

III-140 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Zn E Cr NO EXTRATO LIXIVIADO DE LODO SÓLIDO GERADO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA

Ludmila Esteves de Oliveira Costalonga⁽¹⁾

Graduanda de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Pós-graduanda em Gestão e Educação Ambiental pelas Faculdades Integradas Espírito-Santenses - FAESA. Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo (2007). Analista Ambiental da Ciclo Assessoria e Serviços Ambientais Ltda.

Armando Cozer Martinelli

Graduado em Bacharel em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo (2010). Mestrando em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo.

Maria de Fátima Fontes Lelis

Graduada em Bacharel e Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Viçosa (1987). Mestre em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa (1991). Doutora em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (2003). Professora Adjunta da Universidade Federal do Espírito Santo.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Resplendor, Nº 511 – Apto 806 A – Itapoã – Vila Velha/ES – CEP: 29.101-521 – Brasil – Tel.: 55 (27) 9224-6167 / (27) 3208-6167 – e-mail: ludmilaesteves@yahoo.com.br

RESUMO

A geração de resíduos sólidos industriais tem aumentado significativamente em decorrência da industrialização e o seu gerenciamento é um dos principais problemas vivenciados pelas empresas na área ambiental. No caso específico da galvanoplastia, o lodo resultante dos sistemas de tratamento de seus efluentes apresenta altas cargas de poluentes perigosos, implicando em riscos ao meio ambiente e à saúde humana, quando estocados ou descartados inadequadamente. Buscando conhecer a composição química desses resíduos e a melhor forma de tratá-los, o presente trabalho teve como objetivo quantificar os teores de cromo, avaliando o nível de sua carga tóxica presente no lodo galvânico. Os ensaios realizados consistiram em: análise mineralógica e microestrutural, ensaios de lixiviação e análise química por ICP-OES. O lodo galvânico estudado se mostrou um material relativamente amorfo e com ausência de estruturas cristalinas em sua composição, que provavelmente pode estar associado ao fato desse resíduo ser uma mistura resultante de diferentes fases do processo de tratamento superficial de peças metálicas, conforme confirmado na análise microestrutural. A composição elementar do lodo galvânico apresentou elevado teor dos elementos majoritários, tais como cromo, ferro e zinco. A mobilidade do zinco não foi consideravelmente satisfatória nas análises dos extratos lixiviados, o que pode ser justificado a uma possível interação competitiva entre o ferro e o zinco. O comportamento de compostos de cromo identificados, mesmo na forma pouco solúvel, indica a necessidade da disposição adequada do lodo galvânico, uma vez que tal resíduo pode liberar elevadas concentrações de íons de metais pesados para o meio ambiente, excedendo os limites ambientais normativos.

PALAVRAS-CHAVE: Zincagem, Lodo Galvânico, Zinco, Cromo, Extrato Lixiviado.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico dos processos industriais observado nas últimas décadas, em particular, o das indústrias de tratamento de superfícies metálicas, tem proporcionado inúmeros benefícios para a sociedade por apresentar um vasto campo de aplicação, estando presentes desde a indústria automobilística aos mais sofisticados objetos decorativos.

Através de processos químicos específicos, as indústrias de galvanoplastia realizam a proteção superficial de peças metálicas, por meio da deposição de finas camadas de um metal sobre a peça desejada, fazendo com que a mesma tenha maior durabilidade e resistência à corrosão. A crescente busca por novas tecnologias é notável pela capacidade contínua de inovação, que por um lado, origina novos processos e produtos, e por outro, produz em larga escala inúmeros resíduos e subprodutos considerados perigosos.

Dentre os resíduos oriundos de atividades galvânicas, um dos mais problemáticos é o lodo proveniente das estações de tratamento de efluentes, por apresentar, em sua composição, quantidades significativas de metais pesados, de compostos orgânicos voláteis e tóxicos, e, em alguns casos, de cianetos (BETTIN; SCHNEIDER, 2002).

A diversidade de componentes dos lodos galvânicos, com significativa periculosidade, representa um dos principais aspectos potencialmente impactantes ao meio ambiente, em virtude do alto custo associado ao transporte, tratamento e disposição final desses resíduos, da falta de espaço físico nas instalações industriais para armazenamento, bem como da ausência de informações técnicas por parte dos industriais e seus funcionários para o seu correto gerenciamento (SIMAS, 2007).

O destino dado a esses resíduos, normalmente, são os escassos aterros (Classe I), que resulta na responsabilidade perpétua pelo passivo ambiental gerado pelo resíduo (LADEIRA; PEREIRA, 2008). Atualmente não existe um procedimento unanimemente aceito para a recuperação ou o aproveitamento do lodo gerado nos processos de galvanoplastia, o que se torna essencial a busca pela proteção ambiental através da investigação de métodos que minimizem a geração de tais resíduos e possibilitem a sua reciclagem.

Segundo Simas (2007), a solução de problemas dessa magnitude requer o diagnóstico prévio do processo galvânico, e para tanto, se faz necessário uma avaliação quali-quantitativa dos resíduos no âmbito de sua fonte geradora, para que a partir daí, possam ser sugeridas mudanças em sua estrutura produtiva de modo a reduzir, ao máximo, a presença de elementos perigosos ou tentar recuperar, de modo economicamente viável, alguns dos metais contaminantes.

O presente trabalho se propôs a realizar a determinação quantitativamente os metais pesados presentes no extrato lixiviado de lodo sólido galvânico gerado em um sistema de tratamento de efluentes em escala real e avaliar a mobilidade desses metais. O conhecimento do comportamento dos principais constituintes do lodo galvânico contribuirá para avaliação a possibilidade da redução da carga tóxica do resíduo em estudo, evitando assim sua disposição inadequada em um ambiente natural.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem e Preparação da Amostra

O lodo galvânico que serviu como base nos experimentos foi obtido em uma empresa metalúrgica especializada na fabricação e comercialização de artefatos metálicos galvanizados, localizada na cidade de Linhares, situada ao Norte do Estado do Espírito Santo. Foram coletados cerca de 2 kg do lodo por meio de amostragem simples, considerando que o material coletado apresentava as características ideais para a sua destinação final, principalmente com relação ao teor de umidade ser bastante reduzido. O preparo da amostra de lodo para análise consistiu, inicialmente, na desagregação e na homogeneização manual. Posteriormente, a amostra foi seca em estufa por 24 h a 70°C. Durante o processo de secagem, foi realizado um controle da temperatura, de modo, a manter as características do material. A amostra seca foi peneirada em peneira de aço inoxidável com malhas de 0,84 mm, sendo em seguida armazenada em frascos de polietileno.

Análise Mineralógica

O lodo seco foi submetido à análise de Difração de Raios-X para verificação da presença de fases cristalinas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de Raio-X, marca Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos a temperatura do ambiente usando a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), e uma variação angular de 10° a 80°, com passo de 1°, e tempo de integração de 1 minuto por ponto, utilizando Silício como padrão interno. Os dados obtidos foram tratados numericamente em computador, por meio do programa ORIGIN.

Análise Microestrutural

A análise microestrutural do lodo foi feito com base na técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura digital, marca EVO 40XVP (ZEISS), provido de um Sistema de Micro Análise EDS (IXRF).

Análise por ICP-OES

Através da análise química por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES) foi quantificado o teor de cromo constituinte do lodo. A análise foi realizada no equipamento Perkin Elmer Modelo Optima 7000 DV do Laboratório do Programa de Pós-graduação do Departamento de Química da UFES. As condições de operação do equipamento foram listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-OES otimizadas no laboratório.

Parâmetro	Condição de operação
Potencia do plasma	1.300 W
Fluxo gás refrigerante (Ar)	15 L.min ⁻¹
Fluxo gás auxiliar (Ar)	0,2 L.min ⁻¹
Fluxo nebulizador	0,8 L.min ⁻¹
Vazão de amostra	1,5 mL.min ⁻¹
Altura de observação vertical	15 mm
Posição do plasma	radial

Os passos analíticos foram controlados através do programa ICP WinLab32, instalado num computador, que dispõe de recursos que permitem fazer uma escolha criteriosa da linha de emissão a ser utilizada para o elemento. A concentração do elemento foi determinada com base na curva analítica obtida através do uso de uma solução-padrão analítica multielementar e pelas respectivas áreas dos picos da linha de emissão selecionada, a qual para o cromo foi de 267,716 nm. Todos os dados obtidos foram analisados através do programa estatístico ORIGIN.

Ensaio de Lixiviação

Os testes de lixiviação seguiram a metodologia de extração sequencial e os ensaios foram realizados no Laboratório de Águas do Departamento de Química da UFES. Para início dos ensaios, foi montada uma coluna de lixiviação com uma bureta de 1000,0 mL, onde foi acondicionado cerca de 850 g do lodo, até uma altura de 15 cm e o nível do lodo próximo da marca 650,0 mL, como ilustra a Figura 1.

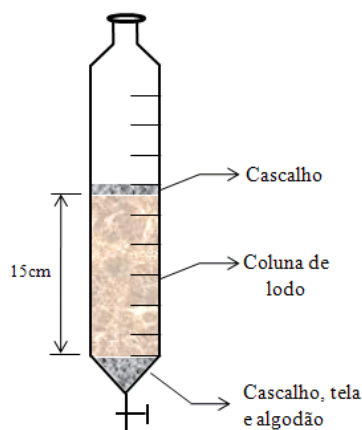


Figura 1: Detalhe esquemático da coluna de lixiviação do lodo galvânico.

O lodo antes de ser acondicionado na bureta foi previamente desagregado manualmente, seco e peneirado. Após a cuidadosa compactação do lodo na bureta, o mesmo foi umedecido com água deionizada até a capacidade de saturação da coluna. Realizou-se, em seguida, a adição de 250,0 mL de água deionizada simulando uma precipitação e após uma semana foi recolhida a água percolante (extrato lixiviado) de unidade experimental para se efetuarem as análises químicas de cromo (Cr) disponíveis. Após a primeira semana foi novamente adicionada água deionizada simulando uma nova precipitação de mesma intensidade, contudo, agora com o tempo de coleta reduzido, isto é, após cerca de 48 horas o extrato lixiviado foi recolhido para análise. Este procedimento foi repetido por duas semanas, correspondendo aos 7, 9, 12, 14, 16 dias após o início do ensaio. Na etapa seguinte, no 16º dia do início do ensaio, realizou-se a adição de 250,0 mL da solução tampão de acetato/ácido acético pH 5,0. Assim, este procedimento foi repetido por duas semanas, correspondendo aos 19, 21, 23, 27, 29 dias após o início do ensaio. Esse procedimento simula condições ácidas que favorecem a

lixiviação de alguns contaminantes do lodo. Os extratos lixiviados foram, então, armazenados em frascos de vidro âmbar contendo 5,0 mL de HNO_3 concentrado (estabilizante) e preservados a 4°C. Os teores de cromo presentes nos extratos foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES).

RESULTADOS

Caracterização do Processo Galvânico

O processo galvânico que deu origem ao lodo estudado está baseado no revestimento metálico de peças em aço carbono através da deposição de zinco, visando principalmente a proteção contra a corrosão.

De modo sucinto, o processo de deposição do zinco nas peças metálicas é precedido de um pré-tratamento da superfície metálica, que consiste no processo de decapagem ácida, no qual ocorre a remoção da camada de óxidos formada na superfície das estruturas metálicas com o auxílio de solução concentrada de ácido clorídrico a 5%. As peças são lavadas, com o controle de pH, para remoção de resíduos entre operações, de modo, que um banho não contamine o outro.

Na etapa seguinte, as peças são submetidas ao banho de zincagem não cianídrico sob corrente contínua, numa sequência de três barramentos: dois ânodos, contendo soluções de óxido de zinco, hidróxido de sódio e zinco metálico; e um cátodo, que onde contém as peças metálicas a serem revestidas. As peças são, novamente, lavadas e o efluente obtido é utilizado para a reposição do banho de zinco.

As peças metálicas, revestidas por uma camada de zinco, recebem uma capa protetora de passivação, através de soluções cromatizantes a base de ácido crômico e bicromato. Ao final do processo, as peças são lavadas com água corrente.

O resíduo que serviu de base para esse estudo, constitui-se num material relativamente úmido, de aspecto pastoso e compacto. Com coloração marrom, não contém odor e pode facilmente ser confundido com substrato argiloso ou material orgânico, se encontrado livre no meio ambiente. A Figura 2 ilustra uma pequena amostra do lodo galvânico seco, previamente preparado para as análises de caracterização. Mostra-se, mediante análise visual que o lodo é um material extremamente fino, com alta densidade e amorfo.



Figura 2: Lodo Galvânico – aspecto físico.

Análise Mineralógica

A análise mineralógica, através da técnica de Difração de Raios-X, buscou identificar a presença de compostos em fases cristalinas.

No difratograma de raios-X do lodo galvânico (Figura 3) permitiu observar a ausência de picos típicos de estruturas cristalinas e a ocorrência de curvas características de material amorfo, registrado nas duas curvas suaves formadas na posição 2θ , aproximadamente a 35 e 60. A posição das curvas sugere-se também a presença do espinélio (FeCr_2O_4 ou FeCrZnO_4), mas tratando-se de um material amorfo, não podemos afirmar.

Este resultado sem dúvida comprova que o lodo galvânico é um material amorfo. A altura da linha de base da curva em relação ao ponto zero também.

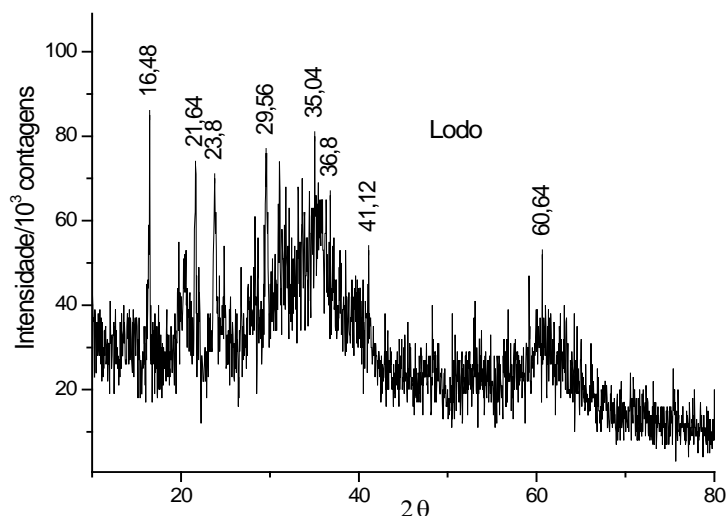


Figura 3: Difratoograma de raios X da amostra de lodo galvânico.

Análise Microestrutural

A análise microestrutural por MEV foi utilizada para avaliar a morfologia das partículas que compõem o lodo galvânico através de imagens de alta ampliação e resolução, bem como quantificar a composição elementar da amostra de pontos isolados em sua superfície.

A micrografia do lodo galvânico (Figura 4) mostra que morfologicamente as partículas de lodo galvânico secas são bastante distintas e não agregadas. A presença de formas geométricas indefinidas no lodo galvânico pode ser explicada devido ao lodo ser composto por uma mistura de vários produtos, os quais são usados no tratamento físico químico das águas residuárias, tais como carbonatos, além dos óxidos metálicos e sais solúveis formados.

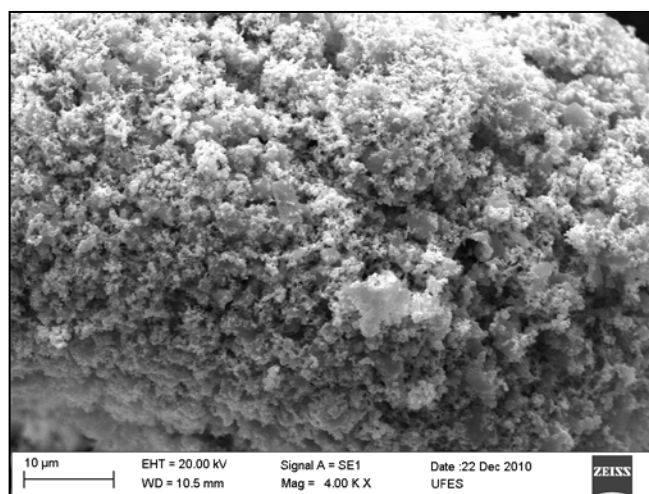


Figura 4: Micrografia do lodo galvânico obtidas no MEV com aumento de 4.000X.

A quantificação dos elementos majoritários presentes na amostra de lodo galvânico foi realizada através da técnica de MEV. A Tabela 2 mostra os resultados médios da quantificação dos elementos majoritários mensurados para três pontos isolados na superfície da amostra.

A análise comparativa das concentrações obtidas para os elementos majoritários com os valores máximos permitidos para o lançamento de efluentes, constantes no artigo 1º da Resolução CONAMA 397/2008, que altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos no artigo 34 da Resolução CONAMA 357/2005, mostrou que para todos os elementos analisados, as concentrações dos elementos excederam consideravelmente os padrões legais vigentes.

Tabela 2. Concentrações médias dos elementos majoritários presentes no lodo galvânico.

Elemento	Concentração (mg/L)	Valor Máximo Permitido (mg/L) Resolução CONAMA Nº 397/2008	
		Crômio hexavalente (Cr ⁶⁺)	Crômio trivalente (Cr ³⁺)
Crômio (Cr)	0,861	0,100	1,00
Ferro (Fe)	36,505	Ferro dissolvido	
Zinco (Zn)	11,009	Zinco total	
		15,0	5,00

Análise por ICP-OES

Curva de Calibração

Na determinação dos teores de Crômio e Zinco que compõem o lodo galvânico em estudo empregou-se a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Para a construção das curvas analíticas de calibração foram utilizadas soluções-padrão multielementares dos metais de trabalho preparadas em diferentes concentrações (0,00 – 0,05 – 0,10 – 0,50 – 1,00ppm).

O comprimento de onda, a intensidade média corrigida e o desvio padrão utilizados para compor a curva de calibração, correspondente a cada concentração do padrão multielementar utilizado, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Elementos minerais determinados no padrão multielementar.

Concentração (mg/L)	Zinco 202,548nm		Crômio 267,716nm	
	Intensidade média corrigida	Desvio Padrão (%)	Intensidade média corrigida	Desvio Padrão (%)
0,00	504,9	1,73	129,3	3,42
0,05	621,5	3,13	3902,3	1,10
0,10	2275,2	2,62	8079,0	0,07
0,50	12986,7	2,05	40076,0	1,15
1,00	26943,9	0,50	79908,9	0,53

A curva analítica de calibração traçada para o crômio é apresentada na Figura 5, a seguir. O coeficiente de linearidade (r^2) para o crômio foi de 0,999997, o que traduz uma ótima confiabilidade nas análises realizadas.

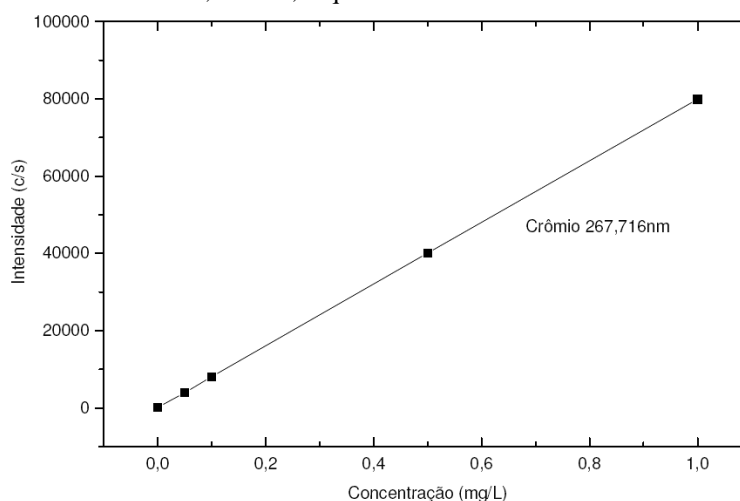


Figura 5: Curva de calibração para o crômio.

A curva analítica de calibração traçada para o zinco é apresentada na Figura 6, a seguir. O coeficiente de linearidade (r^2) para o zinco foi de 0,999681, o que não pode ser afirmar que os resultados obtidos para esse elemento apresentou uma ótima confiabilidade nas análises realizadas.

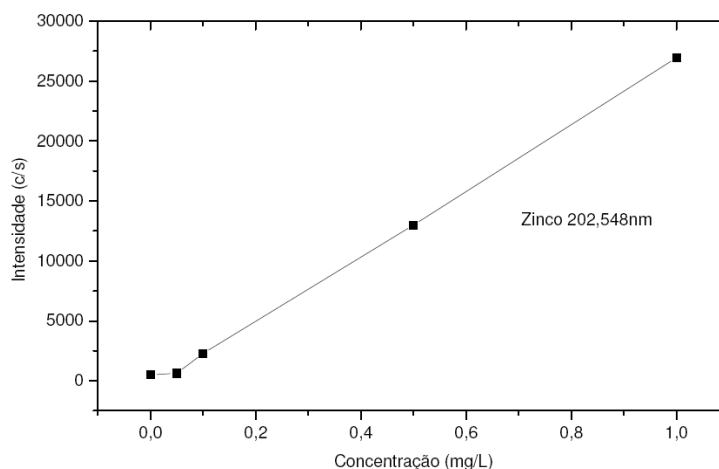


Figura 6: Curva de calibração para o zinco.

Ensaio de Lixiviação

Os ensaios de lixiviação realizados nesse estudo foram utilizados para estimar a estabilidade química do lodo galvânico, quando em contato com soluções diferentes, permitindo assim verificar o grau de mobilização ou de disponibilidade de seus constituintes.

Através desses ensaios buscou-se simular em laboratório os fenômenos de arraste, diluição e de dessorção que ocorrem pela passagem de água através de um resíduo, quando disposto no meio ambiente.

A Tabela 4 apresenta as concentrações de zinco e cromo disponíveis, determinadas nas análises no ICP-OES realizadas nas soluções originadas da lixiviação do lodo galvânico utilizando as metodologias descritas no item “Ensaio de Lixiviação”.

Tabela 4. Concentrações de Zn e Cr nos extratos lixiviados.

Amostra	Tempo de contato (dias)*	Solução Lixivante	Zinco	Crômio
			Concentração (mg/L)	Concentração (mg/L)
1	7	Água Deionizada	0,000	0,016
2	9		0,000	0,008
3	12		0,220	0,008
4	14		0,010	0,007
5	16		0,039	0,002
6	19	Solução Tampão Acetato/Ácido Acético pH 5,0	0,048	0,005
7	21		0,000	0,002
8	23		0,000	0,002
9	27		0,000	0,006
10	29		0,000	0,012

*Tempo de contato (dias) das soluções lixivantes com o lodo galvânico na coluna de lixiviação após início dos ensaios.

O resíduo estudado apresentou certa dificuldade para a análise do zinco nos extratos lixiviados, de modo que os resultados observados não se mostraram muito satisfatórios para a mobilidade desse metal, o que já era esperado devido à curva analítica de calibração traçada para o zinco não ter obtido um coeficiente linear aceitável para as análises. Isso pode estar associado a uma possível e intensa interação competitiva entre as consideráveis concentrações de ferro e o zinco presentes na amostra de lodo, fazendo com que o zinco ficasse fortemente retido, mascarando assim os resultados obtidos para esse metal.

Dessa forma, optou-se apenas pela análise do cromo nos extratos lixiviados pelo fato desse metal ser considerado altamente tóxico, mesmo em pequenas concentrações, uma vez que quando os resíduos ricos em cromo são degradados num ambiente natural, como o solo, o metal permanece e pode ser absorvido por plantas, que posteriormente servirão de alimento, podendo por este caminho atingir o ser humano.

Os teores de cromo obtidos na análise do material lixiviado estão bem abaixo do valor máximo permitido pelos padrões de lançamentos de efluentes constantes na Resolução CONAMA 397/2008, que é de 0,100 mg/L para Cromo hexavalente e de 1,00 mg/L para Cromo trivalente.

Outra análise que confirma as baixas concentrações de cromo nos extratos lixiviados é feita com base no valor constado no Anexo F (Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação) da norma técnica da ABNT NBR 10.004/2004, que é de 5,00 mg/L para Cromo Total.

Estes resultados de teores muito baixos apresentados no lixiviado resultam da interação química extremamente forte do cromo com outros componentes do lodo.

A Figura 7 ilustra a variação da concentração dos metais poluentes decorrentes de seu arraste e presentes nas amostras dos extratos lixiviados em relação ao tempo no qual o lixiviante fica em contato com o resíduo.

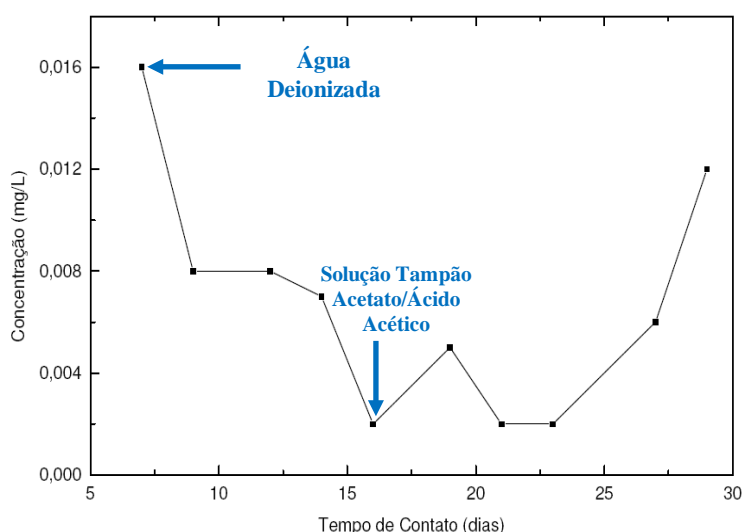


Figura 7: Variação das concentrações de Cromo nos extratos lixiviados em relação ao tempo de contato das soluções lixivantes com o lodo galvânico.

A presença de cromo foi observada nas amostras de extratos lixiviados, independente do uso de água deionizada ou solução tampão de acetato/ácido acético (pH 5,0) como solução lixivante.

Nota-se, claramente, nos ensaios com água deionizada, que no decorrer das extrações houve um decréscimo gradual das concentrações de cromo, de 0,016 para 0,002mg/L do metal, indicando que o tempo de contato da solução lixivante influenciou no teor de cromo removido.

Ainda para os ensaios com água deionizada, os valores totais das concentrações de arraste de cromo foram superiores aos valores de arrastes realizados com a solução tampão de acetato/ácido acético, o que correspondeu a 60,29% da remoção total desse elemento contido inicialmente no lodo.

CONCLUSÕES

O entendimento sobre as propriedades físicas e químicas do lodo galvânico analisado foi de suma importância para avaliar o comportamento de seus constituintes, uma vez que tais propriedades podem influenciar significativamente na persistência dos contaminantes no meio natural e, conseqüentemente, no equilíbrio ambiental que, quando alterado, demanda muito tempo para ser restituído.

O lodo galvânico estudado se mostrou um material relativamente amorfo e com ausência de estruturas cristalinas em sua composição, que provavelmente pode estar associado ao fato desse resíduo ser uma mistura resultante de diferentes fases do processo de tratamento superficial de peças metálicas, conforme confirmado na análise microestrutural.

A composição elementar do lodo galvânico apresentou elevado teor dos elementos majoritários, tais como cromo, ferro e zinco. Contudo, mesmo para as altas concentrações observadas para o zinco, sua mobilidade não foi consideravelmente satisfatória nas análises dos extratos lixiviados, o que pode ser justificado a uma possível interação competitiva entre o ferro e o zinco. Dessa forma, convém avaliar técnicas que sejam mais adequadas para a análise do mesmo.

Os ensaios de lixiviação indicaram que houve uma baixa mobilidade do cromo, tanto para água deionizada, como para solução tampão de acetato/ácido acético (pH 5,0), como soluções extratoras, contudo, o arraste do metal em água deionizada ocorreu de forma mais significativo, correspondendo a 60,29% da remoção total desse elemento contido inicialmente no lodo.

O comportamento do cromo, mesmo na forma pouco solúvel, indica a necessidade da disposição adequada do lodo galvânico, uma vez que tal resíduo pode liberar elevadas concentrações de íons de metais pesados para o meio ambiente, excedendo os limites ambientais normativos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BETTIN, F. SCHNEIDER, V. E. **Lodo Galvânico: Diagnóstico e Análise da Geração no Município de Caxias do Sul/RS**. In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 6., 2002, Vitória. Anais Eletrônicos... Disponível: www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes22/dcxc.pdf. Acesso: 10/09/2010.
2. LADEIRA, A. C. Q., PEREIRA, D. B. A. **Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos**. Metalurgia & Materiais. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 61(3): 385-390. jul. set. 2008.
3. SIMAS, R. **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e Minimização de efluentes contendo cianeto**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná: Curitiba, 2007.
4. U.S. Environmental Protection Agency; **Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges and soils**. Dec. 1996, <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>, acessada em Fevereiro 2011.