0,04	0,034	5,42	0,100
19 F	0,24	0,0030	0,014	0,04	0,043	0,12	0,015

Para a amostra de peças quebradas de chacote (peça após a 1ª queima), o extrato solubilizado continha concentrações de Al e Pb acima dos limites máximos de solubilização (TABELA 4.19), mesmo o L.Q. do Pb ficando acima deste limite máximo. Já para o extrato lixiviado, as concentrações dos metais ficaram abaixo dos limites máximos de lixiviação (TABELA 4.20). Estes dados indicam que este tipo de resíduo deve ser disposto em aterro industrial classe II – não inertes.

TABELA 19 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de amostras de peças quebradas de chacote, da indústria A.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
11 S	2,75	0,0005	<LQ	<LQ	0,010	0,10	0,009

TABELA 4.20 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de amostras de peças quebradas de chacote, da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
11 L	7,59	<LQ	<LQ	0,10	0,040	0,20	0,131

As amostras de peças quebradas de chacos com esmalte continham concentrações de Pb acima dos limite máximo de solubilização para o extrato solubilizado (TABELA 4.21), e também acima do limite máximo de lixiviação para o extrato lixiviado (TABELA 4.22). Assim sendo, estes resíduos devem ser dispostos em aterro industrial classe I – perigoso.

TABELA 4.21 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de amostras de peças quebradas de chaco com esmalte, da indústria A.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
12 S	<LQ	0,0019	<LQ	<LQ	0,020	0,10	<LQ

TABELA 4.22 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de amostras de peças quebradas de chaco com esmalte, da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
12 L	4,62	0,0132	0,010	0,06	0,050	15,60	8,310

Os resíduos de peças quebradas de vidrados (peças após a 2ª queima) devem ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes. Isto porque as concentrações de Al e Cr ficaram acima dos limites máximos de solubilização, no extrato solubilizado (TABELA 4.23), e para o extrato lixiviado os metais não ultrapassaram os limites máximos de lixiviação (TABELA 4.24).

TABELA 4.23 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de amostras de peças quebradas de vidrados, da indústria A.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
13 S	2,68	0,0013	<LQ	0,120	0,010	<LQ	<LQ

TABELA 4.24 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de amostras de peças quebradas de vidrados, da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
13 L	4,06	0,0009	<LQ	0,07	0,020	0,10	0,607

Para a amostra de estampo de gesso descartado, as concentrações de Cd e Pb ficaram acima dos limites máximos de solubilização nos extratos solubilizados, mesmo os L.Q. destes sendo maiores do que estes limites (TABELA 4.25). Nos extratos lixiviados não foram encontradas concentrações de metais acima dos limites de lixiviação (TABELA 4.26). Conseqüentemente, estes resíduos devem ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes.

TABELA 4.25 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de amostra de estampo de gesso descartado, da indústria A.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
14 S	<LQ	0,0004	0,020	<LQ	0,050	0,20	<LQ

TABELA 4.26 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de amostra de estampo de gesso descartado, da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
14 L	0,14	0,0008	<LQ	<LQ	0,040	0,60	0,010

Os resultados das análises, para as matérias-primas da indústria A, estão nas TABELAS 4.27 a 4.31.

As relações entre os tipos de argilas e os números dos extratos solubilizados e lixiviados estão na TABELA 4.27.

TABELA 4.27 – Correspondência entre e os n^{os} dos extratos solubilizados e lixiviados com os tipos de argila utilizados pela indústria A.

nº do extrato solubilizado	nº do extrato lixiviado	Tipo de Argila
15 S	15 L	Argila MVB - Varginha (SP)
16 S	16 L	Argila Branca - Suzano (SP)
17 S	17 L	Argila Floresta Borracha - Bento do Sul (SC)
18 S	18 L	Argila São Simão - São Simão (SP)
19 S	19 L	Argila MTPT - Tabatinga (PR)

Nos extratos solubilizados de argilas utilizadas pela indústria A (TABELA 4.28), os limites máximos de solubilização foram ultrapassados pelas concentrações de Al para quatro tipos destas, pelas concentrações de Cr para três tipos destas, e pela concentração de Pb para a argila MTPT proveniente de Tabatinga (PR), esta última possuindo uma coloração preta. Os extratos lixiviados destas amostras continham concentrações dos metais abaixo dos limites máximos de lixiviação (TABELA 4.29). Essas informações revelam que estas matérias-primas devem ser armazenadas em locais protegidos das intempéries para que suas solubilizações não alcancem os corpos d'água, neste caso de estudo em especial, o rio que passa ao lado desta indústria, e que desemboca no Rio Mogi-Guaçu. Estes dados também explicam porque as concentrações destes metais ultrapassaram os limites máximos de solubilização nos extratos solubilizados das peças quebradas de chacoite e de vidrados. Portanto, os resíduos gerados por estas argilas e seus produtos devem ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes.

Considerando-se o aspecto ambiental, seria melhor que a massa cerâmica não contivesse em sua composição a argila MTPT de tabatinga (PR), pois no extrato 29 S, a concentração de Pb ficou acima do limite máximo para solubilização (TABELA 4.28). Mas para isto, teria que haver um estudo para verificar se esta alteração prejudicaria a resistência do produto, tornando-o quebradiço.

TABELA 4.28 – Resultados das concentrações (em mg L⁻¹) dos metais nos extratos solubilizados, de amostras de argilas, da indústria A.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
15 S	0,18	<LQ	<LQ	0,030	<LQ	<LQ	<LQ
16 S	0,27	<LQ	<LQ	0,040	<LQ	<LQ	0,011
17 S	0,32	<LQ	<LQ	0,060	<LQ	<LQ	0,073
18 S	4,63	0,0043	<LQ	0,050	0,030	<LQ	0,102
19 S	3,22	0,0076	<LQ	0,060	0,020	0,30	0,228

TABELA 4.29 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de amostras de argilas, da indústria A.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
15 L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
16 L	0,07	<LQ	<LQ	<LQ	0,010	<LQ	0,006
17 L	1,30	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	0,20	0,006
18 L	0,81	0,0014	<LQ	<LQ	0,030	<LQ	0,058
19 L	3,47	0,0075	<LQ	<LQ	0,030	0,10	0,113

A indústria A utiliza em torno de 30 cores de esmaltes para a decoração de suas peças cerâmicas. Foram realizados testes de solubilização apenas para 9 cores destes esmaltes. Os testes de lixiviação não foram realizados por contenção de despesas, além do que os resíduos do galpão de preparo de esmalte analisados já haviam mostrado a contaminação por metais. Por conseguinte, os testes de solubilização somente foram realizados com o intuito de ter-se uma idéia de qual cor está contribuindo mais para um determinado contaminante.

As relações entre as cores dos esmaltes e os números dos extratos solubilizados estão na TABELA 4.30.

TABELA 4.30 – Correspondência entre e os n^{os} dos extratos solubilizados com as cores de esmaltes utilizados pela indústria A.

nº do extrato solubilizado	Cor do Esmalte
20 S	Esmalte – amarelo gema
21 S	Esmalte – azul céu
22 S	Esmalte – azul cobalto
23 S	Esmalte – branco
24 S	Esmalte – laranja
25 S	Esmalte – preto
26 S	Esmalte – verde cromo
27 S	Esmalte – vermelho cádmio
28 S	Esmalte – vinho

Dentre os extratos solubilizados das amostras de cores de esmaltes (TABELA 4.31), o que apresentou maior contribuição para contaminação foi o azul cobalto, contendo maiores concentrações de Al, Pb e Zn. O que teve maior

concentração de As foi o branco. O que mostrou maior concentração de Cr foi o vinho. E os que indicaram maiores concentrações de Cd foram azul céu, preto e vermelho cádmio.

TABELA 4.31 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de amostras de cores de esmaltes, da indústria A.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
20 S	2,24	0,0211	<LQ	<LQ	0,020	22,70	0,877
21 S	4,71	0,0057	0,010	<LQ	0,010	7,40	1,110
22 S	17,50	0,0028	<LQ	<LQ	0,020	31,60	130,000
23 S	1,15	1,7850	<LQ	<LQ	0,020	1,20	17,100
24 S	0,07	0,0024	<LQ	<LQ	0,010	1,10	<LQ
25 S	6,23	0,0052	0,010	<LQ	0,010	8,40	0,220
26 S	7,60	0,0039	<LQ	<LQ	0,010	10,40	0,314
27 S	<LQ	<LQ	0,010	<LQ	<LQ	0,20	<LQ
28 S	4,05	<LQ	<LQ	0,280	0,010	12,60	0,152

Caso a matéria-prima de gesso não contenha concentrações de cádmio e de chumbo acima dos limites de solubilização em seus extratos solubilizados, uma explicação para os resíduos de estampos de gesso descartados apresentarem esta situação é a seguinte. O chumbo neste resíduo pode ser proveniente do contato deste com a argila MTPT de Tabatinga (PR), tanto na etapa de conformação das peças cerâmicas na fabricação (em que a massa tem sua água absorvida pelo estampo para ficar firme), como no local onde ficam amontoados estes estampos, atrás da indústria A e próximo ao local onde também ficam os montes de argilas. Porém, como o Cd somente foi encontrado nas amostras de esmaltes como matérias-primas e nos resíduos que tiveram contato com esmalte, uma outra explicação para os descartes de estampos de gesso conterem, em seus extratos solubilizados, concentração acima do limite máximo de solubilização deste metal, é que estes resíduos possam ter sido contaminados pelo galpão de preparo de esmalte que também fica atrás da indústria A, próximo aos amontoados de estampos.

Uma melhor visualização, dos locais da indústria A onde estão sendo gerados os metais que estão acima dos Limites, está na FIGURA 4.4.

INDÚSTRIA A

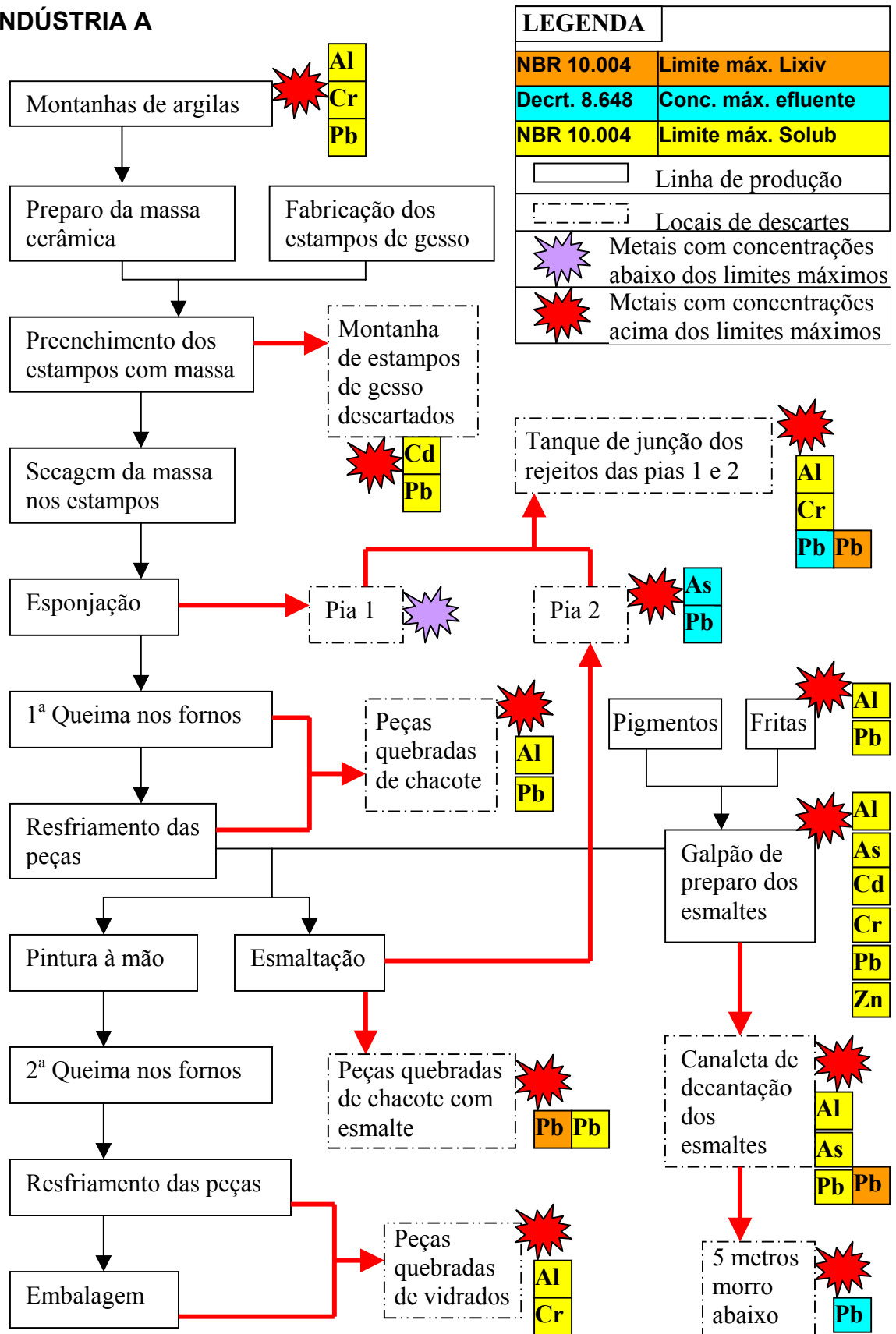


FIGURA 4.4 – Correlação entre os locais da indústria A e os metais que ultrapassaram os limites de lixiviação, de solubilização e de emissão de efluentes.

Os resultados das análises, para os resíduos da indústria B, estão nas TABELAS 4.32 a 4.36.

Para a indústria B, na canaleta que atravessa o interior desta (TABELA 4.32), os extratos solubilizados das amostras tiveram valores acima dos limites máximo de solubilização para Al, Cr e Pb, mesmo o valor de LQ para o Pb sendo maior do que este limite. O valor de LQ para o Cd não alcançou o do limite de solubilização.

TABELA 4.32 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de amostras da canaleta que passa pelo interior da indústria B.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
29 S	0,43	0,0068	<LQ	0,036	0,054	0,70	0,019
30 S	0,42	0,0027	<LQ	0,057	0,040	<LQ	0,027
31 S	0,47	0,0021	<LQ	0,056	0,035	0,12	0,032
32 S	0,34	0,0013	<LQ	0,057	0,033	<LQ	0,025
33 S	0,32	0,0018	<LQ	0,053	0,041	<LQ	0,025
34 S	0,30	0,0071	<LQ	0,060	0,020	<LQ	<LQ
35 S	0,32	0,0024	<LQ	0,052	0,043	<LQ	0,023
36 S	0,34	0,0046	<LQ	0,052	0,038	<LQ	0,032

Os resíduos deste local deveriam ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes, contudo deve ser em aterro industrial classe I – perigoso, pelos resultados de extratos lixiviados que também ultrapassaram os limites de lixiviação (TABELA 4.33). No caso do Pb, o valor do extrato lixiviado foi 3,23 vezes maior, na amostra 34 L, do que o limite máximo de lixiviação.

TABELA 4.33 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de amostras da canaleta que atravessa a indústria B.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
29 L	0,48	<LQ	0,024	0,05	0,061	7,14	0,051
30 L	0,59	<LQ	0,021	0,05	0,221	4,60	0,050
31 L	0,51	<LQ	0,021	0,05	0,046	2,66	0,033
32 L	0,45	<LQ	0,036	0,05	0,030	5,13	0,075
33 L	0,36	<LQ	0,016	0,05	0,021	4,13	0,052
34 L	0,35	<LQ	0,012	0,05	0,016	16,16	0,158
35 L	0,33	0,0024	0,012	0,05	0,015	2,48	0,045
36 L	0,33	<LQ	0,022	0,05	0,016	0,37	0,049

Na indústria B, também foram realizadas coletas das Pias em separado, com o propósito de verificar para algum destes locais, se os resíduos poderiam não ser dispostos em aterro industrial classe I – perigoso.

A TABELA 4.34 mostra os resultados das análises, na indústria B, para o local da canaleta que recebe os resíduos da Pia 1 – de preparo da massa, sendo que num local anterior esta canaleta recebe rejeitos da Pia 2 – de lavagem de utensílios da decoração. Por esta tabela percebe-se que as concentrações (mg L^{-1}) dos metais no extrato solubilizado ultrapassam os limites de solubilização para Al e Pb, mesmo o valor de LQ para o chumbo não alcançando este Limite. O LQ para o Cd também foi maior do que o limite de solubilização, neste caso, não podendo ser afirmado algo. Portanto, estes resíduos foram classificados na classe II – não inertes. Os resultados do extrato lixiviado (TABELA 4.35), deste mesmo local, mostraram que a amostra coletada deste resíduo não contém concentrações de metais acima dos limites de lixiviação, assim sendo os rejeitos deste local não são classificados como classe I - perigosos.

TABELA 4.34 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de amostra de local da canaleta que passa após a Pia 1 – do preparo da massa e a Pia 2 – de lavagem de utensílios da decoração, da indústria B.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
37 S	0,37	0,0092	<LQ	0,042	0,054	1,17	0,060

TABELA 4.35 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de amostra de local da canaleta que passa após a Pia 1 – de preparo da massa e da Pia 2 – de lavagem de utensílios da decoração, da indústria B.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
37 L	0,43	0,0015	0,026	0,04	0,802	3,31	0,032

A amostra da canaleta que recebe os rejeitos da Pia 2 – lavagem dos utensílios da decoração (TABELA 4.36), não continha mais do que 0,5 % de sólidos suspensos, sendo que os resultados de análise de metais evidenciaram que as concentrações (mg L^{-1}) não ultrapassaram os limites de lixiviação, mas para o chumbo, o limite máximo de emissão de efluentes (Decreto 8.468), foi ultrapassado.

Por isso, legalmente, os resíduos deste local não podem ser lançados direta ou indiretamente nos corpos d'água.

TABELA 4.36 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais no extrato lixiviado/efluente, de amostra de local da canaleta que passa após a Pia 2 – de lavagem de utensílios da decoração, da indústria B.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
Conc. máx. efluente		0,2000	0,200		1,000	0,50	5,00
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado/efluente	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
20 F	0,25	0,0056	<LQ	0,04	0,047	0,91	0,027

Nas TABELAS 4.37 a 4.40, estão mostrados os resultado de concentrações de metais para as matérias-primas da indústria B.

As concentrações nos extratos solubilizados de fritas ficaram acima dos limites de solubilização para Al e Pb (TABELA 4.37). Entretanto, para os extratos lixiviados, não foram encontradas concentrações de metais acima dos limites de lixiviação (TABELA 4.38). Assim sendo, os resíduos de fritas devem ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes.

TABELA 4.37 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais no extrato solubilizado, de amostra de fritas, da indústria B.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
38 S	0,22	0,0023	<LQ	<LQ	0,010	0,20	<LQ

TABELA 4.38 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais no extrato lixiviado, de amostra de fritas, da indústria B.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
38 L	0,07	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,70	<LQ

A amostra de argila pronta, com procedência de Campo Largo (PR), utilizada na indústria B, teve em seu extrato solubilizado a indicação de que os

resíduos que contenham este material devam ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes. Isto porque as concentrações deste extrato ultrapassaram os limites de solubilização para o Al e o Cr (TABELA 4.39). Já os extratos lixiviados tiveram concentrações de metais abaixo dos limites de lixiviação (TABELA 4.40).

TABELA 4.39 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais no extrato solubilizado, de amostra de argila pronta, da indústria B.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
39 S	1,33	0,0044	<LQ	0,050	0,020	<LQ	<LQ

TABELA 4.40 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais no extrato lixiviado, de amostra de argila pronta, da indústria B.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
39 L	0,16	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	<LQ	<LQ

Caso os resíduos da Pia 1 – preparo da massa, na indústria B, não recebessem os resíduos da Pia 2 – decoração, supõe-se que, assim como no caso da indústria A, os resíduos da 1ª Pia não conteriam concentrações destes metais, Al e Pb, acima de nenhum daqueles limites. Isto porque os teores altos de metais estão presentes nos pigmentos utilizados para a decoração das peças cerâmicas, e não nas matérias-primas utilizadas para o preparo das massas cerâmicas.

Uma explicação, para que nos locais da canaleta mais à frente das pias, os resíduos tenham sido classificados como classe I – perigosos, é a de que os metais estão acumulando-se ao longo da canaleta nos lodos. Além disso, também num local mais à frente da canaleta, são estocados as matérias-primas, fazendo parte destas as argilas, os pigmentos e as fritas. Através do manuseio destes materiais, quando ocorrem perdas ao caírem no chão, as águas de lavagem deste local escorrem para a canaleta.

Através da FIGURA 4.5, pode-se ter uma melhor percepção para o entendimento de qual etapa, do processo produtivo da indústria B, está gerando cada tipo de resíduo contendo seus respectivos agentes poluidores, ou seja, os metais que estão acima dos limites de lixiviação, de solubilização e de emissão de efluentes.

Os resultados das análises, para os resíduos da indústria C, estão nas TABELAS 4.41 a 4.54.

Na indústria C, na canaleta de resíduos de preparo da massa cerâmica e de preparo dos estampos de gesso, as concentrações encontradas para os metais estão nas TABELAS 4.41 e 4.42, respectivamente para os extratos solubilizados e os lixiviados. Nota-se que nos solubilizados, para o Al, Cd, Cr e Pb as concentrações ultrapassaram os limites de solubilização. Já para os lixiviados nenhum dos metais tiveram suas concentrações acima dos limites. Portanto, os resíduos deste local são classificados como classe II – não inertes.

TABELA 4.41 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de resíduos de preparo de massa e estampos, da indústria C.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
50 S	0,37	0,0003	0,012	0,062	0,056	<LQ	0,027
51 S	0,34	0,0006	<LQ	0,059	0,052	<LQ	0,024
52 S	0,34	0,0004	<LQ	0,059	0,058	<LQ	0,031
53 S	0,37	<LQ	<LQ	0,062	0,061	<LQ	0,027
54 S	1,15	0,0006	<LQ	0,080	0,040	0,10	<LQ
55 S	0,66	0,0015	<LQ	0,080	0,030	0,10	0,069

TABELA 4.42 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de resíduos de preparo de massa e de estampos, da indústria C.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
50 L	0,58	<LQ	0,023	0,05	0,111	0,54	0,056
51 L	0,66	<LQ	0,026	0,05	0,052	1,31	0,062
52 L	0,64	<LQ	0,018	0,05	0,091	0,78	0,059
53 L	0,68	<LQ	0,021	0,05	0,061	0,11	0,050
54 L	4,39	<LQ	0,010	0,04	0,050	0,30	0,126
55 L	3,80	<LQ	0,010	<LQ	0,040	0,60	0,017

Os resíduos da Pia 1 – de lavagem dos utensílios da decoração com tinta a óleo, da indústria C, tiveram concentrações de Al e Cr acima dos limites de solubilização nos extratos solubilizados (TABELA 4.43). Para os extratos lixiviados, as concentrações do Pb ultrapassaram o limite de lixiviação (TABELA 4.44). Isto indica que os resíduos deste local devem ser dispostos em aterro industrial classe I – perigosos.

TABELA 4.43 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de resíduos da Pia 1 – decoração com tinta a óleo, da indústria C.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
46 S	0,32	0,0051	<LQ	0,050	0,149	<LQ	0,022
47 S	0,32	0,0026	<LQ	0,052	0,055	<LQ	0,023
48 S	0,28	0,0015	<LQ	0,030	0,100	<LQ	<LQ
49 S	0,25	0,0012	<LQ	0,040	0,030	<LQ	<LQ

TABELA 4.44 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de resíduos da Pia 1 – de decoração com tinta a óleo, indústria C.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
46 L	0,35	<LQ	0,013	0,05	0,063	32,37	0,119
47 L	0,66	<LQ	0,013	0,05	0,061	8,10	0,543
48 L	0,52	<LQ	<LQ	<LQ	0,050	0,60	0,138
49 L	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	0,030	2,80	0,503

Os extratos solubilizados de amostras da Pia 2 – de lavagem dos utensílios da decoração com pistola (aerografia), da indústria C, indicam que para Al, Cr e Pb os limites de solubilização foram ultrapassados (TABELA 4.45). Os resíduos deste local deveriam ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes, se não fossem pelos resultados de concentrações dos lixiviados, que mostram as concentrações do Pb acima do limite de lixiviação (TABELA 4.46), sendo que para o extrato 44 L, a concentração encontrada foi de 28,6 vezes a mais do que este limite (ou seja, 2760 % maior). Assim, estes resíduos devem ter como destino o aterro industrial classe I – perigosos.

TABELA 4.45 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de resíduos da Pia 2 – de aerografia, da indústria C.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
40 S	0,36	0,0009	<LQ	0,048	0,054	0,30	0,028
41 S	0,35	0,0005	<LQ	0,058	0,046	<LQ	0,035
42 S	0,32	0,0006	<LQ	0,052	0,035	<LQ	0,025
43 S	0,34	0,0010	<LQ	0,055	0,135	<LQ	0,030
44 S	0,22	0,0015	<LQ	0,040	0,020	0,10	<LQ
45 S	0,28	<LQ	<LQ	0,050	0,010	0,10	0,005

TABELA 4.46 – Resultados das concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de resíduos da Pia 2 – de aerografia, da indústria C.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
40 L	0,32	<LQ	<LQ	0,04	0,035	15,28	0,110
41 L	0,38	<LQ	<LQ	0,05	0,082	3,09	0,193
42 L	0,33	<LQ	<LQ	0,04	0,023	0,44	0,075
43 L	1,29	<LQ	<LQ	0,05	0,100	12,30	0,590
44 L	0,28	<LQ	<LQ	<LQ	0,040	143,00	48,600
45 L	0,48	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	63,10	0,502

Os resíduos de peças quebradas das cerâmicas têm suas concentrações de metais indicadas nas TABELA 4.47 a 4.54.

O extrato solubilizado do chacote (peça cerâmica que já sofreu a 1ª queima, mas que ainda não recebeu decoração de esmalte), revelou que as concentrações de Al, Cr e Pb ficaram acima dos limites de solubilização (TABELA 4.47). Para o extrato lixiviado, as concentrações dos metais ficaram abaixo dos limites de lixiviação (TABELA 4.48). Portanto, este tipo de resíduo deve ser disposto em aterro industrial classe II – não inertes.

TABELA 4.47 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de resíduos de peças quebradas de chacote, da indústria C.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
56 S	10,20	<LQ	<LQ	0,130	0,020	0,10	<LQ

TABELA 4.48 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de resíduos de peças quebradas de chacote, da indústria C.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
56 L	1,67	0,0014	0,017	0,05	0,309	0,40	0,026

Através dos resultados do extrato solubilizado de peças de chacote com esmalte (peça cerâmica que sofreu a 1ª queima, recebeu a esmaltação, mas que ainda não sofreu a 2ª queima, ou seja, o esmalte não foi vitrificado) percebe-se que o Cr e o Pb tiveram suas concentrações acima dos limites de solubilização

(TABELA 4.49), sendo que este tipo de resíduo deveria ser enviado a um aterro industrial classe II – não inertes. Entretanto, a concentração de Pb no extrato lixiviado ficou acima do limite máximo de lixiviação (TABELA 4.50). Portanto estes resíduos devem ser dispostos em aterro industrial classe I – perigoso.

TABELA 4.49 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de peças quebradas de chacoite com esmalte, da indústria C.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
57 S	0,13	<LQ	<LQ	0,360	0,100	0,10	<LQ

TABELA 4.50 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de peças quebradas de chacoite com esmalte, da indústria C.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
57 L	1,07	0,0013	0,404	0,05	0,128	21,66	0,208

As análises dos extratos de amostra de peças quebradas de vidrados (peças cerâmicas que já sofreu a 2ª queima, ou seja, o esmalte já foi vitrificado), mostraram que para o solubilizado a concentração de Cr ultrapassou o limite máximo de solubilização (TABELA 4.51). Para o extrato lixiviado, as concentrações de metais não ultrapassaram os limites de lixiviação (TABELA 4.52). Então, este tipo de resíduo deve ser disposto em aterro industrial classe II – não inertes.

TABELA 4.51 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de resíduos de peças quebradas de vidrados, da indústria C.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
58 S	0,13	<LQ	<LQ	0,270	<LQ	<LQ	<LQ

TABELA 4.52 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de resíduos de peças quebradas de vidrados, da indústria C.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
58 L	1,47	0,0016	0,017	0,05	0,286	0,31	0,035

Para os resíduos de peças quebradas decoradas a frio (que receberam pintura com tinta a óleo ou que passaram pela aerografia), o extrato solubilizado indicou que as concentrações de Al e Cr ficaram acima dos limites de solubilização (TABELA 4.53). Nos extratos lixiviados as concentrações de metais não ficaram acima dos limites de lixiviação (TABELA 4.54). Em consequência, este tipo de resíduo deve ser disposto em aterro industrial classe II – não inertes.

TABELA 4.53 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de resíduos de peças quebradas decoradas a frio, indústria C

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
59 S	1,12	<LQ	<LQ	0,490	0,330	<LQ	<LQ

TABELA 4.54 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de resíduos de peças quebradas decoradas a frio, da indústria C.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
59 L	1,59	0,0016	0,021	0,05	0,366	2,14	0,066

A concentração de Al, do extrato solubilizado de purpurinas (matéria-prima da indústria C), ficou acima do limite de solubilização (TABELA 4.55). Para o extrato lixiviado, as concentrações não ultrapassaram os limites de lixiviação (TABELA 4.56). Assim sendo, os resíduos que contenham este material devem ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes.

TABELA 4.55 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos solubilizados, de purpurinas, da indústria C.

Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005
nº do extrato solubilizado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
60 S	1,46	<LQ	<LQ	<LQ	0,040	<LQ	1,090

TABELA 4.56 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais nos extratos lixiviados, de purpurinas, da indústria C.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00	
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
60 L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	<LQ	3247,000

Notando-se a FIGURA 4.6, pode-se ter uma compreensão melhor de onde está havendo concentrações de metais acima dos limites, nas etapas do processo produtivo da indústria C.

INDÚSTRIA C

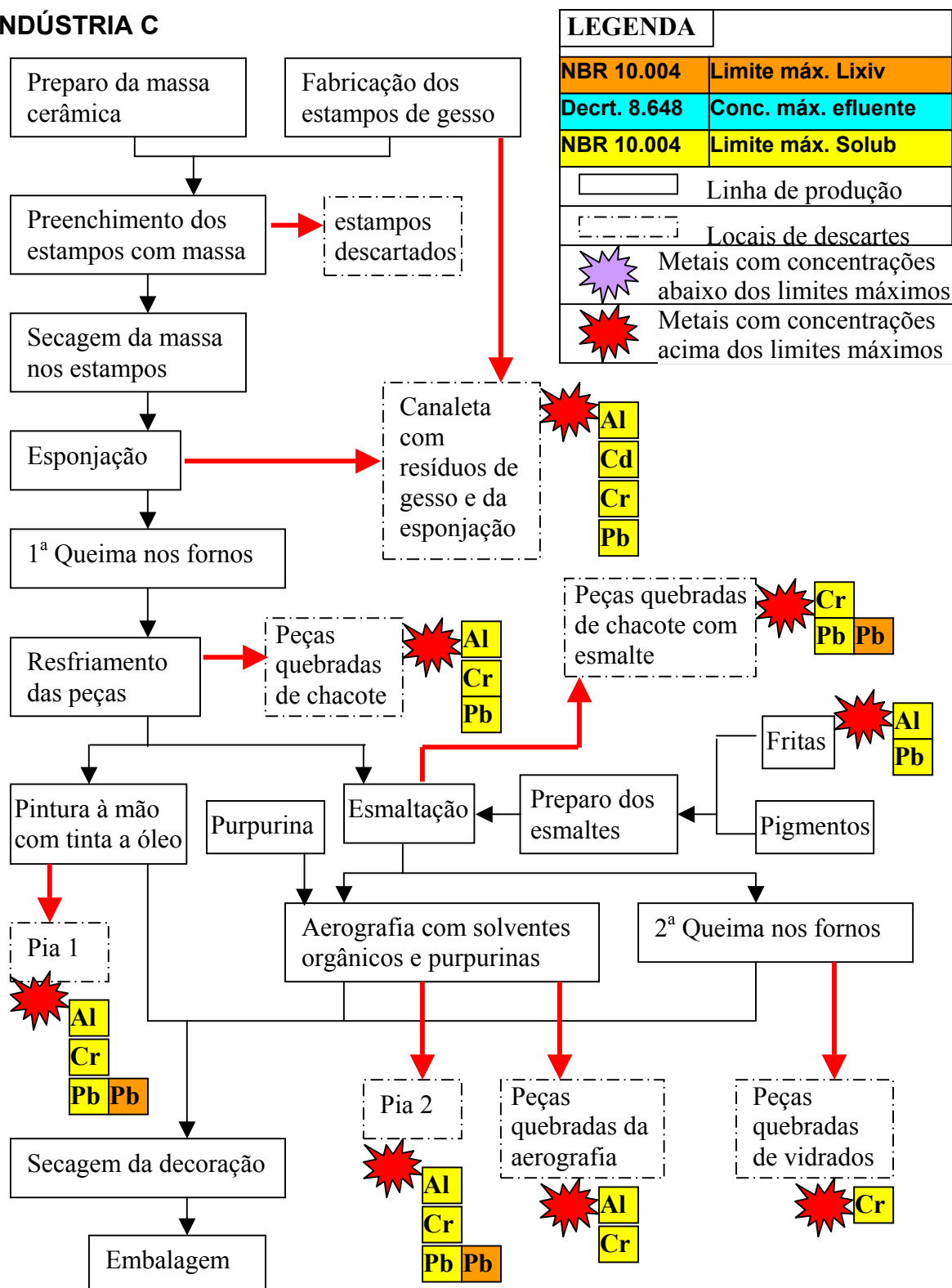


FIGURA 4.6 – Locais da indústria C e respectivos metais que tiveram suas concentrações acima dos limites de Solubilização e de Lixiviação.

Nas Tabelas 9.10 a 9.19 dos Apêndices estão mostrados os resultados de concentrações de alguns testes juntamente com os resultados de suas respectivas repetições, além dos dados calculados de desvio-padrão, coeficiente de variação, erro absoluto e erro relativo.

As repetições dos testes foram realizadas somente em algumas amostras pela razão do elevado custo das análises, se fossem realizadas em todas.

As variações nos parâmetros estatísticos mencionados foram grandes devido à heterogeneidade das amostras sólidas e também pelo fato de se ter somente uma repetição de teste para cada amostra ($n=2$, ou seja, a quantidade de dados para se efetivar cada cálculo é de 2). Logicamente se fossem realizadas mais replicatas para cada amostra, os desvios-padrão e coeficientes de variação seriam menores, indicando uma melhor precisão entre os resultados de concentrações destas repetições, sendo que a mesma explicação vale para a exatidão entre estes resultados, pois com maior número de replicatas os erros absolutos e os erros relativos também seriam mais baixos.

Ocorre que, além do encarecimento no preço final das análises, o tempo também foi um fator limitante para se realizar mais replicatas, pois cada teste de lixiviação tem duração de 24 horas, podendo estender-se até a 28 horas (e realmente quase todos duraram esse tempo extra); e cada teste de solubilização demora uma semana para ser completado. Ademais, há o tempo gasto para se efetivar as filtrações posteriores a ambos os testes. Insira-se ainda, o tempo despendido para as coletas e as preparações das amostras.

Contudo, mesmo não se conseguindo boas exatidões e precisões, os resultados de concentrações das replicatas, em 80 % destas, confirmaram para os mesmos metais do primeiro teste a ultrapassagem dos respectivos limites máximos. Ou seja, para um determinado extrato de um teste, um metal que teve sua concentração acima do limite máximo, na realização da réplica deste teste, para outra parcela da mesma coleta de amostra, este mesmo metal teve sua concentração acima deste limite também.

Para as duas replicatas 46-R S e 51-R S, os metais que ultrapassaram os limites nestes testes não ultrapassaram em seus respectivos testes originais. Entretanto, em seus primeiros testes outros metais ultrapassaram os limites. Uma explicação para isto é que nestes testes, as concentrações de todos os metais ficaram próximos aos LQs correspondentes, portanto como a exatidão e a precisão não foram tão boas, se os LQs fossem menores, talvez seriam confirmados os resultados destas replicatas. Ainda assim, nestas replicatas o resultado ambiental foi conservado, pois para estas e seus respectivos testes originais, o destino a ser dado aos resíduos é o mesmo.

Do local adjacente ao Rio Mogi Guaçu, numa poça ao meio da vegetação próxima aos montes de resíduos que, predominantemente, a olho nu, podiam ser identificados como sendo de indústrias de cerâmicas artísticas, a amostra continha menos do que 0,5 % de sólidos suspensos, e os resultados de concentrações de metais (TABELA 4.57) não ultrapassaram os limites de lixiviação e de emissão de efluentes (Decreto 8.468). Vale ressaltar que a época em que esta amostra foi coletada era de seca, sendo que esta poça então poderia não ser de águas provenientes de lixiviação e/ou solubilização por águas de chuva ou alagamentos deste rio mencionado.

TABELA 4.57 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) dos metais no extrato lixiviado/efluente, de alagado próximo a resíduos de indústrias de cerâmicas artísticas, de local adjacente ao Rio Mogi Guaçu.

Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00	
Conc. máx. efluente		0,2000	0,200		1,000	0,50	5,00
L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005
nº do extrato lixiviado/efluente	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
21 F	0,28	0,0039	<LQ	0,05	0,038	<LQ	0,018

A FIGURA 4.7 mostra o local onde foi coletada a amostra desta poça em uma área adjacente ao Rio Mogi-Guaçu.



FIGURA 4.7 – Região alagadiça em que foi realizada uma coleta. Ao fundo é avistada a vegetação onde são despejados os resíduos

A FIGURA 4.8 mostra os resíduos, de indústrias cerâmicas, próximos a esta poça.



FIGURA 4.8 – Despejos das caçambas contendo os resíduos (lodos e estampos de gesso) em locais adjacentes ao Rio Mogi-Guaçu, em Porto Ferreira (SP).

A FIGURA 4.9 mostra uma rua de Porto Ferreira (SP), onde estes resíduos eram despositados, até o início deste ano (2003). Como esta área era alagável em épocas de chuvas, em meados deste ano, foi construída uma avenida asfaltada, mais elevada do que esta de terra. E supõe-se que os despejos deste tipo de resíduos, após esta obra, tenham sido findados. Na FIGURA 4.10 é visto o Rio Mogi-Guaçu com Porto Ferreira (SP) ao fundo, sendo que entre estas duas localidades, está a vegetação por onde são despejadas (ou pelo menos eram até meados deste ano) as caçambas provenientes das indústrias de cerâmica desta cidade. A rua de terra, mostrada na FIGURA 4.8, é uma ligação entre a ponte evidenciada na FIGURA 4.10 e a referida cidade.



FIGURA 4.9 – Locais adjacentes ao Rio Mogi-Guaçu onde são despejadas as caçambas contendo os resíduos gerados pelas Indústrias de Cerâmicas Artísticas de Porto Ferreira (SP).



FIGURA 4.10 – Rio Mogi-Guaçu. Ao fundo avista-se Porto Ferreira (SP). Pela vegetação, desde a cidade até o rio, são despejados os resíduos.

4.3 – Compostos Orgânicos

Os resultados de análises, das Pias 1 e 2 da indústria C, através de GC/MS (Cromatografia Gasosa com Espectrofotômetro de Massa), realizadas (como serviços prestados) no Laboratório de Análises Puriquima, São Paulo-SP, estão na TABELA 4.58.

Como estas três substâncias orgânicas são voláteis, suas concentrações foram comparadas com os limites de odor, sendo que para o tolueno e o xileno suas respectivas concentrações ficaram acima destes limites. Já para o benzeno o limite de detecção não alcançou o limite de odor, entretanto, dado o intervalo deste último, supõe-se que as concentrações do benzeno nas amostras devam tê-lo atingido.

TABELA 4.58 – Resultados de concentrações (em mg L^{-1}) de orgânicos das amostras das Pias 1 e 2 da indústria C.

Limite de odor	0,0048-0,015	0,0094	0,00435
LT-MP ou TLV-TWA	0,032	0,188	0,434
Limite NBR 10.004	0,064	-	-
LT-NR 15 (Brasil)	-	0,290	0,340
LOCAL DE AMOSTRAGEM	Benzeno (mg L^{-1})	Tolueno (mg L^{-1})	Xileno (mg L^{-1})
Pia 1 – tinta a óleo	<0,005	0,039	<0,005
Pia 2 – aerografia	<0,005	0,464	0,015

Nota-se que apenas a concentração do tolueno, na amostra da Pia 2, ultrapassou o Limite de LT-MP (Limite de Tolerância – Média Ponderada) ou TLV-TWA (“Threshold Limit Value – Time Weighted Average” – 8 horas), e o Limite de LT-NR 15 Brasil (Limite de Tolerância – Norma Regulamentadora nº15, Brasil, Portaria 3.214 da lei 6.514 de 22/12/1977 de Consolidação das Leis de Trabalho).

A norma NBR 10.004 (Resíduos Sólidos) informa que a concentração mínima (para considerar um resíduo como perigoso) é de 20 mg L^{-1} para o benzeno. E para o tolueno e xileno, não fornece valor de concentrações, porém diz que o resíduo será classificado como classe I – perigoso, caso apresente toxicidade possuindo uma ou mais substâncias constantes na listagem nº 4 (o tolueno está nesta lista) e apresentando periculosidade. Segundo informações de toxicocinética e toxicodinâmica (ICB-UFMG, 2003), conclui-se que o tolueno apresenta esta periculosidade devido às suas toxicidades aguda e crônica. Esta norma também diz que benzeno, tolueno e xileno são inflamáveis e tóxicos.

5 – CONCLUSÕES

Comparando-se os elementos metálicos de pigmentos e fritas (utilizados na decoração das peças cerâmicas) encontrados através do levantamento e estudo do processo produtivo, os elementos de maior toxicidade e os elementos que possuem limites estabelecidos na norma NBR 10.004/87, pôde-se escolher quais destes elementos teriam suas concentrações determinadas, mediante análises de ICP-AES (espectrofotometria de emissão atômica com plasma induzido) e de AAS-chama (espectrofotometria de absorção atômica com chama), nos extratos solubilizados e lixiviados dos resíduos amostrados:

- Al, Cr, Cu, Zn e Pb enquadram-se nestes três requisitos;
- Cd, mesmo não estando entre os elementos desta lista de pigmentos e fritas, este metal foi escolhido para ser analisado pelo motivo de um dos esmaltes, utilizados na decoração, ter o nome de vermelho cádmio, além de estar dentro dos outros dois requisitos;
- As, apesar de também não pertencer a esta lista de pigmentos e fritas, foi selecionado por ser um dos metais que, no meio ambiental, apresentam maior toxicidade, e por possuir limite estabelecido na NBR 10.004/87;
- Co e V foram escolhidos porque, ainda que não haja limites estabelecidos na NBR 10.004/87 até o momento presente, para comparações com os resultados de concentrações encontrados, um dos esmaltes tem o nome de azul cobalto, além disso, estão listados entre aqueles elementos de pigmentos e fritas e possuem características toxicidades.

Entre os metais procurados nos extratos das amostras, neste trabalho, foram confirmadas as presenças da maioria destes, através das análises com ICP-AES e AAS-chama.

O metal que teve maior percentual acima de seu limite máximo de lixiviação, nos resíduos de indústrias de cerâmicas artísticas, foi o chumbo, chegando a um valor 2532 % maior em um dos extratos das amostras do galpão de preparo dos esmaltes da indústria A. Por possuírem concentrações de metal acima deste limite de lixiviação, os resíduos deste local foram classificados como classe I – perigosos.

Nos extratos solubilizados, de amostras coletadas para este trabalho, os metais, cujas concentrações ultrapassaram seus respectivos limites máximos de solubilização, foram Al, As, Cd, Cr, Pb e Zn. Os resíduos que obtiveram estes resultados de concentrações acima de seus limites de solubilização, receberam a classificação de classe II – inertes, a não ser que já tenham sido classificados como classe I.

O As e o Pb, em alguns extratos de amostras praticamente líquidas

(com menos do que 0,5 % de sólidos suspensos), estiveram com concentrações acima de seus limites máximos de emissão de efluentes (Decreto nº 8.468/76). Portanto, os resíduos de onde foram coletadas estas amostras, legalmente não podem ser lançados, direta ou indiretamente, aos corpos d'água.

O Cu não ultrapassou seus limites de lixiviação, de solubilização e de emissão de efluentes.

O V e o Co apresentaram concentrações acima de seus L.Q.s em alguns extratos processados, contudo não puderam ser discutidos, por não haver ainda limites máximos de solubilização e de lixiviação estabelecidos na norma NBR 10.004/87, da ABNT.

Para os resíduos de estampos de gesso, foi confirmada sua classificação de classe II – não inertes, através dos resultados das análises, pois as concentrações de Cd e Pb ultrapassaram os limites máximos de solubilização. O interesse maior na confirmação da classificação destes resíduos reside no fato de se haver uma enorme quantidade de descartes destes materiais.

Os resíduos de peças quebradas, que também formam um grande montante de descartes destas indústrias, tiveram sua classificação como classe II – não inertes, com exceção dos resíduos de peças quebradas com esmalte que não sofreram a 2ª queima, estes obtendo classificação como classe I – perigoso.

Dentre os extratos solubilizados das amostras de cores de esmaltes, o que apresentou maior contribuição para contaminação foi o azul cobalto, contendo concentrações de Al, Pb e Zn acima de seus limites de solubilização. O que teve concentração de As acima de seu limite máximo foi o esmalte branco. O esmalte vinho mostrou concentração de Cr acima de seu limite. Os esmaltes que indicaram concentrações de Cd acima de seus limites foram azul céu, preto e vermelho cádmio. O cobalto teve maior concentração no extrato solubilizado do esmalte azul céu, e não no azul cobalto como foi presumido, entretanto este metal não possui ainda um limite na norma NBR 10.004/87 para ser comparado.

As matérias-primas de argilas, nos locais onde estão sendo estocadas vêm sofrendo ação das intempéries, sendo que os resultados das análises dos extratos de solubilização comprovaram que Al, Cr e Pb solubilizam-se com concentrações acima dos limites máximos. Portanto, estes materiais são classificados como classe II – não inertes.

As matérias-primas de fritas tiveram as concentrações de Al e Pb acima dos limites de solubilização, em seus extratos, por isso estes materiais foram classificados como classe II – não inertes.

O extrato de solubilização das purpurinas, utilizadas como matéria-prima na indústria de cerâmica a frio, somente teve concentração de Al acima do limite máximo, obtendo classificação de classe II – não inertes. Entretanto, deve-se

atentar ao fato de que na norma NBR 10.004/87, na listagem dos limites máximos de lixiviação, não há limite estabelecido para o Zn, sendo que a análise do extrato lixiviado revelou uma concentração muito alta, de 3247 mg L⁻¹.

Para a determinação das concentrações dos resíduos orgânicos (benzeno, tolueno e xileno que são compostos de thinner e vernizes utilizados como solventes na pintura da cerâmica a frio), através de análises pela técnica de GC/MS (cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massas), foram obtidos resultados de concentrações de tolueno acima dos limites de tolerância, por exemplo do LT-NR 15 (de Norma Regulamentadora, da lei 6.514, de 22/12/1977, de Consolidação das Leis de Trabalho). Além disso, pela norma NBR 10.004/87 (Resíduos Sólidos) o resíduo que contém tolueno é inflamável, tóxico e conforme ICB-UFMG (2003) apresenta periculosidade, portanto, sendo classificado como classe I – perigoso. Os resultados das análises também mostraram que as concentrações do benzeno e do xileno ficaram abaixo destes limites especificados.

Dentre as indústrias de cerâmicas artísticas de Porto Ferreira, SP, contatadas pelo SINDICER (Sindicato de Indústrias de Cerâmicas Artísticas de Porto Ferreira), somente os donos destas três indústrias, A, B e C, deixaram este trabalho de caracterização ser realizado com seus resíduos, e ainda assim, somente após a apresentação das duas proposições seguintes:

- Um motivo proposto, para estas indústrias concordarem em deixar este trabalho de caracterização e classificação ser realizado com seus resíduos, foi o de poderem enquadrar-se aos requisitos de normas da NBR 10.000, sendo este um importante passo para a futura certificação das mesmas na ISO 14.000 (Sistema de Gestão Ambiental).
- Outro ponto levantado foi que, pelo conhecimento popular, as cerâmicas seriam inertes já que vem das argilas, portanto os resultados encontrados para seus resíduos não mostrariam que estas empresas estariam poluindo e/ou contaminando com os despejos destes, e conseqüentemente não seriam multadas pelos órgãos de fiscalização, neste caso pela CETESB de Pirassununga.

Uma possível suposição para o receio dos donos das indústrias, na aceitação da realização deste trabalho, seria o da exposição pública e o que isto poderia causar, como uma possível multa por parte de órgãos fiscalizadores ambientais, por exemplo a CETESB.

O levantamento de dados e as classificações dos resíduos deste trabalho constituem-se na base adequada para a proposta de formas de disposição destes RSI. É importante, e quanto antes melhor, ser implantado este programa de gestão de resíduos gerados para este tipo de indústria, a de cerâmica artística, em Porto Ferreira (SP), pois sendo esta uma cidade de médio-pequeno porte (mais de 52.000 habitantes), que oficialmente contabiliza cerca de 108 indústrias de

Cerâmicas Artísticas – o número real pode ser bem maior (economia informal) – e em apenas uma das indústrias estudadas (indústria A, com produção de 300.000 peças/mês), ocorre o descarte de 27 toneladas ao mês entre estampos e peças quebradas e 300 kg ao mês de resíduos da decoração.

Um problema da presente situação de não haver ainda uma correta gestão destes resíduos, são os gastos que já ocorreram na troca da tubulação, da rede de esgotos da cidade, entupida pelo transporte, aos corpos d'água, dos lodos provenientes do processo industrial.

Além desta questão, é também de grande relevância, para a saúde pública e ambiental, o fato de haverem substâncias incorporadas a estas lamas, como metais pesados e alguns compostos orgânicos, constituintes dos materiais empregados na etapa de decoração do processo produtivo destas indústrias de cerâmicas artísticas.

Outra circunstância a ser considerada é o da deposição destes resíduos em qualquer localidade desta cidade, pois logo que se iniciou a realização deste trabalho, já se percebeu um impacto visual, por aqueles amontoados de resíduos espalhados pelos terrenos baldios da cidade; por algumas garagens de domicílios que estavam abarrotados destes resíduos saindo pelos portões de grades ao invés de guardarem carros; e por fim, pelos locais adjacentes ao rio Mogi-Guaçu que estavam salpicados de pilhas de estampos de cerâmicas com os demais resíduos destas indústrias, e o que é mais preocupante, juntamente com qualquer lixo, como resto de móveis e etc, ou seja, estes resíduos destas indústrias estavam servindo de chamariz para serem jogados outros tipos de lixos da cidade, transformando esta área em lixão.

Devido à maneira que os rejeitos estão sendo presentemente dispostos, direta ou indiretamente, os lixiviados/solubilizados desses resíduos devem estar migrando em direção ao Rio Mogi-Guaçu, que passa pela cidade em questão, sem tratamento algum para a retenção de metais e outras substâncias tóxicas.

Este trabalho de caracterização serviu principalmente para revelar que estes resíduos não são inertes como se pensava anteriormente. Estas concentrações de metais e orgânicos encontradas foram uma surpresa, pois como estes resíduos de cerâmicas provêm das argilas, que são matérias-primas extraídas da terra, não se estava esperado que estes resíduos resultassem em perigosos – classe I, no máximo estava sendo esperado que se mostrassem como classe II – não inertes.

Há a necessidade de algo ser feito para mudar esta presente situação, e isto se faz através da correta gestão destes resíduos, que pode ser incentivada a ocorrer pela mobilização da sociedade e pela vontade de quem possui os meios técnicos e financeiros necessários, e o poder de tomar as decisões para tal.

6 – RECOMENDAÇÕES

Os resíduos que tiveram as concentrações de metais acima dos limites máximos de lixiviação devem ser, em primeiro lugar, segregados (separados dos demais que não violam tais limites) e então, dispostos em aterro industrial classe I – perigosos. Das três indústrias estudadas todos os resíduos que tiveram contato com os esmaltes ou materiais da decoração a frio, devem ter esta destinação, pois entre os metais procurados, o chumbo apresentou concentração acima deste limite

Os locais amostrados nos quais foram detectadas concentrações de metais acima dos limites máximos de solubilização nos extratos solubilizados devem ter seus resíduos, primeiramente segregados daqueles que não tiveram estes limites violados, e depois devem ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes. Os materiais, incluindo águas de lavagem dos utensílios que entraram em contato com estes materiais, que tiveram esta classificação foram:

- estampos de gesso, pois as concentrações de Cd e Pb ultrapassaram os limites máximos de solubilização, sendo que há uma enorme quantidade de descartes destes materiais;
- peças quebradas, que também formam um grande montante de descartes destas indústrias (com exceção dos resíduos de peças quebradas com esmalte que não sofreram a 2ª queima, estes devendo ser dispostos em aterro industrial classe I – perigoso); Al, Cr, Pb
- matérias-primas de argilas, pois os resultados das análises dos extratos de solubilização comprovaram que Al, Cr e Pb solubilizam-se com concentrações acima dos limites máximos, portanto devem ser estocadas em locais onde não sofram ação das intempéries;
- matérias-primas de purpurinas, utilizadas na indústria de cerâmica a frio, somente teve concentração de Al acima do limite máximo, portanto devem ser estocadas em locais secos. Entretanto, deve-se atentar ao fato de que na norma de lixiviação, não há limite estabelecido para o Zn, sendo que a análise do extrato lixiviado revelou uma concentração muito alta, de 3247 mg L⁻¹, ou seja, talvez quando este limite for estabelecido, pode ser que este valor de Zn indique que este material seja classificado em classe I – perigoso.
- Matérias-primas de fritas tiveram, em seus extratos solubilizados, Al e Pb acima de seus limites, em vista disso, devem ficar estocados em locais secos.

Mesmo quando os resíduos não obtiveram valores de concentrações acima dos limites de solubilização, sendo então classificados como classe III – inertes, estes devem ter uma segregação dos demais que não foram classificados como tal, e por fim, também devem ser dispostos em aterro industrial classe II – não inertes.

O As e o Pb, em alguns extratos de amostras com menos do que 0,5 % de sólidos suspensos, estiveram acima dos limites máximos de emissão de efluentes (Decreto nº 8.468/76). Portanto os resíduos dos locais destas amostras, legalmente, não podem ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água, além de deverem ser segregados dos resíduos de outros locais que não tiveram esta classificação, para que seja dada uma destinação apropriada.

É essencial a realização de estudos futuros (mais amplos e sistemáticos) para a caracterização dos resíduos sólidos industriais de outras indústrias de cerâmicas artísticas de Porto Ferreira (SP) – em vista da necessidade de aplicação de tecnologias para segregar, tratar e remediar o problema causado pelos RSI desta cidade –, e mesmo para a investigação a respeito de possíveis contaminações do ar – em consequência da etapa de vitrificação, na qual o chumbo poderia estar sendo liberado para a atmosfera através da queima das peças esmaltadas nos fornos, pois na Espanha, por exemplo, a ênfase maior no exame de poluição, proveniente deste tipo de indústria, é dada na averiguação do ar, (mais particularidades, sobre este controle do ar que sai dos fornos, podem ser observadas em LÓPEZ, 2001).

Há no mercado tecnologias de tratamento e até de reaproveitamento possíveis de serem aplicadas aos materiais cerâmicos em geral, como por exemplo, a que reprocessa tais materiais e faz uso do mesmo na construção civil, o que poderia ser, perfeitamente, empregado pelas indústrias estudadas.

Portanto, ao invés de serem construídos aterros industriais classes I e II, ou serem gastos recursos para o envio destes resíduos até estes aterros em cidades distantes de Porto Ferreira (SP), poderia ser montado um esquema para o reaproveitamento destes, através da implantação de um programa de gestão destes resíduos de indústrias de cerâmicas artísticas. Algumas sugestões já podem ser fornecidas, em decorrência dos resultados já obtidos neste presente trabalho:

- Os resíduos de lodo contaminado, das peças quebradas e dos estampos de gesso descartados podem ser reutilizados na fabricação de cimento;
- Os resíduos de lodos não contaminados podem ser reutilizados na massa cerâmica.

Mais detalhes sobre este reuso de resíduos cerâmicos podem ser vistos em PINTO (1999), AMORIM et al.(2003), AY e UNAL (2000), BENSTED e MUNN (2001) e BERETKA et al. (1996).

As informações adquiridas neste trabalho serão transferidas às indústrias em questão, para que estas possam futuramente, e se desejarem, enquadrar-se aos requisitos de normas da NBR 10.000, sendo também um importante passo para a futura certificação das mesmas na ISO 14.000 (Sistema de Gestão Ambiental).

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, L. V.; LIRA, H. L. & FERREIRA, H. C. "Use of residential construction waste and residues from red ceramic industry in alternative mortars". *Journal of Environmental Engineering*, **129**(10): 916-920, 2003.
- ARINE, Djair Robles. "Fundamentos de espectrofotometria de absorção atômica". *Documento do Laboratório de Processos das Empresas Nucleares Brasileiras S/A (LABPR.PM – NUCLEBRÁS)*, 1985.
- AY, Nuran & ÜNAL, Mevlüt. "The use of waste ceramic tile in cement production". *Cement and Concrete Research*, **30**: 497-499, 2000.
- BENSTED, John & MUNN, Juliet. "A discussion of the paper 'The use of waste ceramic tile in cement productin' by N. Ay and M. Ünal". *Cement and Concrete Research*, **31**: 161-162, 2001.
- BERETKA, J.; CIOFFI, R.; MARROCCOLI, M. & VALENTI, G. L. "Energy-saving cements obtained from chemical gypsum and other industrial wastes". *Waste Management*, **16**(1-3): 231-235, 1996.
- CAVALCANTI, J. E. W. A. "Manual de tratamento de águas residuárias industriais". São Paulo, CETESB, 1979.
- CETESB. "Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade e de Intervenção para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo". Documentos Ambientais, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo, 1999.
- DECRETO nº 8.468, de 8/9/1976, do Governo do Estado de São Paulo. Legislação vigente para o Estado de São Paulo sobre emissão de efluentes, 1976.
- HENRY, J. Glynn; HEINKE, Gary W. "Environmental science and engineering". Second Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1996. p.601.
- ICB-UFMG (Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais). Propriedades dos materiais para seu descarte. Disponível em: <<http://www.icb.ufmg.br/descarte/benzeno.htm>>. Acesso em: 07 out. 2003.
- ILO-CIS (International Labour Organization - International occupational safety and health information center). Folhas de dados Data Sheets-ICSC1237. Disponível em:<<http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtash/t/ icsc12/icsc1237.htm>> Acesso em: 18 set. 2003.
- ILPI (Interactive Learning Paradigms Incorporated) Glossário de produtos descritos no MSDS e de conteúdos de química. Disponível em: <<http://www.ilpi.com/msds/ref/ether.html>>. Acesso em: 07 out. 2003.
- IZIQUE, Cláudia. "Novo molde de desempenho industrial. Cepid apóia modernização das 108 empresas do pólo cerâmico de Porto Ferreira". *Pesquisa FAPESP*. 66: 56-59, 2001.
- LEI 6.514, de 22/12/1977, de Consolidação das Leis de Trabalho. Limite de Tolerância – Norma Regulamentadora nº15, Portaria 3.214.
- LÓPEZ, Purificación E.; CASTELLÓ, Juan B. C.; CORDONCILLO, Eloísa C. "Esmaltes y pigmentos cerámicos". *Collección Enciclopedia Cerámica*, Faenza Editrice Iberica s.l., Itália, 2001.

- LORA, Electo E. Silva. "Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte". ANEEL, Brasília, DF, 2000. p. 421-462.
- MFA (Museum of Fine Arts, Boston). Conservation & Collections Management. CAMEO (Conservation and Art Material Encyclopedia Online). Lista de substâncias e propriedades físico-químicas usadas na produção, conservação e preservação de materiais artísticos e arqueológicos. Disponível em: <<http://www.mfa.org/conservation/fullrecord.asp?name=petroleum%20ether>> Acesso em: out. 2003.
- NORMAS NBR 10.004 – "Resíduos sólidos". ABNT, Set/1987.
- NORMAS NBR 10.005 – "Lixiviação de resíduos". ABNT, Set/1987.
- NORMAS NBR 10.006 – "Solubilização de resíduos". ABNT, Set/1987.
- NORMAS NBR 10.007 – "Amostragem de resíduos". ABNT, Set/1987.
- PAYLING, Richard. The Spectroscopy Net. Disponível em <<http://icp-oes.com/>>. Acesso em: 07 out. 2003.
- PINTO, Tarcísio de Paula. *Metodologia para a Gestão Diferenciada de Resíduos Sólidos da Construção Urbana*. São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1999. Tese de doutorado, 189 p.
- RESOLUÇÃO CONAMA nº 006/88. Regulamenta o licenciamento de Resíduos Industriais Perigosos.
- ROCCA, Alfredo Carlos C. Resíduos sólidos industriais. 2ª edição, São Paulo, CETESB, 1993.
- SIRI (Safety Information Resources, Inc.). SIRI MSDS Index. Folhas de dados de segurança de produtos comercializados. Disponível em <<http://hazard.com/msds/>>. Acesso em: 07 out. 2003
- SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A. "Princípios de análise instrumental". Tradutora: Ignez Caracelli et al., 5ª edição, Editora Bookman, 2002. p. 470-471, 634-637.
- SHREVE, R. Norris; BRINK Jr, Joseph A. "Indústrias de processos químicos". 4ª edição, Ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1980, p. 122-137.
- UM-R (University of Missouri-Rolla). Lista de substâncias químicas orgânicas e respectivas propriedades para uso em experimentos. Disponível em: <<http://www.chem.umar.edu/Subjects/Organic/Experiments/8032x32x4.html>>. Acesso em: 07 out. 2003.

8 – ANEXOS

TABELA 8.1 – Relação da cor do pigmento e código utilizado nos espectros de EDX

Pigmento	Código
Amarelo	PAM
Azul	PAZ
Marrom	PMR
Vermelho	PMV
Preto	PPR

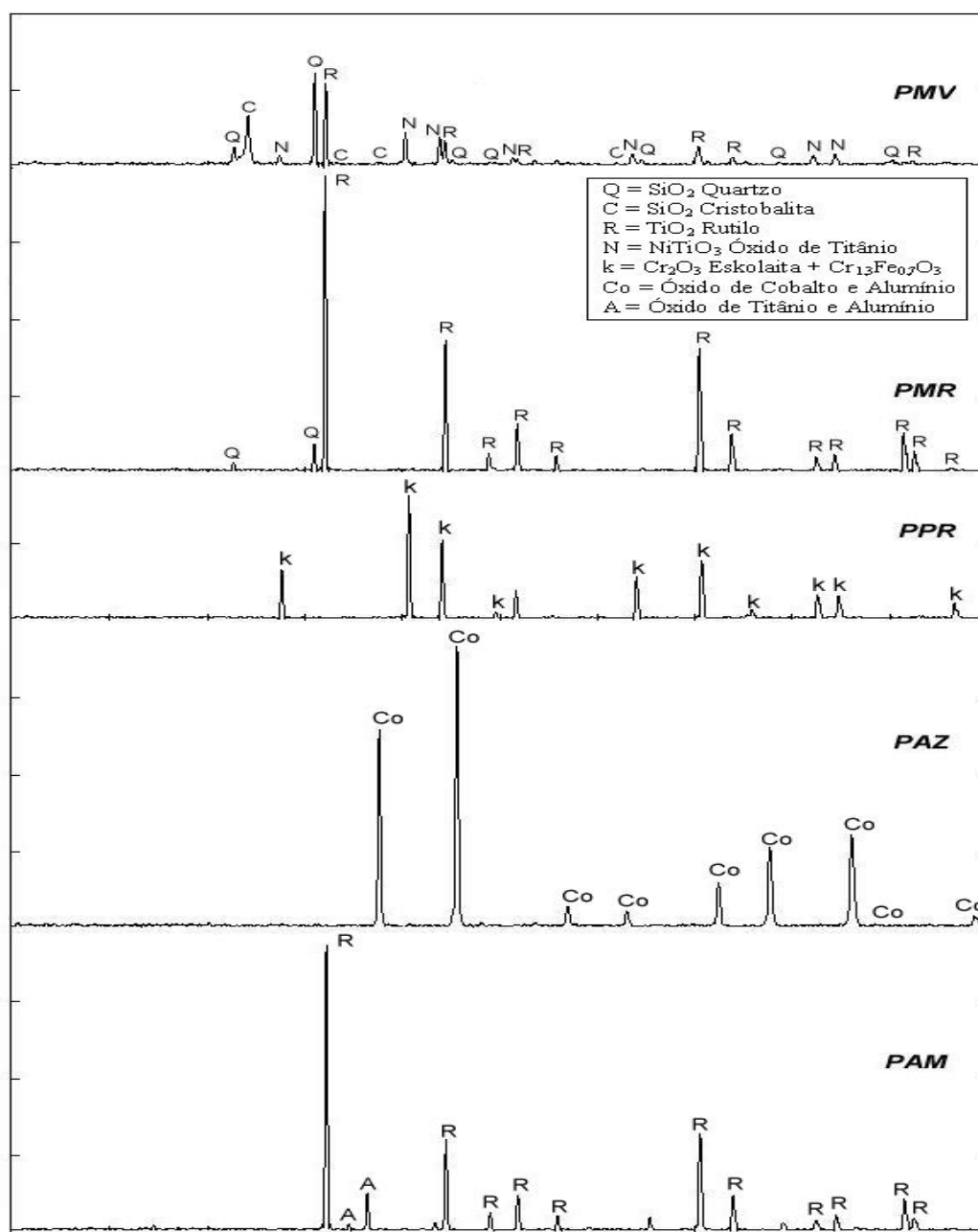
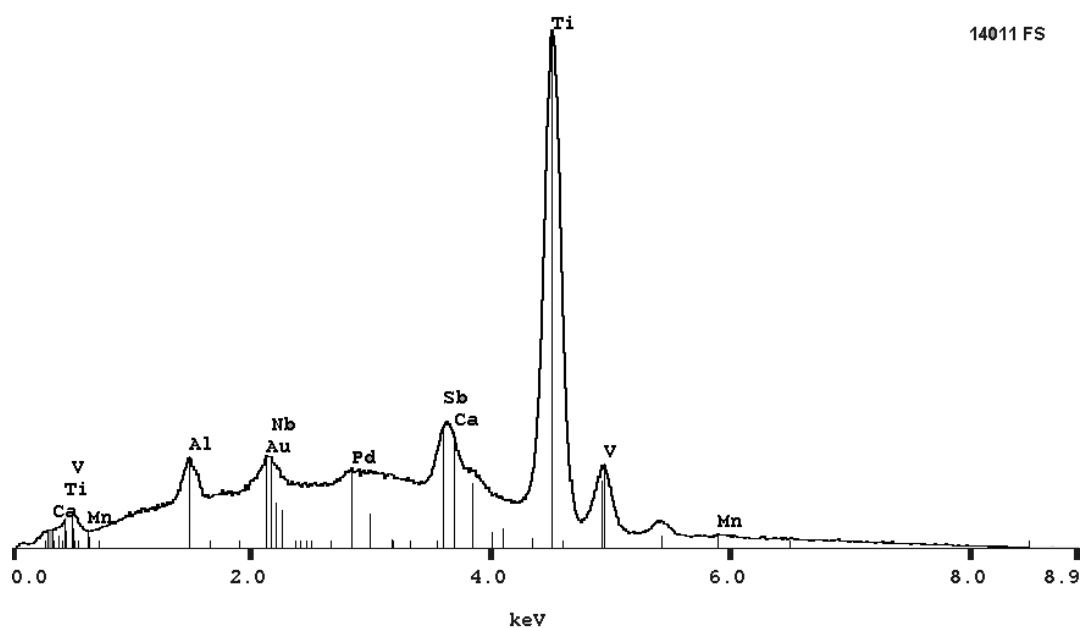
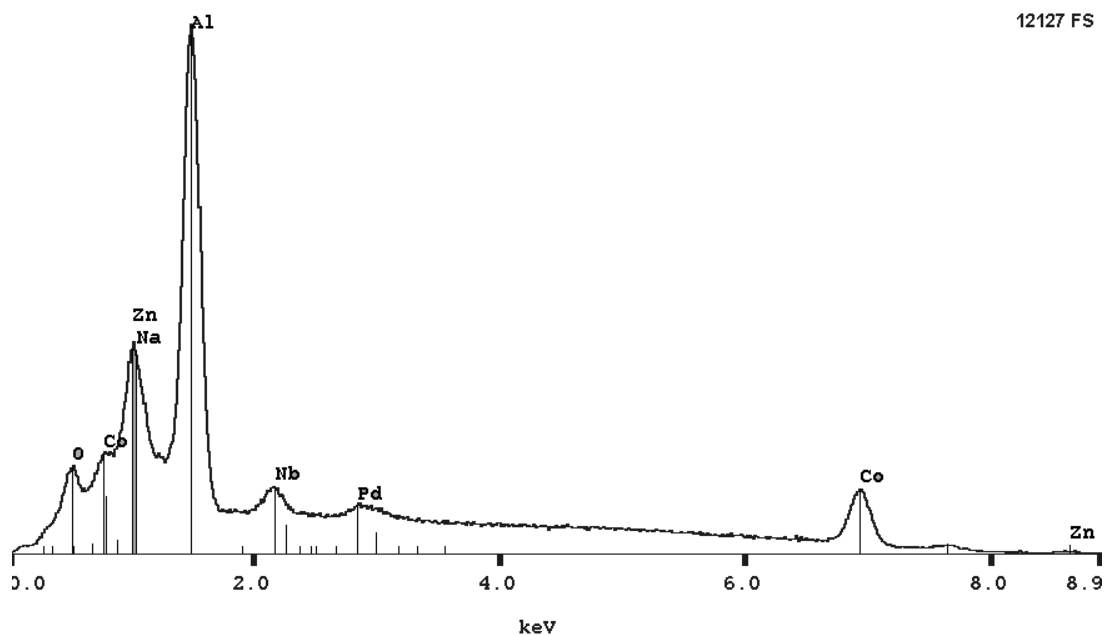


FIGURA 8.1 – Espectros de EDX para os pigmentos



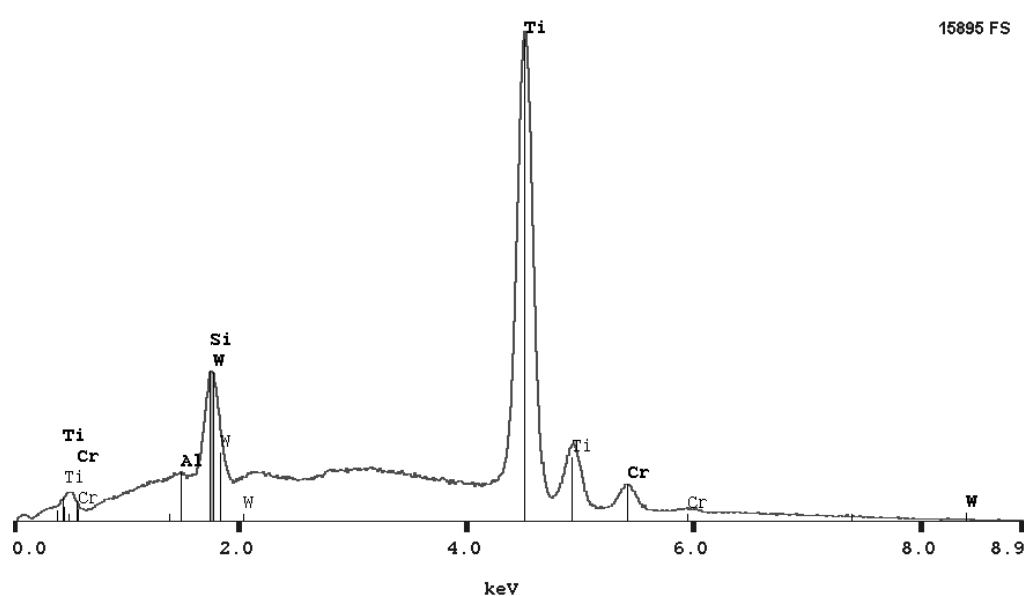
i. ESPECTRO DE EDX DO PIGMENTO AMARELO (PAM): Ti, Sb, V, Al e Ca.

FIGURA 8.2 – Espectro de EDX obtido para o pigmento amarelo (PAM). Foram detectados os seguintes elementos químicos majoritários: Ti, Sb, V, Al e Ca.



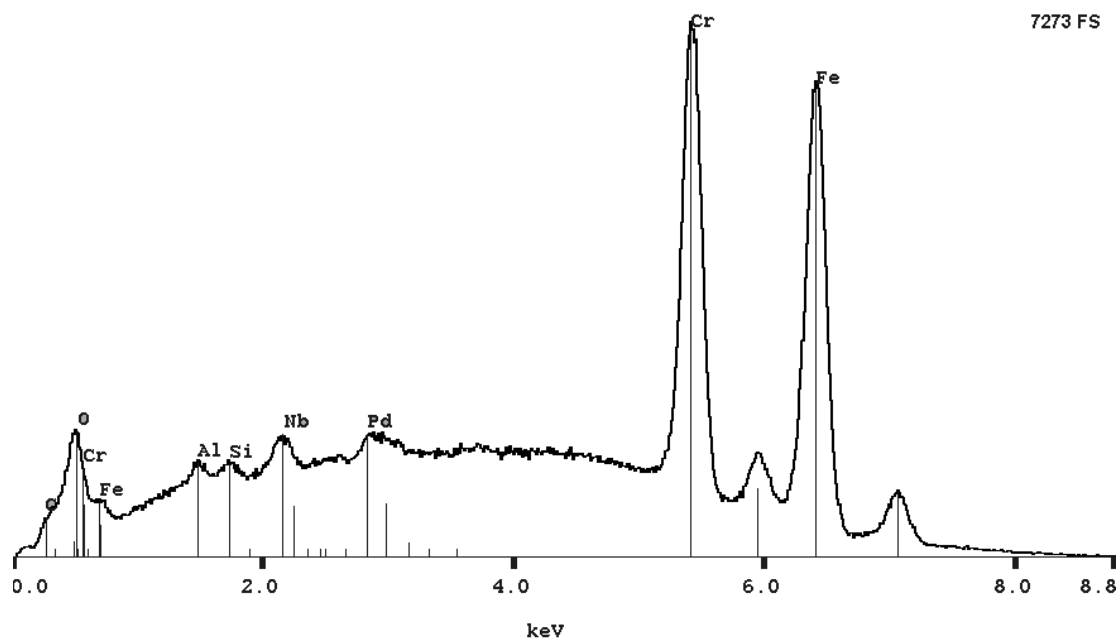
ii. ESPECTRO EDX DO PIGMENTO AZUL (PAZ): Al, Zn, Co e Nb.

FIGURA 8.3 – Espectro de EDX obtido para o pigmento azul (PAZ). Foram detectados os seguintes elementos químicos majoritários: Al, Zn, Co e Nb.



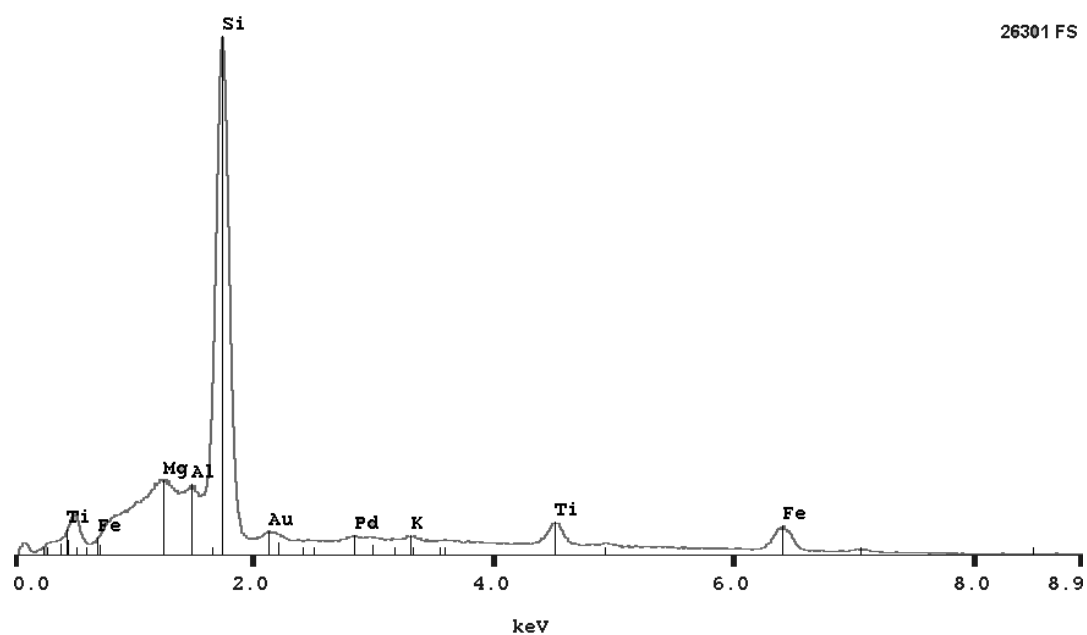
iii. ESPECTRO EDX DO PIGMENTO MARROM (PMR): Ti, Si, Cr e W.

FIGURA 8.4 – Espectro de EDX obtido para o pigmento marrom (PMR). Foram detectados os seguintes elementos químicos majoritários: Ti, Si, Cr e W.



iv. ESPECTRO EDX DO PIGMENTO PRETO (PPR): Cr, Fe, Nb, Si e Al.

FIGURA 8.5 – Espectro de EDX obtido para o pigmento preto (PPR). Foram detectados os seguintes elementos químicos majoritários: Cr, Fe, Nb, Si e Al.



V. ESPECTRO EDX DO PIGMENTO VERMELHO (PMV): Si, AL, MG, TI E FE.

FIGURA 8.6 – Espectro de EDX obtido para o pigmento vermelho (PMV). Foram detectados os seguintes elementos químicos majoritários: Si, Al, Mg, Ti e Fe.

TABELA 1 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos lixiviados para os locais amostrados da indústria A.

			Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00			
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO LIXIVIADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
A	Resíduos Sólidos	Canaleta de decantação do galpão de preparo do esmalte	1 L	0,24	0,0069	0,011	0,04	0,049	22,01	12,999	<LQ	
			2 L	0,26	0,0017	<LQ	0,04	0,042	4,61	0,057	<LQ	
			3 L	0,26	0,0296	<LQ	0,04	0,091	67,55	16,303	<LQ	
			4 L	0,27	0,0728	0,013	0,04	0,064	81,40	18,856	<LQ	
			5 L	0,28	0,0798	0,014	0,04	0,086	108,83	17,885	<LQ	
			6 L	0,25	0,0304	0,027	0,04	0,393	131,60	8,901	<LQ	
			7 L	0,24	0,0148	0,013	0,04	0,461	64,15	17,024	<LQ	
			8 L	0,24	0,0512	0,024	0,04	0,895	119,68	11,409	<LQ	
			9 L	<LQ	0,0130	<LQ	<LQ	0,170	69,80	89,300	<LQ	0,97
			6-R L	<LQ	0,0887	0,010	<LQ	0,160	87,90	59,800	<LQ	0,50
		Tanque exterior à fábrica, que junta os rejeitos das pias 1 e 2.	10 L	3,55	<LQ	<LQ	0,06	0,040	0,30	<LQ	<LQ	0,06
		Chacote	11 L	7,59	<LQ	<LQ	0,10	0,040	0,20	0,131	1,23	<LQ
		Chacote com esmalte	12 L	4,62	0,0132	0,010	0,06	0,050	15,60	8,310	<LQ	0,03
		Vidrado	13 L	4,06	0,0009	<LQ	0,07	0,020	0,10	0,607	1,17	0,04
	Estampo de gesso	14 L	0,14	0,0008	<LQ	<LQ	0,040	0,60	0,010	<LQ	<LQ	
	Matérias-primas	Argila MVB - Varginha (SP)	15 L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
		Argila Branca - Suzano (SP)	16 L	0,07	<LQ	<LQ	<LQ	0,010	<LQ	0,006	<LQ	<LQ
		Argila Floresta Borracha - Bento do Sul (SC)	17 L	1,30	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	0,20	0,006	<LQ	<LQ
		Argila São Simão - São Simão (SP)	18 L	0,81	0,0014	<LQ	<LQ	0,030	<LQ	0,058	0,37	<LQ
Argila MTPT - Tabatinga (PR)		19 L	3,47	0,0075	<LQ	<LQ	0,030	0,10	0,113	<LQ	<LQ	

TABELA 2 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos lixiviados/efluentes para os locais amostrados da indústria A.

INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO LIXIV/EFLUENTE	Lim. máx. Lix.								
				Conc. máx. efluente								
				L.Q.								
				Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
A	Resíduos praticamente Líquidos	5 metros após o galpão do esmalte	1 F	0,35	0,0428	0,013	0,03	0,047	1,39	0,042	<LQ	
		Pia 1- lavagem dos utensílios da preparação da massa	2 F	0,25	0,0046	<LQ	0,04	0,035	0,14	0,027	<LQ	
			3 F	0,37	0,0009	<LQ	0,06	0,039	<LQ	0,024	<LQ	
			4 F	0,32	0,0012	<LQ	0,05	0,040	<LQ	0,023	<LQ	
			5 F	0,31	0,0044	<LQ	0,05	0,033	<LQ	0,022	<LQ	
			6 F	0,34	0,0030	<LQ	0,05	0,036	<LQ	0,024	<LQ	
			7 F	0,31	0,0026	<LQ	0,05	0,033	<LQ	0,022	<LQ	
			8 F	0,31	0,0022	<LQ	0,05	0,037	<LQ	0,022	<LQ	
			9 F	0,23	0,0029	<LQ	0,04	0,031	0,12	0,016	<LQ	
		Pia 2- lavagem dos utensílios da decoração com esmalte	10 F	0,24	0,2083	<LQ	0,03	0,030	0,55	0,019	<LQ	
			11 F	0,30	0,0135	<LQ	0,03	0,032	0,79	1,413	<LQ	
			12 F	0,30	0,0570	<LQ	0,05	0,032	<LQ	0,022	<LQ	
			13 F	0,28	0,0277	<LQ	0,05	0,031	<LQ	0,026	<LQ	
			14 F	0,22	0,2585	<LQ	0,04	0,038	0,27	0,020	<LQ	
			15 F	0,28	0,3233	<LQ	0,05	0,030	<LQ	0,038	<LQ	
			16 F	0,28	0,6795	<LQ	0,05	0,029	<LQ	0,056	<LQ	
			17 F	0,26	0,3783	<LQ	0,04	0,024	<LQ	0,057	<LQ	
		Tanque exterior à fábrica, que junta os rejeitos das pias 1 e 2.	18 F	0,62	0,0385	<LQ	0,04	0,034	5,42	0,100	<LQ	
			19 F	0,24	0,0030	0,014	0,04	0,043	0,12	0,015	<LQ	

TABELA 3 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos solubilizados para locais amostrados de resíduos sólidos da indústria A.

			Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000		
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO SOLUBILIZADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
A	Resíduos Sólidos	Canaleta de decantação do galpão de preparo do esmalte	1 S	0,33	0,0653	<LQ	0,045	0,041	0,87	0,060	<LQ	
			2 S	0,57	0,0344	<LQ	0,046	0,033	1,88	0,027	<LQ	
			3 S	0,24	0,0148	<LQ	0,036	0,041	0,34	0,026	<LQ	
			4 S	0,22	0,2243	<LQ	0,035	0,039	0,18	0,021	<LQ	
			5 S	0,33	0,2610	<LQ	0,037	0,043	1,77	0,256	<LQ	
			6 S	0,36	0,1073	<LQ	0,036	0,133	2,57	0,180	<LQ	
			7 S	0,37	0,0794	<LQ	0,039	0,076	1,39	0,126	<LQ	
			8 S	0,26	0,0802	<LQ	0,041	0,059	0,31	0,028	<LQ	
			9 S	0,27	0,2290	<LQ	0,038	0,067	0,71	0,044	<LQ	
			6-R S	1,08	0,0783	<LQ	<LQ	0,070	2,00	1,200	<LQ	0,18
		Tanque exterior à fábrica, que junta os rejeitos das pias 1 e 2.	10 S	0,66	0,0030	<LQ	0,080	0,010	<LQ	0,035	0,24	<LQ
		Chacote	11 S	2,75	0,0005	<LQ	<LQ	0,010	0,10	0,009	5,22	<LQ
		Chacote com esmalte	12 S	<LQ	0,0019	<LQ	<LQ	0,020	0,10	<LQ	<LQ	<LQ
		Vidrado	13 S	2,68	0,0013	<LQ	0,120	0,010	<LQ	<LQ	4,92	0,03
		Estampo de gesso	14 S	<LQ	0,0004	0,020	<LQ	0,050	0,20	<LQ	<LQ	0,06

TABELA 4 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos solubilizados para locais amostrados de matérias-primas da indústria A.

			Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000		
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO SOLUBILIZADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
A	Matérias-primas	Argila MVB - Varginha (SP)	15 S	0,18	<LQ	<LQ	0,030	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
		Argila Branca - Suzano (SP)	16 S	0,27	<LQ	<LQ	0,040	<LQ	<LQ	0,011	<LQ	<LQ
		Argila Floresta Borracha - Bento do Sul (SC)	17 S	0,32	<LQ	<LQ	0,060	<LQ	<LQ	0,073	<LQ	<LQ
		Argila São Simão - São Simão (SP)	18 S	4,63	0,0043	<LQ	0,050	0,030	<LQ	0,102	0,49	<LQ
		Argila MTPT - Tabatinga (PR)	19 S	3,22	0,0076	<LQ	0,060	0,020	0,30	0,228	0,21	<LQ
		Esmalte - amarelo gema	20 S	2,24	0,0211	<LQ	<LQ	0,020	22,70	0,877	<LQ	0,04
		Esmalte - azul céu	21 S	4,71	0,0057	0,010	<LQ	0,010	7,40	1,110	<LQ	0,89
		Esmalte - azul cobalto	22 S	17,50	0,0028	<LQ	<LQ	0,020	31,60	130,000	<LQ	0,04
		Esmalte - branco	23 S	1,15	1,7850	<LQ	<LQ	0,020	1,20	17,100	<LQ	0,03
		Esmalte - laranja	24 S	0,07	0,0024	<LQ	<LQ	0,010	1,10	<LQ	<LQ	0,03
		Esmalte - preto	25 S	6,23	0,0052	0,010	<LQ	0,010	8,40	0,220	<LQ	0,03
		Esmalte - verde cromo	26 S	7,60	0,0039	<LQ	<LQ	0,010	10,40	0,314	<LQ	0,03
		Esmalte - vermelho cádmio	27 S	<LQ	<LQ	0,010	<LQ	<LQ	0,20	<LQ	<LQ	0,03
		Esmalte - vinho	28 S	4,05	<LQ	<LQ	0,280	0,010	12,60	0,152	<LQ	0,03

TABELA 5 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos lixiviados para os locais amostrados da indústria B.

INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO LIXIVIADO	Lim. máx. Lix.								
				L.Q.								
				Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
B	Resíduos Sólidos	Canaleta que passa pelo interior da fábrica	29 L	0,48	<LQ	0,024	0,05	0,061	7,14	0,051	<LQ	
			30 L	0,59	<LQ	0,021	0,05	0,221	4,60	0,050	<LQ	
			31 L	0,51	<LQ	0,021	0,05	0,046	2,66	0,033	<LQ	
			32 L	0,45	<LQ	0,036	0,05	0,030	5,13	0,075	<LQ	
			33 L	0,36	<LQ	0,016	0,05	0,021	4,13	0,052	<LQ	
			34 L	0,35	<LQ	0,012	0,05	0,016	16,16	0,158	<LQ	
			35 L	0,33	0,0024	0,012	0,05	0,015	2,48	0,045	<LQ	
			36 L	0,33	<LQ	0,022	0,05	0,016	0,37	0,049	<LQ	
			29-R L	0,13	<LQ	<LQ	<LQ	0,060	7,50	0,523	<LQ	4,14
	Matérias-primas	Local da canaleta q passa após as pias da decor e da massa.	37 L	0,43	0,0015	0,026	0,04	0,802	3,31	0,032	<LQ	
		Fritas	38 L	0,07	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,70	<LQ	<LQ	<LQ
		Argila pronta - Campo Largo (PR)	39 L	0,16	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

TABELA 6 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos lixiviados/efluentes para os locais amostrados da indústria B.

INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO LIXIV/EFUENTE	Lim. máx. Lix.								
				Conc. máx. efluente								
				L.Q.								
B	Resíduo praticamente Líquido	Local da canaleta que passa após a pia da decoração	20 F	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
				0,25	0,0056	<LQ	0,04	0,047	0,91	0,027	<LQ	

TABELA 7 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos solubilizados para os locais amostrados da indústria B.

			Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000		
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO SOLUBILIZADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
B	Resíduos Sólidos	Canaleta que passa pelo interior da fábrica	29 S	0,43	0,0068	<LQ	0,036	0,054	0,70	0,019	<LQ	
			30 S	0,42	0,0027	<LQ	0,057	0,040	<LQ	0,027	<LQ	
			31 S	0,47	0,0021	<LQ	0,056	0,035	0,12	0,032	<LQ	
			32 S	0,34	0,0013	<LQ	0,057	0,033	<LQ	0,025	<LQ	
			33 S	0,32	0,0018	<LQ	0,053	0,041	<LQ	0,025	<LQ	
			34 S	0,30	0,0071	<LQ	0,060	0,020	<LQ	<LQ	0,12	<LQ
			35 S	0,32	0,0024	<LQ	0,052	0,043	<LQ	0,023	<LQ	
			36 S	0,34	0,0046	<LQ	0,052	0,038	<LQ	0,032	<LQ	
			29-R S	3,16	0,0069	<LQ	<LQ	0,480	0,80	0,051	0,14	0,04
		Local da canaleta q passa após as pias da decor e da massa.	37 S	0,37	0,0092	<LQ	0,042	0,054	1,17	0,060	<LQ	
	Matérias-primas	Fritas	38 S	0,22	0,0023	<LQ	<LQ	0,010	0,20	<LQ	<LQ	<LQ
		Argila pronta - Campo Largo (PR)	39 S	1,33	0,0044	<LQ	0,050	0,020	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

TABELA 8 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos lixiviados para os locais amostrados da indústria C.

			Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00			
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO LIXIVIADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
C	Resíduos Sólidos	Pia de decantação da decoração com pistola	40 L	0,32	<LQ	<LQ	0,04	0,035	15,28	0,110	<LQ	
			41 L	0,38	<LQ	<LQ	0,05	0,082	3,09	0,193	<LQ	
			42 L	0,33	<LQ	<LQ	0,04	0,023	0,44	0,075	<LQ	
			43 L	1,29	<LQ	<LQ	0,05	0,100	12,30	0,590	<LQ	
			44 L	0,28	<LQ	<LQ	<LQ	0,040	143,00	48,600	<LQ	<LQ
			45 L	0,48	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	63,10	0,502	<LQ	<LQ
			40-R L	0,19	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	5,80	0,135	<LQ	<LQ
		Pia de decantação da pintura à óleo	46 L	0,35	<LQ	0,013	0,05	0,063	32,37	0,119	<LQ	
			47 L	0,66	<LQ	0,013	0,05	0,061	8,10	0,543	<LQ	
			48 L	0,52	<LQ	<LQ	<LQ	0,050	0,60	0,138	<LQ	<LQ
			49 L	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	0,030	2,80	0,503	<LQ	<LQ
			46-R L	0,28	0,0021	0,020	<LQ	0,040	20,60	0,048	<LQ	0,05
		Canaleta do preparo dos estampos de gesso	50 L	0,58	<LQ	0,023	0,05	0,111	0,54	0,056	<LQ	
			51 L	0,66	<LQ	0,026	0,05	0,052	1,31	0,062	<LQ	
			52 L	0,64	<LQ	0,018	0,05	0,091	0,78	0,059	<LQ	
			53 L	0,68	<LQ	0,021	0,05	0,061	0,11	0,050	<LQ	
			54 L	4,39	<LQ	0,010	0,04	0,050	0,30	0,126	<LQ	0,09
			55 L	3,80	<LQ	0,010	<LQ	0,040	0,60	0,017	<LQ	0,07
			51-R L	2,42	<LQ	0,020	<LQ	0,050	1,40	0,046	<LQ	0,09
		Chacote	56 L	1,67	0,0014	0,017	0,05	0,309	0,40	0,026	<LQ	
		Chacote com esmalte	57 L	1,07	0,0013	0,404	0,05	0,128	21,66	0,208	<LQ	
		Vidrados	58 L	1,47	0,0016	0,017	0,05	0,286	0,31	0,035	<LQ	
		Com decoração a frio	59 L	1,59	0,0016	0,021	0,05	0,366	2,14	0,066	<LQ	
	Matéria-prima	Purpurina	60 L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	<LQ	3247,000	<LQ	<LQ

TABELA 9 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos solubilizados para os locais amostrados da indústria C.

			Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000		
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO SOLUBILIZADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
C	Resíduos Sólidos	Pia de decantação da decoração com pistola	40 S	0,36	0,0009	<LQ	0,048	0,054	0,30	0,028	<LQ	
			41 S	0,35	0,0005	<LQ	0,058	0,046	<LQ	0,035	<LQ	
			42 S	0,32	0,0006	<LQ	0,052	0,035	<LQ	0,025	<LQ	
			43 S	0,34	0,0010	<LQ	0,055	0,135	<LQ	0,030	<LQ	
			44 S	0,22	0,0015	<LQ	0,040	0,020	0,10	<LQ	<LQ	<LQ
			45 S	0,28	<LQ	<LQ	0,050	0,010	0,10	0,005	<LQ	<LQ
			40-R S	0,20	0,0023	<LQ	<LQ	0,020	0,10	<LQ	<LQ	<LQ
		Pia de decantação da pintura à óleo	46 S	0,32	0,0051	<LQ	0,050	0,149	<LQ	0,022	<LQ	
			47 S	0,32	0,0026	<LQ	0,052	0,055	<LQ	0,023	<LQ	
			48 S	0,28	0,0015	<LQ	0,030	0,100	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
			49 S	0,25	0,0012	<LQ	0,040	0,030	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
			46-R S	0,13	0,0091	<LQ	<LQ	0,130	0,10	<LQ	<LQ	<LQ
		Canaleta do preparo dos estampos de gesso	50 S	0,37	0,0003	0,012	0,062	0,056	<LQ	0,027	<LQ	
			51 S	0,34	0,0006	<LQ	0,059	0,052	<LQ	0,024	<LQ	
			52 S	0,34	0,0004	<LQ	0,059	0,058	<LQ	0,031	<LQ	
			53 S	0,37	<LQ	<LQ	0,062	0,061	<LQ	0,027	<LQ	
			54 S	1,15	0,0006	<LQ	0,080	0,040	0,10	<LQ	<LQ	0,04
			55 S	0,66	0,0015	<LQ	0,080	0,030	0,10	0,069	<LQ	0,04
			51-R S	0,06	0,0017	0,010	<LQ	0,020	0,10	<LQ	<LQ	0,05
		Chacote	56 S	10,20	<LQ	<LQ	0,130	0,020	0,10	<LQ	<LQ	0,03
		Chacote com esmalte	57 S	0,13	<LQ	<LQ	0,360	0,100	0,10	<LQ	<LQ	<LQ
		Vidrados	58 S	0,13	<LQ	<LQ	0,270	<LQ	<LQ	<LQ	0,18	<LQ
		Com decoração a frio	59 S	1,12	<LQ	<LQ	0,490	0,330	<LQ	<LQ	0,31	<LQ
	Matéria-prima	Purpurina	60 S	1,46	<LQ	<LQ	<LQ	0,040	<LQ	1,090	<LQ	0,03

TABELA 10 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos lixiviados 6 L e 6-R L (replicata do teste 6 L), da indústria A.

			Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500			5,00			
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO LIXIVIADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
A	Resíduos Sólidos	Canaleta de decantação do galpão de preparo do esmalte	6 L	0,25	0,0304	0,027	0,04	0,393	131,60	8,901	<LQ	
			6-R L	<LQ	0,0887	0,010	<LQ	0,160	87,90	59,800	<LQ	0,50
Desvio-padrão (s)		$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1}$			0,0412	0,012		0,165	30,90	35,991		
Coeficiente de variação (CV) / %		$CV = (s/\bar{x}) \times 100$			69,19	64,86		59,67	28,15	104,78		
Erro absoluto (E _a)		$Ea = \bar{x} - x_i$			0,0292	0,009		0,117	21,85	25,450		
erro relativo/ %		$\text{erro relativo} = \left[(\bar{x} - x_i) / x_i \right] \times 100$			95,89	85,00		72,81	24,86	2,86		

TABELA 11 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos solubilizados 6 S e 6-R S (replicata do teste 6 S), da indústria A.

			Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000		
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO SOLUBILIZADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
A	Resíduos Sólidos	Canaleta de decantação do galpão de preparo do esmalte	6 S	0,36	0,1073	<LQ	0,036	0,133	2,57	0,180	<LQ	
			6-R S	1,08	0,0783	<LQ	<LQ	0,070	2,00	1,200	<LQ	0,18
Desvio-padrão (s)		$s = \sqrt{\sum_{x=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1}$		0,51	0,0205			0,045	0,41	0,721		
Coeficiente de variação (CV) / %		$CV = (s/\bar{x}) \times 100$		70,83	22,09			44,33	17,94	104,49		
Erro absoluto (Ea)		$Ea = \bar{x} - x_i$		0,36	0,0145			0,032	0,29	0,510		
erro relativo/ %		$\text{erro relativo} = \left[(\bar{x} - x_i) / x_i \right] \times 100$		100,00	18,52			45,00	14,25	2,83		

TABELA 12 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos lixiviados 29 L e 29-R L (replicata do teste 29 L), da indústria B.

			Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00			
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO LIXIVIADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
B	Resíduos Sólidos	Canaleta que passa pelo interior da fábrica	34 L	0,35	<LQ	0,012	0,05	0,016	16,16	0,158	<LQ	
			34-R L	0,13	<LQ	<LQ	<LQ	0,060	7,50	0,523	<LQ	4,14
Desvio-padrão (s)		$s = \sqrt{\sum_{x=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1}$		0,15				0,031	6,12	0,258		
Coeficiente de variação (CV) / %		$CV = (s/\bar{x}) \times 100$		62,50				81,58	51,73	75,77		
Erro absoluto (E _a)		$Ea = \bar{x} - x_i$		0,11				0,022	4,33	0,183		
erro relativo/ %		$\text{erro relativo} = \left[(\bar{x} - x_i) / x_i \right] \times 100$		84,62				137,50	57,73	115,51		

TABELA 13 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos solubilizados 29 S e 29-R S (replicata do teste 29 S), indústria B.

			Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000		
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO SOLUBILIZADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
B	Resíduos Sólidos	Canaleta que passa pelo interior da fábrica	29 S	0,43	0,0068	<LQ	0,036	0,054	0,70	0,019	<LQ	
			29-R S	3,16	0,0069	<LQ	<LQ	0,480	0,80	0,051	0,14	0,04
Desvio-padrão (s)		$s = \sqrt{\sum_{x=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1}$		1,93	0,0001			0,301	0,07	0,022		
Coeficiente de variação (CV) / %		$CV = \left(s/\bar{x}\right) \times 100$		107,52	1,46			112,73	9,33	62,86		
Erro absoluto (E _a)		$Ea = \bar{x} - x_i$		1,37	0,0001			0,213	0,05	0,016		
erro relativo/ %		$\text{erro relativo} = \left[\left(\bar{x} - x_i\right)/x_i\right] \times 100$		317,44	0,74			394,44	7,14	84,21		

TABELA 14 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos lixiviados 40 L e 40-R L (replicata do teste 40 L), da indústria C.

			Lim. max. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00			
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO LIXIVIADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
C	Resíduos Sólidos	Pia de decantação da decoração com pistola	40 L	0,32	<LQ	<LQ	0,04	0,035	15,28	0,110	<LQ	
			40-R L	0,19	<LQ	<LQ	<LQ	0,020	5,80	0,135	<LQ	<LQ
Desvio-padrão (s)		$s = \sqrt{\sum_{x=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1}$		0,10				0,011	6,70	0,018		
Coeficiente de variação (CV) / %		$CV = (s/\bar{x}) \times 100$		39,22				40,00	63,57	14,69		
Erro absoluto (Ea)		$Ea = \bar{x} - x_i$		0,07				0,008	4,74	0,013		
erro relativo/ %		$\text{erro relativo} = \left[(\bar{x} - x_i) / x_i \right] \times 100$		34,21				0,38	81,72	11,36		

TABELA 15 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos solubilizados 40 S e 40-R S (replicata do teste 40 S), da indústria C.

			Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000		
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO SOLUBILIZADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
C	Resíduos Sólidos	Pia de decantação da decoração com pistola	40 S	0,36	0,0009	<LQ	0,048	0,054	0,30	0,028	<LQ	
			40-R S	0,20	0,0023	<LQ	<LQ	0,020	0,10	<LQ	<LQ	<LQ
Desvio-padrão (s)		$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1}$		0,12	0,0010			0,024	0,14			
Coeficiente de variação (CV) / %		$CV = (s/\bar{x}) \times 100$		42,86	62,50			64,86	70,00			
Erro absoluto (E _a)		$Ea = \bar{x} - x_i$		0,08	0,0007			0,017	0,10			
erro relativo/ %		$\text{erro relativo} = \left[(\bar{x} - x_i) / x_i \right] \times 100$		40,00	77,78			85,00	100,00			

TABELA 16 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos lixiviados 46 L e 46-R L (replicata do teste 46 L), da indústria C.

			Lim. máx. Lix.		5,0000	0,500	5,00		5,00			
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,03	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO LIXIVIADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
C	Resíduos Sólidos	Pia de decantação da pintura à óleo	46 L	0,35	<LQ	0,013	0,05	0,063	32,37	0,119	<LQ	
			46-R L	0,28	0,0021	0,020	<LQ	0,040	20,60	0,048	<LQ	0,05
Desvio-padrão (s)		$s = \sqrt{\sum_{x=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1}$		0,05		0,005		0,016	8,32	0,050		
Coeficiente de variação (CV) / %		$CV = (s/\bar{x}) \times 100$		15,87		30,30		31,07	31,41	59,88		
Erro absoluto (E _a)		$Ea = \bar{x} - x_i$		0,04		0,004		0,012	5,89	0,036		
erro relativo/ %		$\text{erro relativo} = \left[(\bar{x} - x_i) / x_i \right] \times 100$		12,50		26,92		28,75	28,57	73,96		

TABELA 17 – Concentrações (mg L⁻¹) de metais nos extratos solubilizados 46 S e 46-R S (replicata do teste 46 S), da indústria C.

			Lim. máx. Solub.	0,20	0,0500	0,005	0,050	1,000	0,05	5,000		
			L.Q.	0,02	0,0003	0,010	0,030	0,010	0,10	0,005	0,12	0,03
INDÚSTRIA	AMOSTRA	LOCAL DE AMOSTRAGEM	Nº DO EXTRATO SOLUBILIZADO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	V	Co
C	Resíduos Sólidos	Pia de decantação da pintura à óleo	46 S	0,32	0,0051	<LQ	0,050	0,149	<LQ	0,022	<LQ	
			46-R S	0,13	0,0091	<LQ	<LQ	0,130	0,10	<LQ	<LQ	<LQ
Desvio-padrão (s)		$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1}$		0,13	0,0028			0,013				
Coeficiente de variação (CV) / %		$CV = (s/\bar{x}) \times 100$		57,78	39,44			9,32				
Erro absoluto (E _a)		$Ea = \bar{x} - x_i$		0,10	0,0020			0,010				
erro relativo/ %		$\text{erro relativo} = \left \frac{\bar{x} - x_i}{x_i} \right \times 100$		73,08	39,22			7,31				