



CERIS

CIVIL ENGINEERING RESEARCH AND
INNOVATION FOR SUSTAINABILITY

TÉCNICO LISBOA

Tarefa 5 - Avaliação do desempenho de betões com agregados reciclados de elevado desempenho para a indústria da pré-fabricação (EXCELlentSUStainableCONCcrete). Toxicologia de matérias-primas utilizadas em betões e argamassas de elevado desempenho

Rodrigues, P.; Silvestre; J. D.; Flores-Colen; I.; Viegas, C.; de Brito, J.
- Agosto de 2015 -

Relatório CERis
DTC n.º 28/2015



DECivil

Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura

DESEMPENHO MECÂNICO E DE DURABILIDADE DE BETÕES PRODUZIDOS COM AGREGADOS RECICLADOS DE ELEVADO DESEMPENHO PARA A INDÚSTRIA DA PRÉ-FABRICAÇÃO

**PROJECTO FCT
PTDC / ECM / 118372 / 2010**



Tarefa 5

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE BETÕES COM AGREGADOS RECICLADOS DE ELEVADO DESEMPENHO PARA A INDÚSTRIA DA PRÉ-FABRICAÇÃO (EXCELLentSUSustainableCONCcrete)

TOXICOLOGIA DE MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS EM BETÕES E ARGAMASSAS DE ELEVADO DESEMPENHO

RELATÓRIO

Agosto de 2015

Financiamento FCT/POCTI



Governo da República Portuguesa



União Europeia

FEDER

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DO ENSINO SUPERIOR

Portugal

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE	1
2.1. Enquadramento e contexto	1
2.2. Considerações iniciais	3
2.3. Matérias-primas	12
2.3.1. Virgens	12
2.3.2. Processadas	13
2.3.3. Recicladas	15
2.3.4. Subprodutos	17
2.3.5. Nanomateriais	19
2.3.6. Matérias-primas em utilização na investigação em curso no laboratório de construção do IST	20
2.1. Avaliação da toxicidade	21
2.1.1. Com organismos aquáticos	23
2.2. Regulamentação	28
2.3. Bases de dados disponíveis	30
2.4. Toxicologia de matérias-primas e de materiais de construção	31
2.4.1. Análise toxicológica de matérias-primas de materiais de construção	33
2.4.2. Análise toxicológica de materiais de construção	39
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

Índice de figuras

Figura 1 - Principais fases associadas ao ciclo de vida de um produto	4
Figura 2 - Selecção das substâncias químicas mais sustentáveis e seguras para incorporar na produção	8
Figura 3 - Exemplo de cadeia alimentar do ecossistema aquático, constituída por representantes de três níveis tróficos (NT).....	25
Figura 4 - Pictograma que segundo o CLP representa a toxicidade aguda.....	30

Índice de tabelas

Tabela 1 - Método de avaliação do impacto ambiental - Ecoindicador 99	4
Tabela 2 - Lista de categorias de impacto	5
Tabela 3 - Radioactividade corrente e máxima em materiais de construção e subprodutos industriais.....	10
Tabela 4 - Composição química do cimento	14
Tabela 5 - Materiais incorporados em betões e argamassas no Laboratório de Construção do DECivil do IST.....	21
Tabela 6 - Reagentes que são utilizados na execução de ensaios no Laboratório de Construção do DECivil do IST	22
Tabela 7 - Exemplos de organismos-teste representativos de diferentes níveis tróficos, usados em testes de ecotoxicidade em ambientes aquáticos	25
Tabela 8 - Parâmetros obtidos nos testes de toxicidade, definição dos parâmetros e respectivos tempos de exposição	27
Tabela 9 - Composição química do cimento Portland usado no estudo	39

Lista de abreviaturas e acrónimos

ACV	Avaliação do ciclo de vida
AEA	Agência Europeia do Ambiente
AIA	Avaliação de impacte ambiental
AN	Agregados naturais
AR	Agregados reciclados
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BNP	Bronopol
CCA	Cinza de casca de arroz
CCV	Custo do ciclo de vida
CE	Concentração efectiva
CEN	<i>European Committee for Standardization</i>
CENO	Concentração de efeito não observado
CEO	Concentração de efeito observado
CL	Concentração letal
CLP	<i>Classification, labelling and packaging</i>
CV	Cinzas volantes
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DESC	<i>Database on chemicals ecotoxicity</i>
EAT	<i>Aquatic toxicology database</i>
ECHA	<i>European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EPS	Poliestireno expandido
HAPs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LER	Lista Europeia de Resíduos
NT	Níveis tróficos

OECD	<i>Organisation for Economic Cooperation and Development</i>
PCBs	Bifenilos policlorados
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PEX	Poliestireno reticulado
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
PP	Polipropileno
PPDB	<i>Pesticide properties database</i>
PVC	Policloreto de vinilo
RCD	Resíduos da construção e demolição
REACH	<i>Registration, evaluation, authorisation and restriction of chemical substances</i>
SCMs	<i>Supplementary cementitious materials</i>
SF	Sílica de fumo
S-Hip	Hipoclorito de sódio
TC	<i>Technical committee</i>
TCLP	<i>Toxicity characteristic leaching procedure</i>
TIE	<i>Toxicity identification evaluation</i>
TOXNET	<i>Toxicity data network</i>
TRA	<i>Targeted risk assessment</i>

1. Introdução

O presente relatório pretende apresentar o estado de arte relativamente à toxicologia ocupacional e ambiental de matérias-primas incorporadas em materiais de base cimentícia, no âmbito do Projeto FCT PTDC/ECM/118372/2010 - “Betão com agregados reciclados de elevado desempenho para a indústria da pré-fabricação (EXCEL-lentSUStainableCONcrete)”.

O objetivo é desenvolver uma metodologia de avaliação da toxicidade de materiais de base cimentícia, que possa ser usada e aplicada de forma independente ou no âmbito de estudos de avaliação do ciclo de vida (ACV) desses produtos.

Esta informação poderá ser incorporada em declarações ambientais e permitirá auxiliar os fabricantes dos produtos, arquitectos e engenheiros projectistas na escolha da melhor opção de materiais de construção, no fabrico e projecto, visando a diminuição do impacte ambiental e contribuindo assim para a sustentabilidade da construção.

2. Estado da Arte

2.1. Enquadramento e contexto

O interesse em obter materiais de construção de elevado desempenho, com melhores características mecânicas, térmicas e ambientais é elevado, possibilitando assim alcançar a sustentabilidade nas edificações e diminuir o seu impacte ambiental. No entanto, para a obtenção destas propriedades, nomeadamente em betões e argamassas de base cimentícia, são incorporadas algumas matérias-primas cujos perigos associados se desconhecem e que são relativos tanto à fase de produção e aplicação como ao seu ciclo de vida quando incorporados nas construções. É neste âmbito que se centra a presente tarefa do projecto, particularmente na toxicologia destes materiais de construção, bem como nas matérias-primas nestes incorporadas.

A toxicologia é uma ciência multidisciplinar que estuda os efeitos nocivos que resultam da interacção entre um agente tóxico e um sistema biológico, com o objectivo de prevenir o aparecimento desses efeitos. Esta ciência contribui para o avanço tecnológico através da implementação de condições seguras de exposição a determinadas substâncias (Nassis, 2015).

A toxicologia engloba diversas áreas que, dependendo do campo de actuação, têm

designações diferentes, nomeadamente a toxicologia ocupacional, que incide no estudo dos efeitos nocivos provocados por substâncias químicas presentes no ambiente de trabalho (Santos, 2014), e a toxicologia ambiental (ou ecotoxicologia), que estuda os efeitos tóxicos causados nos organismos vivos (APA, 2015a), que serão o foco deste projecto.

A construção sustentável está relacionada com o uso eficiente de recursos, e aplicação dos princípios da sustentabilidade às atividades construtivas (Pinheiro, 2003), permitindo obter construções não invasivas para o meio ambiente, com melhor conforto térmico, baixos consumos de energia e que permitam uma melhor qualidade de vida aos utilizadores. A escolha das matérias-primas a incorporar nos materiais de construção, desde a sua extracção, à sua aplicação, e ao seu ciclo de vida, devem ser tidas em conta para que conduzam ao mínimo impacte possível.

A ACV pretende avaliar o impacte ambiental de um determinado produto ou serviço ao longo de todo o seu ciclo de vida, desde a extracção de matérias-primas até à sua deposição na Natureza. Esta avaliação pode auxiliar na escolha de produtos e processos que minimizem os impactes ambientais decorrentes da sua utilização (Ferreira, 2004).

Os efeitos secundários negativos que surgem ao longo do ciclo de vida e que pioram o desempenho ambiental do produto ou serviço podem ser controlados pela ACV, que está relacionada com a implementação de melhorias num sistema (Ferreira, 2004).

A avaliação do impacte ambiental (AIA), no âmbito da ACV, pode ser feita recorrendo a métodos distintos. As categorias de impacte ambiental consideradas numa ACV dependem do método utilizado para executar a AIA. Existem, portanto, alguns métodos que incluem a toxicidade ocupacional e a ecotoxicidade nas categorias de impacte ambiental para a ACV (Ferreira, 2004).

O desenvolvimento de uma metodologia de avaliação de desempenho ambiental para materiais de construção de base cimentícia, que inclua a toxicidade, é muito importante, para que esta informação possa ser usada e aplicada de forma independente ou no âmbito de estudos de ACV desses produtos.

A importância de uma análise toxicológica, no âmbito deste projecto prende-se com a possibilidade de avaliar a toxicidade dos materiais incorporados na construção, permitindo avaliar o seu impacte no Homem e no meio ambiente. Esta análise permite detectar a toxicidade global de uma amostra, associando todos os constituintes que dela fazem parte, ao invés de uma análise somente química, que apenas avalia as substâncias de forma isolada (Thornton, 2002).

A incorporação de produtos que conferem melhores características ao produto final

construído, em materiais de construção de base cimentícia, é uma prática corrente mas, por vezes, realiza-se com desconhecimento dos riscos que a sua aplicação acarreta. É por isso importante a investigação no âmbito da toxicologia ocupacional e da ecotoxicologia desses materiais e respectivas matérias-primas, para que o seu uso e manuseamento sejam feitos de forma consciente e contribua para a sustentabilidade da construção.

2.2. Considerações iniciais

A obtenção de materiais de construção de elevado desempenho, com melhores características mecânicas, térmicas e ambientais, que permitam alcançar a sustentabilidade das construções e diminuam o impacto ambiental, é muito importante.

Segundo Kibert (2013), os sete princípios para alcançar a sustentabilidade na construção pretendem: (i) reduzir o consumo de recursos; (ii) maximizar a reutilização dos recursos; (iii) utilizar recursos renováveis e recicláveis; (iv) proteger o ambiente natural; (v) criar um ambiente saudável e não tóxico; (vi) aplicar o Custo do Ciclo de Vida (CCV); (vii) fomentar a qualidade ao criar o ambiente construído.

Actuar ao nível da redução dos impactes ambientais nesta indústria é uma preocupação global. A ACV pretende avaliar o impacto ambiental de um determinado produto ou serviço ao longo de todo o seu ciclo de vida, desde a extracção de matérias-primas, até à sua deposição na Natureza, conforme se representa na Figura 1 (Ferrão, 2009). Esta avaliação pode auxiliar a escolha de produtos e processos que minimizem os impactes ambientais decorrentes da sua utilização (Ferreira, 2004).

Segundo a ISO 14040:2006, a ACV inclui quatro fases principais: definição de objectivos e âmbito; análise de inventário dos processos envolvidos; análise e avaliação do impacto ambiental associado aos processos inventariados; interpretação dos resultados.

A fase de análise e avaliação do impacto ambiental contempla a selecção e análise de categorias de impacto ambiental de acordo com os objectivos do estudo, que dependem dos mecanismos de interacção entre o Homem e o meio ambiente (Ferrão, 2009).

Existem dois métodos distintos de proceder à avaliação ambiental: orientados para o problema e que se encontram directamente associados às intervenções ambientais, e orientados para os danos ambientais. O primeiro é baseado em indicadores intermédios que estão directamente associados às intervenções ambientais e podem ser calculados com elevada fiabilidade. Já o segundo, por ser orientado para os danos ambientais, é

baseado em indicadores finais, que são mais difíceis de calcular e, conseqüentemente, menos fiáveis, pois implicam a análise de mecanismos ambientais complexos (Ferrão, 2009).

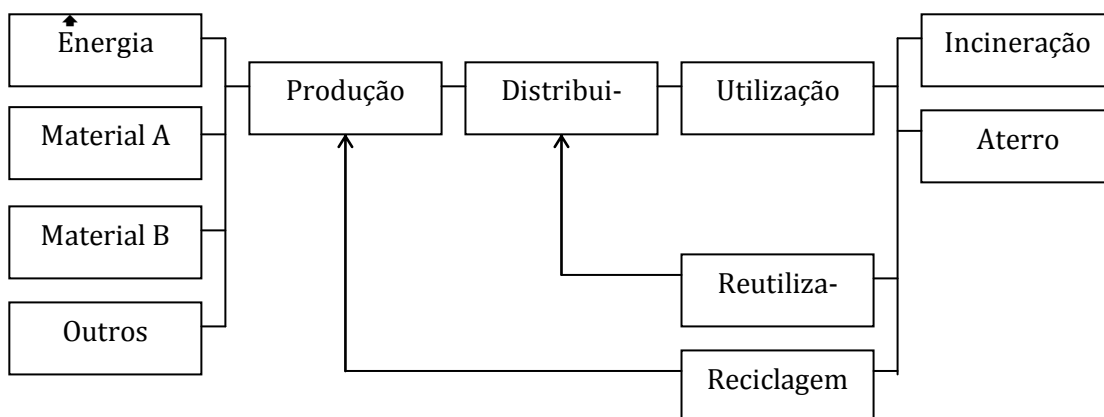


Figura 1 - Principais fases associadas ao ciclo de vida de um produto (Ferrão, 2009)

A forma de agregar as categorias de impacto ambiental depende do método de avaliação a ser utilizado. A título de exemplo, nas Tabelas 1 e 2, são ilustrados dois métodos de avaliação de impacto ambiental e respectivas categorias ambientais consideradas, com base em indicadores intermédios (Ferrão, 2009).

Pela observação das tabelas apresentadas, constata-se que de facto as categorias de impacto ambiental consideradas podem incluir a toxicidade humana (ou ocupacional) e a ecotoxicidade dos produtos (Ferreira, 2004). Como referido, a sua consideração depende exclusivamente do método utilizado para a avaliação do impacto ambiental.

Tabela 1 - Método de avaliação do impacto ambiental - Ecoindicador 99 (Ferrão, 2009)

Método de avaliação do impacto ambiental		
Categorias de impacto ambiental		Ecoindicador 99
Saúde humana	Alterações climáticas	x
	Depleção da camada de ozono	x
	Radiação ionizante	x
	Efeitos respiratórios	x
	Carcinogenia	x
Qualidade dos ecossistemas	Efeitos regionais nas plantas vasculares	x
	Efeitos locais nas plantas vasculares	x
	Acidificação ou eutrofização	x
	Ecotoxicidade	x

Recursos naturais	Recursos minerais	x
	Combustíveis fósseis	x

Tabela 2 - Lista de categorias de impacte ((Consoli *et al.*, 1993) citado por (Ferreira, 2004))

Categorias de impacte	Áreas gerais para protecção		
	Recurso	Saúde humana	Saúde ecológica
A) Depleção de recursos			
Recursos abióticos	+		
Recursos bióticos	+		
B) Poluição			
Aquecimento global		(+)	+
Depleção da camada de ozono		(+)	(+)
Formação de oxidantes fotoquímicos		+	+
Acidificação		(+)	+
Eutrofização (ou nitrificação)			+
Toxicidade humana		+	
Ecotoxicidade		(+)	+
C) Degradação de ecossistemas e paisagem			
Utilização do solo			+
+ significa impacte potencial directo; (+) significa impacte potencial indirecto.			

De forma a compreender a AIA, existem determinadas categorias de impacte que se considera relevantes no âmbito deste trabalho e merecem particular destaque, nomeadamente: a poluição atmosférica através da emissão de gases tóxicos, a eutrofização, a extração de recursos minerais e consequente geração de resíduos, a toxicidade ocupacional e a ecotoxicidade.

A emissão de gases tóxicos para a atmosfera contribui para o aumento da poluição atmosférica, sendo a indústria da construção responsável por cerca de 30% das emissões de carbono e, a nível mundial, por consumir mais 50% de matérias-primas do que qualquer outra actividade económica sendo considerada, portanto, um sector insustentável (Torgal e Jalali, 2010).

A excessiva produção biológica (crescimento de algas no meio aquático) que resulta da acumulação de elevadas concentrações de nutrientes, principalmente azoto e fósforo, de origem industrial e agrícola, como por exemplo os produtos que são adicionados ao solo, com o objectivo de estimularem o crescimento de produtos agrícolas, estimula um aumento de biomassa que pode provocar o desequilíbrio nos ecossis-

temas, conduzindo à diminuição dos níveis de oxigénio e pH das águas e levando à morte de determinadas espécies, num processo denominado por eutrofização. Diversos factores, de origem natural ou antropogénica, podem contribuir para despoletar este processo, sendo o sector da construção um dos intervenientes (Monteiro, 2004).

De acordo com Whitmore (2006), no ano 2000 a extração de 6.000 milhões de toneladas de resíduos minerais apenas resultou no aproveitamento de 900 milhões de toneladas de matérias-primas, pelo que a quantidade excedente de resíduos gerados constitui um elevado risco ambiental.

O Comité Técnico (TC) 350 do Comité Europeu de Normalização (CEN/TC 350) pretende, com a concepção de uma norma ainda em fase de projecto (JWG N013 Draft TR WI 00350023 - Additional indicators), clarificar a avaliação do impacte ambiental de materiais de construção e edifícios a nível Europeu, com a introdução de novas categorias, modelos e indicadores de impacte. Na referida norma, é apresentado um quadro de avaliação que compreende as seguintes categorias de impacte: toxicidade humana (efeitos cancerosos e não cancerosos); ecotoxicidade (terrestre e aquática); formação de partículas em suspensão (ou inorgânicas respiratórias); radiação (saúde humana e ambiental); uso da terra (ocupação e transformação); biodiversidade; escassez de água.

Golsteijn (2015) tenta estabelecer a ligação entre a toxicidade e a ACV porque há, de facto, uma sobreposição de dados. As empresas, no âmbito da toxicidade de um determinado produto ou substância, tentam responder às seguintes questões: “Quão sustentável é o produto em relação à saúde humana e ao meio ambiente?” e “Será que o produto representa um risco para um grupo específico de pessoas, por exemplo, os trabalhadores envolvidos na sua produção?”.

Embora pareça que a análise toxicológica e a ACV são muito distintas quando se pretende avaliar a segurança ambiental de um produto, as abordagens podem ser combinadas, como se pode observar na Figura 2 (Golsteijn, 2015).

A obtenção de materiais de elevado desempenho, e maior eficiência energética implica a alteração da composição dos materiais tradicionais através da incorporação de determinadas matérias-primas que confirmam as características desejadas ao produto final. Assim, materiais à base de cimento como argamassas e betão estão a incluir cada vez mais agregados leves / isolantes, adjuvantes e adições de diversas origens, resíduos da construção e de outras indústrias, e também produtos resultantes das novas tecnologias de produção, como é o caso dos nanomateriais. Esta inovação na indústria da construção, relacionada com o uso de matérias-primas não tradicionais e que visa à partida o

alcance da sustentabilidade, pode ter no entanto riscos desconhecidos associados à sua utilização, pelo que os materiais de base cimentícia são o foco deste projecto.

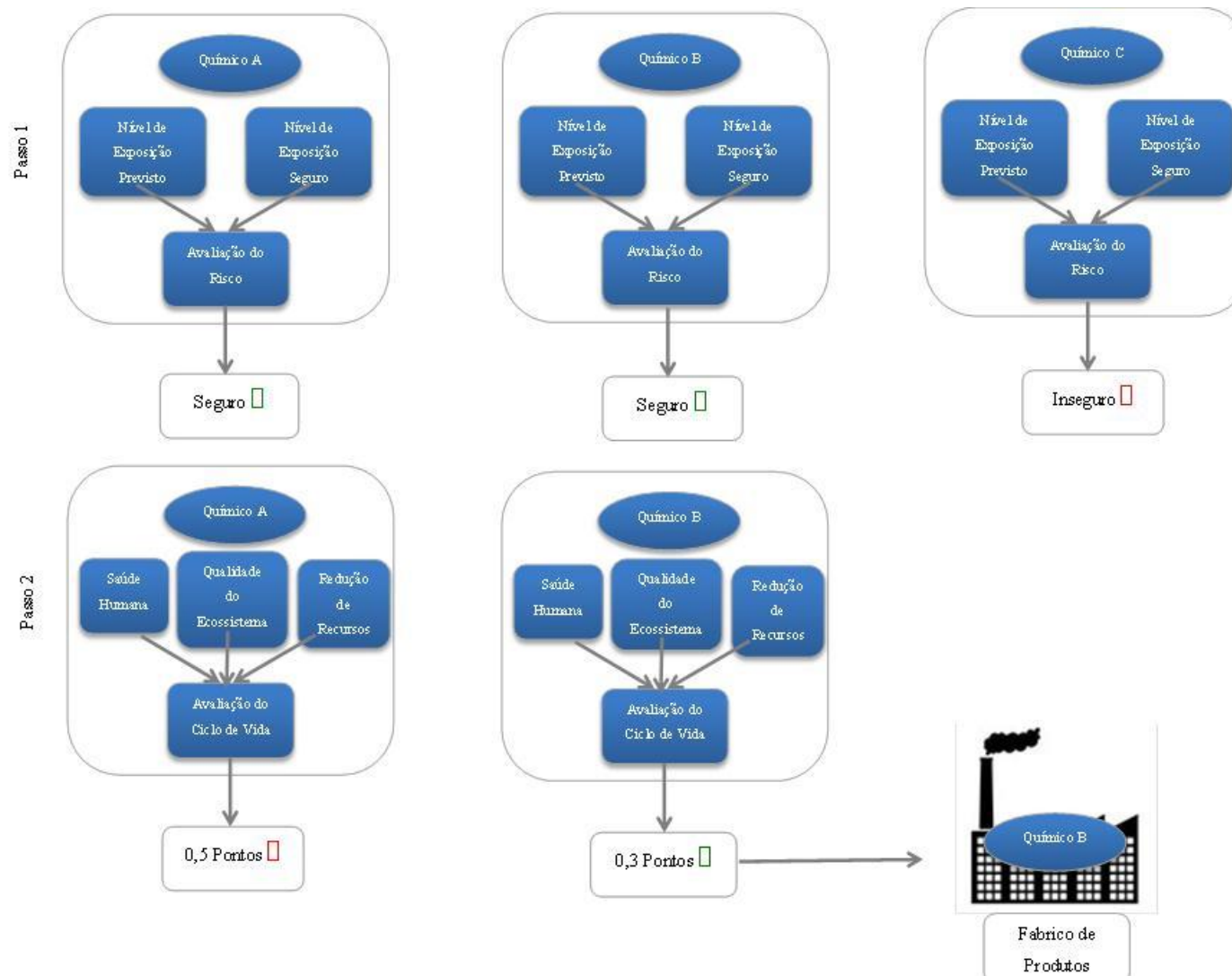


Figura 2 - Seleção das substâncias químicas mais sustentáveis e seguras para incorporar na produção (Golsteijn, 2015)

Segundo a JWG N013 Draft TR WI 00350023 (2015), as emissões de substâncias tóxicas podem ocorrer durante as fases de construção e utilização, no interior ou no exterior do edifício. Pode assim ocorrer a lixiviação de biocidas ou de metais pesados como o cobre, o chumbo e o zinco, que se encontram presentes em materiais de revestimento e elementos de fachada, e que podem provocar a contaminação do solo ou da água e, conseqüentemente, dos seres vivos, incluindo o Homem.

Actualmente, estuda-se um número considerável de materiais e matérias-primas que podem ser incorporados em betões e argamassas, nomeadamente (adaptado de Henriques, 2011):

- ◆ cinzas volantes (CV);
- ◆ cinzas de resíduos vegetais (cinzas de casca de arroz- CCA);
- ◆ escórias de alto-forno;
- ◆ sílica de fumo (SF);
- ◆ resíduos da construção e demolição (RCD);
- ◆ resíduos de outras indústrias (indústria da pré-fabricação, vidro, plásticos, madeira, pneus, etc.);
- ◆ nanomateriais (nanoaerogéis, nanotubos de carbono, etc.).

Determinados subprodutos utilizados no fabrico de cimento e/ou de betão como o fosfogesso (é possível a incorporação de fosfogesso na produção do cimento Portland, como substituto natural, apesar de essa incorporação não poder ser integral), as escórias de alto-forno e algumas cinzas volantes, apresentam níveis de radiação elevados, como é possível observar na Tabela 3 (Pereira, 2010).

A fase de produção de matérias-primas de base química provoca a emissão de vários tipos de poluentes e origina resíduos perigosos, que indubitavelmente têm impactes negativos no meio ambiente. A título de exemplo, destaca-se os seguintes:

- ◆ organoclorados (dioxinas e furanos) são resíduos químicos que resultam de processos industriais que envolvem cloro (por exemplo, o PVC), e que são bioacumuláveis no organismo e tóxicos para a saúde ((IARC, 1997; Koopman-Eddeboom *et al.*, 1996; Lanting *et al.*, 1998) citado por (Torgal e Jalali, 2010)); por serem compostos muito lipossolúveis, têm a capacidade de se acumular nas gorduras dos organismos e percorrer toda a cadeia alimentar, provocando resultados catastróficos para as espécies, incluindo os seres humanos, que se encontram no topo da cadeia alimentar (Flores *et al.*, 2004);
- ◆ ftalatos, que é um grupo de compostos químicos que derivam do ácido ftálico e

são tóxicos para a saúde humana ((Heudorf *et al.*, 2007; Lovekamp-Swan e Davis, 2003; Swan, 2008; Wolff *et al.*, 2008) citado por (Torgal e Jalali, 2010));

- ♦ compostos orgânicos voláteis (COV's) que são libertados a partir de materiais de construção que contêm solventes orgânicos, como é o caso das tintas e vernizes, e que provocam um efeito nefasto na saúde humana (por vezes, a sua inalação resulta num efeito tóxico e carcinogénico) e no meio ambiente, uma vez que conduzem ao efeito de estufa através da formação de ozono troposférico (Torgal e Jalali, 2010).

Tabela 3 - Radioactividade corrente e máxima em materiais de construção e subprodutos industriais
((Kovler *et al.*, 2002; Kovler, 2009) citado por (Torgal e Jalali, 2010))

Material	Concentração corrente			Concentração máxima		
	(Bq/kg)			(Bq/kg)		
	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
Materiais de construção						
Betão	40	30	400	240	190	1600
Betão leve	60	40	430	2600	190	1600
Tijolos cerâmicos	50	50	670	200	200	2000
Blocos de betão	10	10	330	25	30	700
Pedra natural	60	60	640	500	310	4000
Gesso natural	10	10	80	70	100	200
Subprodutos industriais						
Fosfogesso	390	20	60	1100	160	300
Escórias	270	70	240	2100	340	1000
Cinzas de carvão	180	100	650	1100	300	1500

Ra- Rádío; Th- Tório; K- Potássio

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são um grupo de produtos químicos altamente estáveis e que persistem no meio ambiente, com elevada perigosidade para a saúde humana e para o meio ambiente e com capacidade de sofrer bioacumulação nos seres vivos (a partir das substâncias dissolvidas na água nos alimentos) e bioamplificação nas cadeias alimentares. O hexaclorobenzeno (HCB) é um subproduto da fabricação que resulta de processos que envolvam o cloro que é considerado carcinogénico e que se encontra proibido na União Europeia. A actividade humana e a co-incineração de resíduos perigosos podem ser consideradas as principais fontes de origem dos POPs (“Inspeção-Geral da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território,” 2015).

A Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) fornece

medidas de controlo acerca de 21 POPs, nomeadamente em relação ao seu manuseamento em segurança, deposição permanente, eliminação ou redução das libertações não intencionais no meio ambiente. Inicialmente, em 2001, foram identificados doze POPs como prioritários:

- ◆ pesticidas: aldrina, clordano, diclorodifeniltricloroetano (DDT), dieldrina, endrina, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex, toxafeno;
- ◆ produtos químicos industriais: hexaclorobenzeno, bifenilos policlorados (PCBs);
- ◆ subprodutos: hexaclorobenzeno, dioxinas e furanos.

Posteriormente, em 2009, foram identificados nove novos POPs:

- ◆ pesticidas: clordecona, alfa-hexaclorociclohexano, beta-hexaclorociclohexano, lindano, pentaclorobenzeno;
- ◆ produtos químicos industriais: hexabromobifenilo, éter-heptabromodifenílico, éter-hexabromodifenílico, pentaclorobenzeno, ácido perfluorooctano sulfónico, os seus sais e fluoreto de perfluorooctano sulfonil, éter-tetrabromodifenílico e éter pentabromodifenílico;
- ◆ subprodutos: alfa-hexaclorociclohexano, beta-hexaclorociclohexano e pentaclorobenzeno (APA, 2015b; “Stockholm Convention,” 2009).

As ferramentas da biotecnologia permitem avaliar a toxicologia ambiental, através da avaliação do risco ecológico de determinadas substâncias ou ambientes poluídos. Por um lado, a monitorização ambiental e biológica, os biossensores e os biomarcadores, possibilitam a avaliação da exposição a determinadas concentrações de poluentes. Por outro, os efeitos toxicológicos podem ser avaliados por testes de toxicidade com organismos-teste vivos, por bioensaios, alternativos à experimentação animal (por exemplo, recorrendo a linhas celulares ou microrganismos), biomarcadores, genética toxicológica, entre outros. Assim, torna-se possível quantificar, caracterizar e avaliar o risco, de acordo com os padrões e medidas regulamentares (Hakkinen e Pope, n.d.).

De origem antropogénica ou accidental (por exemplo: Chernobyl), à escala mundial, a introdução desmedida de produtos químicos em águas e solos tem provocado uma crescente preocupação (Hakkinen e Pope, n.d.). Cerca de 80% dos resíduos industriais são despejados em aterro sanitário, muitos dos quais classificados como perigosos. A contaminação ambiental tem colocado em risco recursos como águas e solos (Hakkinen e Pope, n.d.).

A biorremediação é o tratamento microbiológico que resulta na utilização de processos biológicos, com o objectivo de degradar, descontaminar ou remover poluentes do

meio ambiente, com o objectivo de o restaurar e evitar o alastramento do problema. É uma técnica comumente utilizada no tratamento de efluentes e pode recorrer a organismos vivos, como microrganismos ou plantas (Hakkinen e Pope, n.d.).

Há inúmeros materiais de construção com algum grau de toxicidade associado, não só em relação aos impactos ambientais associados provenientes da sua produção, mas também por conterem resíduos tóxicos para a saúde pública e para o meio ambiente, pelo que é necessário aferir os riscos associados à sua utilização (Torgal e Jalali, 2010).

2.3. Matérias-primas

O betão, com uma produção de cerca de 10.000 milhões de toneladas anuais, é o material mais consumido no Planeta Terra (Torgal e Jalali, 2011). É um material composto pela mistura de agregados, ligante (cimento e adições), água, ar e, eventualmente, adjuvantes, nas devidas proporções. As reacções de hidratação, em que o ligante reage com a água, conferem endurecimento, coesão e resistência, e permitem que o betão possa ser utilizado como material de construção (Pinto e Gomes, 2010).

O aumento da produção de betão resulta num maior consumo de agregados naturais e cimento, que contribuem para o aumento do impacto ambiental da construção. Para contrariar este facto, pode-se reduzir o conteúdo de cimento e de agregados naturais, através da sua substituição por outros produtos (Henriques, 2011).

As matérias-primas incorporadas em materiais de base cimentícia, que serão estudadas no âmbito deste projeto de investigação, organizam-se nos seguintes grupos de acordo com a sua utilidade como substitutos do cimento e de agregados naturais em: matérias-primas virgens, processadas, recicladas, subprodutos e nanomateriais.

2.3.1. Virgens

Neste grupo de matérias-primas merecem particular destaque os agregados naturais.

Os agregados, como recurso mineral mais consumido no Planeta Terra (Torgal e Jalali, 2010), não participam nas reacções químicas de endurecimento e são substâncias que podem ser classificadas segundo vários aspectos: petrográfico, massa volúmica, origem e dimensão das partículas (Costa e Appleton, 2002).

Do ponto de vista petrográfico, a sua classificação é concordante com a rocha de onde foram extraídos: sedimentares, metamórficos e ígneos (Costa e Appleton, 2002).

Quanto à massa volúmica, classificam-se em agregados leves ($\rightarrow < 2000 \text{ kg/m}^3$), normais ($2000 \leq \rightarrow \leq 3000 \text{ kg/m}^3$) e muito densos ($\rightarrow > 3000 \text{ kg/m}^3$) (Costa e Appleton, 2002).

Segundo Lamas (2012) e em conformidade com a NP EN 12620:2002+A1:2008 (Agregados para betão), no que diz respeito à sua origem podem ser classificados em agregados de origem natural, artificial, ou reciclada. Classificam-se em naturais, os agregados de origem mineral que apenas foram submetidos a processamento mecânico, em artificiais os que são obtidos industrialmente, para a produção de um betão com as propriedades desejadas, e em reciclados os que resultam do processamento de materiais inorgânicos já utilizados na construção.

Relativamente à dimensão de um agregado, segundo a NP EN 12620:2002+A1:2008, a sua classificação é definida pela razão entre o menor (d) e o maior diâmetro da partícula (D):

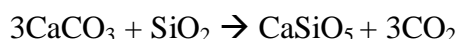
- ◆ agregado fino: agregado com partículas de menores dimensões, em que $D \leq 4 \text{ mm}$;
- ◆ agregado grosso: agregado com partículas de maiores dimensões, em que $D \geq 4 \text{ mm}$ e $d \geq 2 \text{ mm}$;
- ◆ agregado “natural” 0/8 mm: agregado de origem fluvial ou glaciário em que D é menor ou igual a 8 mm;
- ◆ agregado de granulometria extensa: mistura de agregados grossos e finos em que $D \leq 45 \text{ mm}$ e $d=0$.

2.3.2. Processadas

As matérias-primas processadas resultam de um processo industrial que exige um determinado controlo de qualidade e são incorporadas nos materiais de base cimentícia com o objectivo de lhes fornecer as propriedades desejadas. Destacam-se neste grupo o cimento Portland, os adjuvantes e os agregados artificiais.

◆ Cimento Portland

O cimento Portland é um ligante hidráulico responsável pelo fraco desempenho ambiental do betão, não só relativamente à extracção de matérias-primas não renováveis (calcários e argilas) usadas no seu fabrico, mas também em termos de emissões de carbono aquando da sua fase de produção, de acordo com a reacção química que se segue:



Existe, portanto, a necessidade de o substituir parcialmente por outras matérias-primas, para a sustentabilidade dos materiais de construção poder ser alcançada (Torgal e Jalali, 2010).

O calcário é formado por carbonato de cálcio (CaCO_3) e a argila é constituída por silicatos hidratados de alumínio e de ferro, que resultam da decomposição de feldspatos. Geralmente, a matéria-prima é obtida a partir de uma mistura de calcário e margas que têm argila na sua composição ou a partir de xistos ou argilas. São ainda utilizadas pequenas quantidades de óxidos de ferro, areia siliciosa e bauxite. O processo de fabrico do cimento Portland engloba a mistura, em quantidades adequadas, das matérias-primas referidas. Estas são posteriormente cozidas num forno a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando num material que se designa por clínquer que se apresenta na forma de partículas com diâmetros na ordem de 10 a 30 μm . No forno, o carbonato de cálcio (CaCO_3) decompõe-se e origina cal (óxido de cálcio - CaO) e dióxido de carbono (CO_2). Analogamente, a argila decompõe-se em sílica (dióxido de silício - SiO_2), alumina (óxido de alumínio - Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). A obtenção do cimento Portland resulta da mistura entre o clínquer e o gesso e outras adições. A composição química do cimento encontra-se na Tabela 4 (Gomes, 2013).

Tabela 4 - Composição química do cimento (adaptado de (Gomes, 2013))

Designação	Constituição química
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$
Silicato bicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
Ferro aluminato tetracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$

◆ Adjuvantes

Os adjuvantes são materiais que se adicionam em quantidades reduzidas comparativamente à massa global do cimento, com o intuito de alterar as propriedades do betão (Loureiro, 2013).

Geralmente, a sua classificação depende das modificações que induzem nas propriedades do betão:

- ◆ plastificantes e superplastificantes (redutores de água);
- ◆ aceleradores e retardadores de presa;
- ◆ aceleradores de endurecimento;

- ◆ hidrófugos (ou retardadores da capilaridade);
- ◆ introdutores de ar;
- ◆ outros.

- ◆ **Agregados artificiais**

A classificação dos agregados em artificiais, relaciona-se com a sua modificação térmica, ou outra, derivada de processos industriais (Loureiro, 2013).

Os agregados leves de argila expandida são obtidos a partir da cozedura de argilas que leva à formação de uma textura interna celular, formada pelo desenvolvimento de gases aquando do processamento térmico. A incorporação da argila expandida em materiais de base cimentícia está relacionada com o facto de o seu peso volúmico ser reduzido, apresentar elevada durabilidade, boas características de isolamento térmico e acústico, ser inerte e incombustível (Silva, 2004).

2.3.3. Recicladas

No grupo das matérias-primas recicladas, englobam-se os agregados reciclados provenientes dos resíduos da construção e demolição.

A composição dos RCD é muito variável e depende de fatores como a sua origem e as práticas locais de construção. Esta variabilidade implica que exista um processo adequado de triagem, para que se possa obter agregados reciclados de qualidade; no entanto, a variação das propriedades pode impossibilitar a sua utilização como agregados reciclados em betão (LNEC, 2009).

Geralmente, os RCD são constituídos por materiais inertes como betão, materiais cerâmicos, vidro e metais, e outros materiais como plásticos, madeira, papel, materiais betuminosos e resíduos perigosos (Gonçalves, 2007). Os materiais cerâmicos podem ser compostos por telhas, tijolos, azulejos e louças sanitárias (Gonçalves, 2007). O vidro que é encontrado nos RCD é, maioritariamente, proveniente de janelas de edifícios e a sua remoção manual antes do processo de demolição é muito importante, devido à sua composição siliciosa que pode provocar reacções álcalis-sílica no betão (Gonçalves, 2007).

Quanto aos metais, encontra-se o aço e o ferro, que fazem parte da constituição dos elementos em betão armado (Gonçalves, 2007). Relativamente à madeira, em relação à construção, esta pode ser encontrada devido à execução de cofragens; quanto à demolição, a sua presença pode provir da própria estrutura, no caso de construções antigas, ou

de elementos como portas e janelas (Gonçalves, 2007).

O cartão e o papel são normalmente encontrados nas obras de construção e têm origem em embalagens de equipamentos e materiais (Gonçalves, 2007). Os plásticos usados na construção, provenientes de tubagens e cabos, são constituídos por polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinilo (PVC), poliestireno expandido (EPS) e poliestireno reticulado (PEX) (Gonçalves, 2007).

A obtenção de RCD deve ser feita com recurso a demolição seletiva, para que o desmantelamento possa ser cuidadoso e para que a presença de elementos poluentes e matérias indesejáveis seja reduzida; podendo o seu posterior processamento ser efetuado em centrais fixas ou móveis (LNEC, 2009).

A composição química dos agregados reciclados é muito difícil de definir ou obter, devido não só à grande variedade de produtos existentes mas também a segredos industriais (Marcoux *et al.*, 2013). A Especificação do LNEC, 2009 refere que materiais como: o gesso, os plásticos, as borrachas, as madeiras, o cartão e o papel, os metais e a matéria orgânica, são componentes não desejados. Assinala ainda que o amianto e outras fibras minerais, metais pesados, algumas tintas e solventes e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) são constituintes poluentes ou contaminantes.

Os resíduos de borracha de pneus provenientes da indústria automóvel representam um problema ambiental, devido às elevadas quantidades de resíduos gerados. No entanto, a sua incorporação em betões como substituto dos agregados naturais é uma forma de aproveitamento, já que o DL n.º 183/2009, de 10 de Agosto, proíbe a sua deposição em aterro. A sua composição química é muito variável, mas o carbono e o ferro são os elementos que se encontram em maiores proporções na sua constituição.

À semelhança dos anteriores, também os resíduos de plástico podem constituir um problema ambiental dado não serem biodegradáveis, nomeadamente os que são compostos por tereftalato de polietileno (PET), que são os mais comuns em resíduos sólidos urbanos (RSU) (Mello *et al.*, 2009). Um estudo realizado por (Marzouk *et al.*, 2007) revela que a substituição até 50% do volume de agregados por PET não afecta nem a resistência à compressão, nem à flexão, pelo que podem ser utilizados no fabrico de betão.

O EPS (poliestireno expandido) reciclado provém maioritariamente do reprocessamento de embalagens usadas em EPS e pode ser incorporado no betão, formando betão leve, desde que triturado (ACEPE, 2015). Os resíduos de matéria plástica com dimensão inferior a 5 mm de diâmetro, também designados por *pellets*, podem constituir um problema ambiental, quando ingeridos por organismos vivos. Além disso, estas partículas

têm a capacidade de absorver determinados POPs (por exemplo: PCBs, DDTs) e podem conter aditivos químicos (por exemplo: corantes, antioxidantes ou retardantes ao fogo) que poderão ter efeitos nocivos nos animais que os ingerem (Bonici, 2015).

Os agregados reciclados provenientes da indústria da pré-fabricação são obtidos a partir da demolição de elementos pré-fabricados e provetes laboratoriais, pelo que são de grande qualidade e passíveis de ser incorporados no fabrico de betões, uma vez que, ao contrário dos RCD, não possuem qualquer tipo de contaminantes (Soares, 2014).

2.3.4. Subprodutos

A substituição parcial do clínquer pode ser feita com recurso a subprodutos de características pozolânicas (“pozolanas” sem identificação específica, cinzas volantes, sílica de fumo, cinza de casca de arroz, e/ou metacaulino) ou cimentícias (escórias, fíler calcário) (Torgal e Jalali, 2010).

A utilização de adições pretende melhorar as características dos betões no estado fresco (trabalhabilidade, tempos de presa, etc.) e endurecido (resistência e durabilidade) e obter soluções economicamente mais vantajosas (Gomes, 2013).

2.3.4.1. Com propriedades pozolânicas

As pozolanas são compostos minerais, quimicamente inertes e insolúveis em água, que podem ter origem natural ou artificial, e composição siliciosa (SiO_2), ou silico-aluminosa (SiO_2 e Al_2O_3). A sua principal característica prende-se com o facto de não terem capacidade de endurecerem por si só quando misturadas com água. No entanto, quando finamente moídas e à temperatura ambiente, têm capacidade reativa, ou seja, de reagir com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), originando, portanto, silicatos e aluminatos de cálcio, semelhantes aos que resultam da hidratação do cimento (Gomes, 2013).

As pozolanas podem ter origem natural (origem vulcânica ou sedimentar, com adequada composição química e mineralógica), artificial (xisto cozido ou pozolana natural calcinada - origem vulcânica, argilas, xistos ou rochas sedimentares activados por tratamento térmico) ou em subprodutos industriais ou agrícolas (cinzas volantes, sílica de fumo, cinza de casca de arroz) (Gomes, 2013).

◆ Cinzas volantes

A NP EN 450-1:2012 (Cinzas volantes para betão) define que as cinzas volantes são constituídas por um pó fino que contém partículas vítreas, de forma esférica e resultam da combustão do carvão em centrais termoeléctricas. Estas cinzas podem ou não conter materiais de co-combustão, têm propriedades pozolânicas e são constituídas essencialmente por SiO_2 e Al_2O_3 . Podem ser processadas por selecção, peneiração, secagem, mistura, moagem ou redução de carbono, ou por combinação destes processos. As cinzas volantes podem ter origens diferentes: no caso de serem obtidas por co-combustão, então devem ser consideradas como cinzas volantes de co-combustão.

As cinzas volantes, como subproduto industrial, podem ser divididas em classes, dependendo do seu teor em óxido de cálcio:

- ◆ cinza volante siliciosa: teor em óxido de cálcio $< 10\%$ - propriedades pozolânicas;
- ◆ cinza volante calcária: teor em óxido de cálcio $> 10\%$ - propriedades pozolânicas e hidráulicas latentes.

A sua composição química depende do tipo e da quantidade de material mineral que existe no carvão que foi queimado, sendo que, geralmente são constituídas por cristais de dióxido de silício (SiO_2), óxido de ferro (FeO_3) e óxido de cálcio (CaO) (Coutinho, 2006; Loureiro, 2013).

◆ **Sílica de fumo**

A sílica de fumo (ou microsíllica) é definida pela NP EN 13263-1:2006 (Sílica de fumo para betão. Parte 1: Definições requisitos e critérios de conformidade) como um subproduto do fabrico de silício e de ligas de ferro e silício, onde o quartzo é reduzido pelo carvão a elevadas temperaturas. As matérias-primas introduzidas no forno para fabrico do silício são constituídas por quartzo, carvão e pedaços de madeira. As reacções químicas envolvidas no processo dão origem à formação de um gás, monóxido de silício (SiO), que se oxida e forma partículas muito pequenas de sílica amorfa (SiO_2). Estas partículas são captadas em filtros de saco e dão origem à sílica de fumo (Coutinho, 2006).

◆ **Cinza de casca de arroz**

A produção de betão eco-eficiente com cinza de casca de arroz (CCA) foi estudada por Sousa (2005). A CCA é um resíduo agrícola, obtido por incineração controlada, que transforma a casca num material pozolânico muito reactivo. Apresenta uma composição muito variável, dependente do local e das condições onde foi cultivada. A sua composi-

ção química é idêntica às fibras orgânicas, pelo que contém: celulose ($C_5H_{10}O_5$), lenhina ($C_7H_{10}O_3$), hemicelulose ($C_5H_8O_4$) e sílica (SiO_2), que é o composto principal da cinza ((Hwang e Chandra, 1997) citado por (Sousa, 2005)). O elevado teor de silício favorece a substituição parcial do cimento Portland pela CCA (Jain, 2011).

♦ **Metacaulino**

O metacaulino é uma adição pozolânica, obtida por calcinação com eventual moagem de caulino (Sampaio *et al.*, 1999). A sua adição como substituto parcial do cimento melhora a trabalhabilidade, a durabilidade e as propriedades mecânicas do betão. Na presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio (Rashad, 2013).

2.3.4.2. Com propriedades cimentícias

♦ **Escórias de alto-forno**

As escórias de alto-forno são um subproduto industrial proveniente do fabrico do ferro fundido. As matérias-primas que fazem parte da sua constituição são a hematite e a magnetite, que são misturadas com outras substâncias ricas em cálcio, silício e alumínio (Coutinho, 2006). Podem ser usadas não só como adição para betão, mas também para a produção de agregados leves para betão. A sua composição química é idêntica à do clínquer: óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Ao invés das pozolanas, a escória de alto-forno tem a capacidade de reagir directamente com a água, pelo que é considerado um material com capacidades hidráulicas latentes (Gomes, 2013).

♦ **Fíler calcário**

O fíler calcário, constituído por carbonato de cálcio ($CaCO_3$), é um subproduto industrial que resulta da moagem direta da rocha calcária, sem intervenção de qualquer processamento térmico. É um material quimicamente inerte, sem propriedades hidráulicas (Gomes, 2013), que pode ser utilizado como substituto do cimento, no fabrico de betão.

2.3.5. Nanomateriais

A nanotecnologia, como o próprio nome indica, está associada ao emprego da ciência e tecnologia à escala nanométrica (0,1 a 100 nm), e permite conceber novos materiais em

quase todos os ramos da tecnologia e soluções de elevado desempenho técnico, ambiental, energético e económico (Brito, 2013; Flores-Colen, 2014). Os nanomateriais têm estruturas inferiores a 100 nanómetros, pelo menos numa dimensão (ECHA, 2015a).

Com características únicas, as propriedades físico-químicas dos nanomateriais podem ser distintas das propriedades das mesmas substâncias à escala macroscópica. Por conseguinte, podem apresentar riscos ambientais e suscitar preocupações ao nível da saúde e segurança dos ecossistemas (ECHA, 2015a).

De acordo com Gonçalves (2012), citado por Brito (2013), os nanomateriais são classificados consoante o número de dimensões não confinadas à escala nano em: 0-D (nanopartículas), 1-D (nanotubos, nanofilamentos e nanofibras), 2-D (nanofilmes e nanorevestimentos), e 3-D (maciço).

Segundo Brito (2013), a aplicação da nanotecnologia, ao nível das argamassas de revestimento de base cimentícia, está a ser feita com a incorporação dos seguintes nanomateriais:

- ◆ aerogel de sílica;
- ◆ nanosílica;
- ◆ nanopartículas de titânio ⁱ;
- ◆ nanotubos de carbono (NTC);
- ◆ nanoalumina;
- ◆ nanocal;
- ◆ nanometacaulino;
- ◆ nanoargilas.

2.3.6. Matérias-primas em utilização na investigação em curso no laboratório de construção do IST

As Tabelas 5 e 6 indicam as matérias-primas que estão a ser incorporadas em betões e argamassas de base cimentícia, e os reagentes utilizados na execução de ensaios, no âmbito dos trabalhos de investigação que se encontram em curso no Laboratório de Construção do DECivil do IST.

ⁱ TiO₂ - aditivo auto-limpante e absorvedor de NO_x (exemplo: OFFNO_x) para argamassas de reboco.

Tabela 5 - Materiais incorporados em betões e argamassas no Laboratório de Construção do DECivil do IST

Materiais incorporados no betão	
	Finos reciclados de betão
Agregados	Reciclados de betão
	Reciclados de elevado desempenho (betão com elevada resistência)
	Finos de reciclados de resíduos de plásticos
	Leves (argila expandida, EPS)
	Finos reciclados de resíduos de louças sanitárias
	Reciclados da indústria da pré-fabricação
Nanomateriais	Aerogéis
	Nanocal
	Nanotubos de carbono
Adições	Cinzas de casca de arroz
	Cinzas volantes
	Metacaulino
	Fíler calcário
	Sílica de fumo
Adjuvantes	Biocidas ⁱⁱ
	Hidrófugos
	Resina
	Superplastificante
	Tensoactivos
Ligantes	Cal hidráulica
	Cal hidratada
	Cimento

2.1. Avaliação da toxicidade

A avaliação da toxicidade é muito importante, na medida em que muitos dos resíduos que são incorporados no fabrico de materiais de construção contêm metais pesados e outras substâncias tóxicas, pelo que é necessário estimar e prever o perigo potencial que representam tanto para o ambiente, como para a saúde pública.

ⁱⁱ Os compostos orgânicos utilizados em argamassas, nomeadamente para revestimento de paredes exteriores, também podem ter efeitos toxicológicos devido ao potencial de lixiviação. Por exemplo, para os biocidas (algicidas e fungicidas), existem restrições ambientais em termos de concentração máxima por quantidade de argamassa devido à facilidade com que são lixiviados.

Tabela 6 - Reagentes que são utilizados na execução de ensaios no Laboratório de Construção do DECivil do IST

		Ensaio	
Reagentes	Vaselina líquida	Ultra-sons	
	Hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)	Resistividade eléctrica e resistência aos cloretos	
	Cloreto de sódio (NaCl)	Resistividade eléctrica e resistência aos cloretos	
	Hidróxido de sódio (NaOH)	Resistividade eléctrica e resistência aos cloretos	
	Nitrato de prata (AgNO ₃)	Resistividade eléctrica e resistência aos cloretos	
	Tinta epóxida	Resistência à carbonatação	
	Solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1%	Resistência à carbonatação	
	Pó abrasivo normalizado	Resistência à abrasão	
	Cola de secagem rápida	Resistência à abrasão	
	Betume polimérico	Retracção	
	Enxofre	Fluência	

Os ensaios de lixiviação e os testes de toxicidade surgem neste contexto, sendo possível determinar: (i) através de uma análise química, a quantidade de substâncias contaminantes presentes no lixiviado e que resultam do processo de dissolução (Torgal e Jalali, 2010); (ii) usando uma análise toxicológica, os efeitos nocivos provocados nos organismos-teste utilizados.

Os testes de toxicidade são efectuados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais (por exemplo, águas, sedimentos, ou lixiviados), realizados em laboratório, sob condições experimentais controladas (Costa *et al.*, 2008). A medição da toxicidade é feita a partir da exposição de organismos-teste a diferentes concentrações ou diluiçõesⁱⁱⁱ da amostra (Costa *et al.*, 2008).

A distinção entre as análises químicas e os testes de toxicidade é que, no primeiro caso identifica-se e quantifica-se as concentrações das substâncias tóxicas, enquanto no segundo se avalia os efeitos dessas substâncias nos sistemas biológicos. Os ecossistemas aquáticos constituem o principal receptor de contaminantes, pelo que os testes de toxicidade aquática são bastante utilizados (Costa *et al.*, 2008). A caracterização química de uma amostra ambiental não indica, no entanto, o potencial tóxico de uma mistura complexa nos organismos aquáticos (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008).

ⁱⁱⁱ No caso de amostras ambientais, em geral, testa-se várias diluições da amostra em causa. No caso de substâncias, testa-se soluções do composto a diferentes concentrações.

2.1.1. Com organismos aquáticos

As análises químicas não revelam as consequências ambientais causadas por substâncias tóxicas no ecossistema. Assim sendo, só é possível obter essa informação recorrendo a testes ecotoxicológicos que utilizam organismos-teste para avaliar os efeitos nocivos (letais ou sub-letais) que determinadas substâncias lhes provocam, permitindo estimar a sua nocividade através de alterações comportamentais, fisiológicas e morfológicas. Para isso, os organismos-teste são expostos a diferentes concentrações da mesma substância ou composto químico ou a diferentes diluições da amostra ambiental, durante um determinado período de tempo (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008).

Os resultados obtidos com os ensaios de toxicidade pretendem estabelecer valores limites de concentrações para os quais a probabilidade de ocorrer danos ambientais e na saúde humana seja nula ou muito reduzida (Costa, 2008). Costa *et al.* (2008) recomendam que cada amostra seja avaliada para uma espécie-teste representativa de um determinado nível trófico da cadeia alimentar (Figura 3).

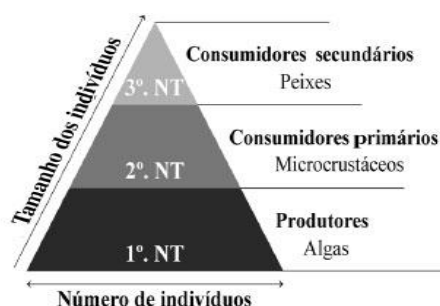


Figura 3 - Exemplo de cadeia alimentar do ecossistema aquático, constituída por representantes de três níveis tróficos (NT) (Costa *et al.*, 2008)

Os organismos que têm sido utilizados como biossensores em testes de toxicidade dividem-se em três grupos: algas, crustáceos e peixes, e bactérias (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008).

As algas são muito sensíveis a alterações que ocorrem no meio ambiente e, dado o seu curto ciclo de vida, é possível observar facilmente os efeitos tóxicos que ocorrem. O controlo de crescimento das algas na presença do agente tóxico é feito num intervalo de tempo que varia entre 3 e 4 dias e é comparado com o crescimento observado na ausência do agente tóxico (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008). O controlo deste crescimento pode ser determinado com recurso a (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008):

- ◆ microscópio óptico ou contador electrónico de partículas;
- ◆ espectrofotómetro;

- ◆ turbidímetro (aparelho que faz a medição quantitativa da turbidez).

As algas verdes e unicelulares de água doce (*Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus subspicatus* e *Selenastrum capricornutum*) são as mais utilizadas em testes de toxicidade, devido à sua rápida velocidade de crescimento (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008).

Os crustáceos de água doce da ordem *Cladocera* e do género *Daphnia*, vulgarmente conhecidos como pulgas d'água, são também muito utilizados em testes de toxicidade, dada a sua importância nas cadeias alimentares. À semelhança das algas, também possuem um ciclo de vida muito curto, são facilmente cultivados em laboratório e são sensíveis a vários contaminantes ambientais (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008).

Existem várias espécies *Daphnia*, mas aquela que é mais utilizada para a determinação da toxicidade de uma amostra é a *Daphnia magna*. Estas espécies são maioritariamente diferenciadas pelo seu tamanho (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008).

Em relação à água salgada, o crustáceo usado nos testes de toxicidade é *Artemia salina*, dada a sua peculiaridade em relação aos ovos, que têm a capacidade de se manterem armazenados por longos períodos de tempo. Após serem colocados em água, estes eclodem no período de tempo entre 1 e 2 dias e ficam aptos para ser utilizados em testes. O uso deste crustáceo é interessante na avaliação da toxicidade de efluentes com elevada salinidade, uma vez que as espécies de água doce não resistem a esse meio. A medição do efeito tóxico em organismos-teste que pertençam ao grupo dos microcrustáceos é feito em relação à sua imobilidade, uma vez que a reduzida dimensão dos biosensores não permite avaliar a sua letalidade (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008).

Os peixes, como representantes dos consumidores secundários / terciários, têm um ciclo de vida e um período reprodutivo longos (em comparação com outras espécies), pelo que permitem avaliar a mortalidade (nos testes de toxicidade aguda). As espécies de peixes mais utilizadas são (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008):

- ◆ *Danio rerio* (peixe zebra);
- ◆ *Pimephales promelas*.

Os testes de toxicidade que empregam bactérias exigem menor tempo de exposição e de volume de amostra (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008). O teste que utiliza a bactéria marinha bioluminescente *Vibrio fischeri* denomina-se de Microtox®. Recorrendo ao princípio de que estas estirpes de bactérias emitem luz quando estão saudáveis, sendo a redução de luminescência, quando colocadas em contacto com um agente tóxico, indicadora de toxicidade. Quanto maior toxicidade da amostra, menos será a luz emitida. As diferenças entre a luz emitida por bactérias saudáveis e bactérias expostas às substâncias

ou amostras a serem testadas revelam a presença de agentes tóxicos na amostra. A duração do teste varia num intervalo de tempo entre 15 e 30 min. Este teste pode ser utilizado para o controlo da poluição de águas e efluentes industriais (Costa *et al.*, 2008) e também na avaliação da toxicidade de amostras sólidas (Tsiridis *et al.*, 2006).

Segundo Tsiridis *et al.* (2006), o Microtox® fornece um método para comparar a tendência que os elementos inorgânicos têm para poderem ser libertados em meios aquosos a partir de amostras de cinzas volante. A quantificação dos compostos nos resíduos sólidos é obtida recorrendo a análises químicas, mas que não traduzem os seus efeitos sinérgicos ou antagónicos no meio ambiente. Portanto, os testes biológicos complementares são considerados essenciais para a adequada avaliação da toxicidade de resíduos sólidos, bem como para a detecção de estágios iniciais da poluição e o acompanhamento das mudanças nos ecossistemas (citado de Tsiridis *et al.* (2006)).

A determinação da toxicidade de compostos perigosos em resíduos sólidos é uma tarefa muito difícil, dada a complexidade das amostras, que podem conter misturas muito complexas de vários compostos orgânicos e inorgânicos (Tsiridis *et al.*, 2006).

A Tabela 7 fornece exemplos de alguns organismos-teste, e correspondentes níveis tróficos que representam, utilizados para medir a ecotoxicidade em ambientes aquáticos (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008). É importante referir que nem sempre há consenso sobre a extrapolação de dados de toxicidade em animais, para o caso humano. No entanto, no caso de essa extrapolação ser possível, os efeitos nocivos provocados nas espécies-teste que o representam, podem ser semelhantes na espécie humana.

Tabela 7 - Exemplos de organismos-teste representativos de diferentes níveis tróficos, usados em testes de ecotoxicidade em ambientes aquáticos

Nível trófico	Espécie-teste
Produtores primários	Algas (<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , <i>Scenedesmus quadricauda</i>) Plantas aquáticas (<i>Lemna spp.</i>)
Consumidores primários	Pulga de água - crustáceo (<i>Daphnia</i>), Crustáceo (<i>Artemia salina</i>)
Consumidores secundários / terciários	Peixes (peixe zebra, truta, etc.) Mamíferos
Consumidores quaternários	Pássaros (pombo, faisão, águia, etc.) Mamíferos

A exposição a que os organismos são submetidos pode ser aguda ou crónica. No

primeiro caso, a concentração do agente tóxico é letal e rapidamente absorvida pelos organismos. No segundo, o agente tóxico é libertado periódica e repetitivamente, durante um longo período de tempo, até que os efeitos nocivos tenham representatividade e possam ser avaliados (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008). Assim, os testes de toxicidade também podem ser classificados em agudos e crónicos e distinguem-se pela duração e resultados finais medidos:

a) Testes de toxicidade aguda

Os testes de toxicidade aguda avaliam uma resposta rápida dos organismos aquáticos num intervalo que varia entre 24 e 96 h. O objetivo é determinar a concentração letal média (CL_{50}) ou a concentração efectiva média (CE_{50}), ou seja, a concentração que provoca mortalidade ou imobilidade, respetivamente, a 50% dos organismos-teste após um determinado período de tempo de exposição (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008). Os efeitos tóxicos medidos incluem qualquer alteração ou resposta exibida pelo organismo-teste ou população. Geralmente, o efeito medido resulta na imobilidade ou letalidade (Costa *et al.*, 2008).

b) Testes de toxicidade crónica

Os testes de toxicidade crónica avaliam a acção das substâncias químicas durante um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste. Geralmente, os efeitos são subletais, permitem a sobrevivência dos organismos, mas com alterações nas suas funções biológicas, tais como: reprodução, crescimento, entre outras (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008).

Os testes de toxicidade crónica permitem determinar a concentração de efeito não observado (CENO) e a concentração de efeito observado (CEO), mas também podem ser expressos em CE_{50} (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008).

O objectivo dos testes ecotoxicológicos é estabelecer as relações dose-efeito e dose-resposta, que permitam a avaliação do risco em conjunto com a previsão da exposição dos organismos dos ecossistemas às substâncias em causa (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008). Os parâmetros que resultam destes testes diferem em função dos testes efectuados; assim, na Tabela 8, são definidos todos os parâmetros passíveis de ser obtidos nos testes de toxicidade, e os tempos de exposição típicos dos organismos-teste ao agente tóxico em cada caso.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos nos testes de toxicidade, definição dos parâmetros e respectivos tempos de exposição (Magalhães e Ferrão-Filho, 2008)

Parâmetro	Definição	Tempo de exposição
DL₅₀	Dose letal média: dose de uma substância química que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste, quando administrada pela mesma via	24 a 96 h
CL₅₀	Concentração letal média: concentração atmosférica ou dissolvida em meios aquosos de uma substância que provoca a morte de 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste	24 a 96 h
CE₅₀	Concentração efectiva média: concentração de amostra que causa um efeito agudo (imobilidade, por exemplo) a 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste	24 ou 48 h
CENO	Concentração de efeito não observado: maior concentração de agente tóxico que não causa efeito nocivo estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste	7 dias
CEO	Concentração de efeito observado: menor concentração de agente tóxico que causa efeito nocivo estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste	7 dias

Os testes de toxicidade também podem ser classificados em: estáticos, semi-estáticos e dinâmicos, consoante o método de adição das soluções teste (Costa *et al.*, 2008).

Relativamente à toxicidade de misturas (de efluentes industriais, por exemplo), os efeitos que resultam da interação dos seus constituintes podem ser classificados em: aditivos, quando a toxicidade da mistura é igual à soma da toxicidade dos constituintes isolados; sinérgicos, se a toxicidade da mistura for superior à dos constituintes; e antagónicos, nos casos em que a toxicidade da mistura for inferior à soma das toxicidades dos componentes isolados (Costa *et al.*, 2008).

A avaliação e identificação da toxicidade em amostras constituídas por várias substâncias pode incluir componentes tóxicos e não tóxicos. Para se obter a avaliação isolada dessas substâncias, pode-se recorrer a métodos como TIE (*Toxicity Identification Evaluation*), que têm sido desenvolvidos visando a redução da toxicidade (Costa *et al.*, 2008).

Os ensaios de lixiviação permitem avaliar a mobilidade de substâncias perigosas em meios aquosos e o respectivo impacte ambiental. Um teste comumente utilizado é o TCLP (*toxicity characteristic leaching procedure*), criado pela EPA (“Environment, Health and Safety Online,” 2015). O TCLP é um procedimento que foi desenvolvido para determi-

nar a mobilidade dos contaminantes, orgânicos e inorgânicos, presentes numa amostra (resíduos líquidos, sólidos e multifásicos). A análise TCLP identifica os contaminantes presentes no lixiviado e respetivas concentrações e, mediante as concentrações máximas admissíveis, classifica os resíduos (“Environment, Health and Safety Online,” 2015).

Um estudo desenvolvido por Costa *et al.* (2008) revela que a bactéria *Vibrio fischeri* (teste Microtox®) e o crustáceo *Daphnia* são os organismos-teste mais utilizados em testes de toxicidade. No primeiro caso, a sua utilização advém da rapidez inerente à duração do teste, que varia entre 15 e 30 minutos, em comparação com a utilização de algas, crustáceos e peixes, que requerem maiores tempos de exposição e maiores volumes de amostra.

O estudo desenvolvido por Tsiridis *et al.* (2006) procurou analisar a toxicidade de cinzas volantes e dos seus produtos de eluição, para determinar o bioensaio mais sensível na avaliação toxicológica e o processo de lixiviação mais eficaz. Concluiu que o teste Microtox® é adequado para o rastreio preliminar da toxicidade dos resíduos sólidos (Tsiridis *et al.*, 2006).

É importante frisar que, de acordo com Vaajasaari *et al.* (2000), a toxicidade dos resíduos sólidos pode variar dependendo do organismo-teste e do processo de lixiviação utilizados. Para que o rastreio seja mais fiável, deve ser feita uma bateria de testes de toxicidade com organismos-testes pertencentes a diversas espécies e níveis tróficos e de lixiviação, para despistar quaisquer erros que possam ocorrer (Vaajasaari *et al.*, 2000).

O estudo recente de Pinhão (2014) refere que nem todos os ensaios de toxicidade existentes atualmente são adequados à análise de nanopartículas, pelo que existe a necessidade de desenvolver novas metodologias.

2.2. Regulamentação

Um dos principais objetivos da toxicologia prende-se com o desenvolvimento de protocolos de testes de toxicidade e de análise de risco ecológico que contribuam para a tomada de decisões por parte das entidades reguladoras (Costa *et al.*, 2008).

A elaboração e implementação de estratégias que visam proteger os ecossistemas é da responsabilidade dos órgãos de protecção ambiental (por exemplo, Agência Europeia do Ambiente - AEA, *Environment Canada e Environmental Protection Agency* - U.S. EPA) e de padronização (por exemplo, *American Society for Testing and Materials* - ASTM, *Organisation for Economic Cooperation and Development* - OECD, *Association of Analytical Communities* - AOAC e *International Organization for Standardiza-*

tion - ISO) (citado de Costa *et al.* (2008)).

O REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemical substances*) surgiu com a necessidade de implementar melhorias no quadro legislativo comunitário da União Europeia, no que respeita ao risco de substâncias ao nível humano e ecológico. Substituiu aproximadamente 40 documentos normativos, de entre os quais se destacam o Regulamento (CE) n.º 793/93, a Directiva 1999/45/CE e a Directiva 76/769/CEE, e alterando a Directiva 67/548/CEE (APA, 2015c). Este regulamento foi criado com o objetivo de simplificar e melhorar o quadro legislativo relativo às substâncias químicas na União Europeia (UE). Pretende assegurar um elevado nível de protecção à saúde humana e ao meio ambiente, pela consciencialização da indústria dos riscos que as substâncias químicas podem representar para os ecossistemas (APA, 2015c). A gestão dos aspectos técnicos, científicos e administrativos do regulamento cabe à Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA - *European Chemicals Agency*), também criada no âmbito do REACH (APA, 2015c). A ECHA tem a obrigatoriedade de ter um registo de todas as substâncias químicas que sejam manufacturadas ou importadas pela UE em quantidades iguais ou superiores a 1 tonelada por empresa, por ano, pelo que a informação toxicológica tem particular importância para o REACH (APA, 2015c).

O Regulamento *Classification, Labelling and Packaging* - CLP (Regulamento (CE) n.º 1272/2008, de 16 de Dezembro) é um sistema de classificação e rotulagem de substâncias e misturas, que compatibiliza as regras de classificação e de rotulagem de produtos que são aplicáveis à colocação no mercado e ao transporte de matérias perigosas. Este regulamento garante que os trabalhadores e consumidores da União Europeia têm conhecimento dos potenciais riscos, associados à saúde humana e ao meio ambiente, de determinadas substâncias químicas, por meio da classificação e rotulagem dos produtos (ECHA, 2015b). Por exemplo, quando um fornecedor identifica uma substância como "categoria toxicidade aguda 1 (via oral)", a rotulagem incluirá a advertência de perigo "fatal se ingerido", a palavra "Perigo" e um pictograma com uma caveira e ossos cruzados (citado de (APA, 2015d)), como a que se representa na Figura 4.

O DL n.º 183/2009, de 10 de Agosto estabelece o regime jurídico nacional da deposição de resíduos em aterro, com o intuito de evitar ou reduzir os impactes ambientais decorrentes desta actividade. A EN 12457:2002 - *Characterization of waste leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges* - indica um método, baseado em ensaios de lixiviação, que permite classificar os resíduos a depositar em aterro. A norma US EPA 1311 - TCLP é o método de referência da US EPA na

classificação de resíduos quanto à sua toxicidade, dependendo do potencial de libertação de componentes tóxicos para o ambiente.



Figura 4 - Pictograma que segundo o CLP representa a toxicidade aguda (ECHA, 2015c)

A norma holandesa NVN 7347 - *Determination of the maximum leachable quantity and the emission of inorganic contaminants from granular construction materials and waste materials* estabelece as regras para determinar a quantidade máxima de emissões de substâncias lixiviadas provenientes de agregados e resíduos da construção.

As ASTM que se seguem, também podem ser consideradas relevantes para o desenvolvimento deste trabalho:

- ◆ ASTM E1193 - 97(2012) - *Standard guide for conducting Daphnia magna life-cycle toxicity tests*;
- ◆ ASTM E886-94 - *Standard practices for dissolution of refuse-derived fuel (RDF) ash samples for analyses of metals*;
- ◆ ASTM 6234/98 - *Standard test method for shake extraction of mining waste by the synthetic precipitation leaching procedure*.

A OECD descreve um método de ensaio que permite definir os efeitos letais e subletais que determinadas substâncias químicas têm na fase inicial do ciclo de vida dos organismos-teste - OECD 210 - *Fish, early-life stage toxicity test*.

2.3. Bases de dados disponíveis

A U. S. EPA é uma agência federal que visa a protecção da saúde humana e ambiental, através da produção de manuais de orientação para a execução de testes de toxicidade em ambientes marinhos. A base de dados desta agência que fornece informações sobre os efeitos adversos de substâncias químicas para as espécies aquáticas e terrestres designa-se por *ECOTOX Databases* (“United States Environmental Protection Agency,” 2015).

A base de dados TOXNET (*Toxicity Data Network*) permite obter informações

acerca da toxicologia de substâncias químicas perigosas e é gerida pelo TEHIP (*Toxicology and Environmental Health Information Program*) que pertence à NLM (*National Library of Medicine*) (“U. S. National Library of Medicine,” 2015).

A ECETOC (*European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals*) incide na avaliação da saúde e segurança ambiental das substâncias químicas. A ferramenta que lhe está associada designa-se por TRA (*Targeted Risk Assessment*) e permite calcular o risco de exposição de produtos químicos para os trabalhadores, consumidores e meio ambiente. O banco de dados EAT (*Aquatic Toxicology database*) inclui informações sobre a toxicidade das substâncias para espécies aquáticas em águas doces e salgadas (“European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals,” 2015).

A DESC (*Database on Chemicals Ecotoxicity*) é também uma base de dados que contém as principais informações ecotoxicológicas relativamente a substâncias químicas perigosas produzidas ou importadas para a UE (“Istituto di Ricerca sulle Acque,” 2015).

A base de dados PPDB (*Pesticide Properties Database*) é específica para pesticidas. No entanto, é uma base de dados de toxicidade, ecotoxicidade e destino ambiental de substâncias que recorre a diretivas europeias e a documentos regulatórios que são válidos para qualquer substância química (“Pesticide Properties Database (PPDB),” 2015).

2.4. Toxicologia de matérias-primas e de materiais de construção

A toxicologia é uma ciência multidisciplinar que envolve vários campos de especialização. A presente tarefa do projeto incidirá nos efeitos que podem ser potencialmente nocivos associados a determinados materiais ou substâncias tóxicas sobre os seres humanos (toxicologia ocupacional) e sobre organismos vivos e populações que fazem parte dos ecossistemas (toxicologia ambiental ou ecotoxicologia) ((Zakrzewski, 1994; Hodgson, 2004) citados por (Costa *et al.*, 2008)).

A toxicidade de uma substância é medida através dos danos provocados em organismos vivos (organismos-teste), em condições controladas de exposição a agentes tóxicos (Nassis, 2015), com recurso a testes de toxicidade.

O termo ecotoxicologia surgiu em 1969, com Truhaut, e é definido como o ramo da toxicologia que estuda os efeitos tóxicos, muitas vezes causados pelo Homem, provocados por substâncias naturais e artificiais presentes no macroambiente (ar, água e solo), nos organismos vivos (animais e vegetais, aquáticos e terrestres) que fazem parte da biosfera e que constituem o ecossistema (APA, 2015a), incluindo os humanos. É impor-

tante referir que o termo toxicologia ambiental é por vezes utilizado como sinónimo de ecotoxicologia; no entanto, alguns autores defendem que a distinção entre estes dois termos reside no facto de o primeiro também abranger os efeitos dos agentes químicos presentes no ambiente, sobre os seres humanos (Costa *et al.*, 2008). Neste relatório, não se fará distinção entre estes dois termos e considera-se os efeitos tóxicos provocados nos organismos vivos, incluindo os humanos.

O conceito de toxicologia ocupacional é definido como a área da toxicologia responsável pelo estudo dos efeitos nocivos provocados por substâncias químicas que se encontram presentes no ambiente de trabalho, visando a prevenção da saúde do trabalhador (Santos, 2014).

A toxicologia ocupacional (dos utilizadores em serviço), não é em geral estimada a partir da análise de efeitos em organismos-teste, mas sim através da monitorização biológica. Esta consiste em averiguar se os níveis de concentração de determinadas substâncias no organismo se encontram dentro dos limites determinados a partir de estudos epidemiológicos, experimentais e casos clínicos (Pimenta, 2015), pelo que a sua avaliação, no âmbito deste relatório, será baseada em resultados já obtidos em estudos anteriores.

A presença de metais pesados nas matérias-primas incorporadas nos materiais de construção de base cimentícia é frequente. A sua emissão constitui um problema ambiental pela sua persistência em tempo indeterminado no meio ambiente, podendo atingir níveis perigosos para a saúde humana e para os ecossistemas. Pertencem ao grupo dos metais pesados o chumbo, o cádmio, a prata, o arsénio e o mercúrio, sendo tóxicos mesmo em baixas concentrações, desde que o tempo de exposição seja elevado (Ferrão, 2009). É importante referir que os metais pesados, após ficarem em suspensão, podem estar, ou não, biodisponíveis (disponíveis para os seres vivos) (Laneiro, 2012).

Segundo Goedkoop (1995), citado por (Ferrão, 2009), a toxicidade para os seres humanos deve de ser considerada como factor limitativo, pela definição de valores máximos de exposição e concentração. A toxicidade de um material ou de resíduos deve ser aferida recorrendo não só a ensaios de lixiviação mas também a análises ecotoxicológicas. Os primeiros fornecem informação acerca da composição química do lixiviado a partir da sua análise, enquanto as últimas permitem compreender os efeitos provocados pelos lixiviados em organismos-teste por meio da medição de factores como o crescimento e a mobilidade (Lapa *et al.*, 2002).

2.4.1. Análise toxicológica de matérias-primas de materiais de construção

2.4.1.1. Virgens

Os agregados naturais oferecem especial preocupação pela possibilidade de conterem uma quantidade de impurezas que ultrapasse os limites aceites para que não haja condicionalismos na sua incorporação em argamassas ou betões estão definidos na NP EN 12620:2002+A1:2008, (Loureiro, 2013).

2.4.1.2. Processadas

◆ Cimento Portland

O cimento Portland, comumente designado por cimento, é o ligante mais utilizado em todo o mundo na indústria da construção (Gomes, 2013), sendo responsável pela parte mais expressiva dos impactes ambientais provocados pelo betão. A sua substituição parcial por adições pozolânicas (*Supplementary cementitious materials* - SCMs) como: cinzas volantes, sílica de fumo, cinzas de casca de arroz, constitui por isso um contributo positivo em termos de redução dos impactes ambientais (Torgal & Jalali, 2011).

Segundo Huntzinger e Eatmon (2009), e em conformidade com a norma JWG N013 Draft TR WI 00350023, o fabrico de cimento é responsável por cerca de 5% das emissões globais de carbono, sendo considerada a terceira maior fonte de emissão nos Estados Unidos.

◆ Adjuvantes

A concentração de substâncias perigosas em superplastificantes é geralmente muito baixa (Andersson e Tech, 2001).

O Regulamento (UE) n.º 528/2012 é relativo à utilização de produtos biocidas que oferecem grande preocupação por serem considerados contaminantes ambientais. Um estudo acerca dos efeitos tóxicos do hipoclorito de sódio (S-Hip) e do bronopol (BNP) em crustáceos *Daphnia magna* revela que os efeitos são letais e sub-letais. O ensaio agudo constata que os biocidas em apreço, mesmo em concentrações baixas, produzem efeitos tóxicos (Martins, 2013).

Algumas fichas de dados de segurança de produtos hidrófugos elaboradas com base no REACH referem a possibilidade de ocorrerem graves lesões oculares provocadas por exposição a curto prazo (Topeca, 2012; Prestucol, 2015).

Os tensoactivos são produtos químicos orgânicos que, quando introduzidos na água ou noutros líquidos, reduzem a tensão superficial. Podem ser classificados em catiónicos, aniónicos, não-iónicos e anfóteros. Nalecz-Jawecki *et al.* (2003) estudaram a toxicidade de 15 compostos de amónio quaternário (tensoactivos catiónicos) e constataram que a sua libertação nas águas superficiais pode ser prejudicial para os organismos aquáticos.

2.4.1.3. Recicladas

O risco associado à incorporação de agregados reciclados de resíduos da construção e demolição ou de outras indústrias (em substituição dos agregados naturais), nos materiais de construção, advém da possibilidade de se encontrarem contaminados. Os agregados reciclados apresentam, na sua constituição, metais e compostos químicos, que podem ser nocivos para o ambiente. A sua incorporação em materiais que serão aplicados nas construções poderá constituir uma ameaça ambiental ((Michelis *et al.*, 2009); (Sloot *et al.*, 2006)), pelo que o teor destes compostos deve ser reduzido e a lixiviação deve apresentar valores aceitáveis. O impacte ambiental originado por estes materiais é determinado a partir da quantidade de água que os pode dissolver e atingir a superfície do solo e/ou água subterrânea.

O *ECOTOX database* é um banco de dados de ecotoxicologia que indica, isoladamente, a toxicidade das substâncias para os seres vivos, pelo que é importante saber quais os compostos químicos que fazem parte da composição dos materiais. No *ECOTOX database*, são definidos os limites a partir dos quais uma determinada concentração de cada composto químico pode constituir uma preocupação e provocar efeitos ecológicos adversos em diversos organismos-teste.

De entre os estudos realizados neste âmbito, Barbudo *et al.* (2012) analisam o teor de sulfatos solúveis em onze agregados reciclados (AR) e seis amostras preparadas em laboratório, através da adição de diferentes percentagens de gesso (sulfato frequentemente presente em RCD), tendo como referência de base dois agregados naturais (AN), que também foram submetidos a testes. A relação entre solubilidade dos sulfatos e a lixiviação dos metais pesados permitiu concluir que os agregados reciclados podem conter, no máximo, 4,4% de gesso e menos de 30% de partículas cerâmicas, para poder ser incorporados nas construções sem potencial risco ambiental. Este estudo não revelou a libertação de metais pesados como o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg) e o chumbo (Pb), tanto em AN como em AR.

O reaproveitamento de resíduos de outras indústrias adquire extrema importância, face à necessidade de recursos minerais que tem de satisfazer o consumo de agregados e de cimento Portland. As cinzas de resíduos sólidos urbanos (RSU) contêm substâncias tóxicas e metais pesados, pelo que a sua incorporação em materiais de construção deve ser questionada, tal como sucede com os RCD e com os resíduos de minas e pedreiras (Torgal & Jalali, 2010).

Como referido, o DL n.º 183/2009, de 10 de Agosto proíbe a deposição em aterro de resíduos de pneus, por um lado por conterem elementos tóxicos na sua constituição (Day *et al.*, 1993) e por outro devido à emissão de substâncias tóxicas quando expostos a altas temperaturas (Chen *et al.*, 2007). O referido DL proíbe também a deposição de resíduos explosivos, corrosivos, oxidantes, muito inflamáveis ou inflamáveis (definidos na Lista Europeia de Resíduos - LER).

2.4.1.4. Subprodutos

♦ Cinzas Volantes

O estudo desenvolvido por Haiying *et al.* (2010) desenvolve uma metodologia para a análise das características de metais pesados presentes nas cinzas volantes provenientes de estações de incineração de resíduos sólidos urbanos (EIRSU) em Xangai. O conteúdo de metais pesados presentes nas cinzas volantes segue a sequência: Zn > Pb > Cu > Cr > As > Ni > Cd, e o total de metais pesados corresponde a menos de 1% em massa das CV.

Os metais mais perigosos em CV são: As, Cd, Hg, Pb e Zn, cujos rácios de lixiviação excedem o valor limite estabelecido no padrão de identificação dos resíduos perigosos. Os resultados obtidos por Haiying *et al.* (2010) revelam que os metais: Cu, As, Cr, Hg, Cd, Ni são facilmente lixiviados em condições ácidas e dificilmente em condições básicas. Já Zn e Pb são facilmente lixiviados em ambas as condições.

As CV que resultam da incineração de resíduos sólidos urbanos são classificadas como resíduos perigosos, devido ao seu teor elevado em metais pesados que podem ser lixiviados, pelo que constituem uma preocupação ambiental. O estudo desenvolvido por Haiying *et al.*, (2010) revela ainda que os metais pesados podem ser completa ou parcialmente removidos das CV, com recurso a uma solução de hidróxido de cálcio (HCl), o que possibilita a sua deposição em aterro, ou utilização como material de construção.

A gestão das CV é considerada um desafio para a incineração de RSU. As CV podem ser tratadas recorrendo a diversos métodos: solidificação com materiais à base de

cimento, estabilização química com EDTA, sulfureto de sódio e tiourea, extração hidrometalúrgica por dissolução em meio ácido ou alcalino, e sinterização ou vitrificação (Haiying *et al.*, 2011). No entanto, a sinterização é o único método que torna possível a aplicação de CV como material de construção, porque é o único método que permite a remoção de toxinas. Não obstante ser um método muito dispendioso, diretamente proporcional ao aumento de temperatura que o processo requer, mas que permite a estabilização dos metais pesados (Haiying *et al.*, 2011).

A análise da toxicidade em conformidade com os procedimentos definidos em *HVEP* (*horizontal vibration extraction procedure*) e *ALT* (*available leaching toxicity*) mostraram que as concentrações de As, Hg, Pb, Zn e Cd excedem o limite para as cinzas volantes, pelo que, durante o processo de reciclagem, devem ser reduzidas ou eliminadas. A execução de uma extração química sequencial mostrou que as concentrações ácidas potenciam o aumento da lixiviação dos metais pesados (Haiying *et al.*, 2011).

Os principais compostos químicos das CV utilizadas nos estudos de Haiying *et al.* (2011) foram: CaO, SiO₂ e Al₂O₃; a sua composição mineralógica era à base de silicatos e de silicatos de alumínio e quartzo.

Um estudo de Tsiridis *et al.* (2006) revela que amostras de cinzas volantes obtidas de várias centrais elétricas de combustão a carvão contêm na sua composição metais pesados, nomeadamente: Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Os resultados da análise química dos eluatos (soluções obtidas nos ensaios de lixiviação, ou lixiviados) em conformidade com a EN 12457-2 e com a TCLP (*toxicity characteristic leaching procedure*) indicam que os compostos químicos presentes nas CV podem ser transferidos para a fase líquida, dependendo do pH do meio de lixiviação. Os testes realizados com a *Photobacterium Vibrio fischeri* (teste Microtox), a *Daphnia magna*-crustáceo e os *Brachionus Calyciflorus*-rotíferos para ambos os ensaios de lixiviação demonstram que *Daphnia magna* foi o organismo teste mais sensível (Tsiridis *et al.*, 2006).

As análises químicas mostraram que o Al, Ca, Fe, Mg e Si foram os elementos mais comuns encontrados em amostras sólidas de CV. Os eluatos obtidos do ensaio de lixiviação revelaram ser mais tóxicos para *D. magna* e menos para *V. fischeri* e *B. calyciflorus*. Tal pode dever-se à presença de Cr. No entanto, a toxicidade dos eluatos obtidos por TCLP foi afectada pelo ácido acético usado como solvente de extração, pelo que o método de lixiviação EN 12457-2 provou ser mais fiável do que o método de lixiviação TCLP, para a avaliação de CV (Tsiridis *et al.*, 2006). O pH dos eluatos é também um factor importante para determinar a contaminação e toxicidade dos resíduos (Tsiridis *et al.*,

2006).

◆ **Sílica de fumo**

Lillicrap *et al.* (2013) referem que os testes de ecotoxicidade de substâncias que são pouco solúveis em água, como é o caso da sílica de fumo e dos metais, podem não ser diretamente tóxicos para os organismos aquáticos, mas a elevada concentração de impurezas provenientes de processos de produção pode resultar em efeitos ecotoxicológicos. A interpretação dos resultados obtidos pelos testes de ecotoxicidade, aliada aos limites de substâncias solúveis presentes no lixiviado, torna-a complicada. Assim, a realização de um teste de transformação / dissolução (T/D) permite determinar as quantidades de impurezas de elementos que podem estar em solução. O artigo desenvolvido por esta equipa incide na determinação do potencial de T / D de dois graus distintos de pureza de pó de sílica amorfa com testes ecotoxicológicos, para validar esta abordagem.

◆ **Cinza de casca de arroz**

O estudo de Jain (2011) refere que a CCA é adequada para a estabilização de metais perigosos como o Cr (VI) presentes no solo e na água. A sua capacidade de adsorção de metais pesados como Fe (III) e Cu (II) permite auxiliar nos processos de remediação em ambientes contaminados (Jain, 2011).

◆ **Metacaulino**

A informação que consta nas fichas de dados de segurança refere que o metacaulino é um produto não tóxico (Keramost, 2013).

◆ **Fíler calcário**

O fíler calcário é um material frequentemente usado na remediação de solos, para reduzir o teor de metais pesados (As, Cd, Cu, Fe, Pb e Zn), dado ser um material não tóxico e com um elevado grau de estabilidade físico-química (Martínez-Sánchez *et al.*, 2014).

2.4.1.5. Nanomateriais

A incorporação de nanomateriais em materiais de construção acarreta um risco mui-

to elevado de contaminação através da inalação de material particulado em suspensão à escala nano. Dependendo da via de exposição, os nanomateriais podem circular na corrente sanguínea, podem ser excretados, ou até mesmo acumularem-se em tecidos por vastos períodos de tempo (Bussy e Kostarelos, 2013). A exposição humana a estes nanomateriais pode ocorrer de diversas formas, destacando-se: a via inalatória, ingestão ou contacto directo com a pele (Pinhão, 2014).

♦ **Nanotubos de carbono**

Existe um risco de contaminação associado à produção de materiais que incorporem na sua constituição nanotubos de carbono. A contaminação pulmonar, através da inalação de partículas fibrosas, tem levantado preocupações graves, nomeadamente no que diz respeito à indução de efeitos indesejáveis semelhantes aos de fibras de amianto, que pode culminar no aparecimento de cancro do pulmão (Pinhão, 2014). A mesma autora refere ainda que existem estudos que afirmam que os nanotubos de carbono podem provocar danos toxicológicos associados a lesões físicas, ou até mesmo à morte celular, mas que defendem que estas partículas não causam toxicidade relevante. Os resultados obtidos por Pinhão (2014) revelam uma citotoxicidade^{iv} posterior à exposição a todos os nanomateriais, com intensidade que se encontra directamente relacionada com o tamanho das partículas, diâmetro e área de superfície.

A Universidade Estadual de Campinas, em parceria com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e com o Instituto de Pesca do Estado de São Paulo, elaborou um estudo que revela que o contacto entre os nanotubos de carbono e substâncias tóxicas, como chumbo e pesticidas, em ambientes aquáticos provoca um aumento exponencial da toxicidade para os peixes (Ereno e Martinez, 2014). Os resultados obtidos demonstram que as nanoestruturas de carbono podem funcionar como veículo de pesticidas. A introdução isolada de 2 miligramas por litro de água de nanotubos de carbono, não provocou alterações no consumo de oxigénio. Já a introdução isolada de carbofuranol (pesticida muito utilizado no Brasil), inicialmente potenciou um aumento do consumo de oxigénio, e logo de seguida uma diminuição, o que indica que os peixes começa-

^{iv} As células citotóxicas são células que, pela libertação de substâncias nocivas, têm a capacidade de destruir outras. A citotoxicidade está relacionada com os efeitos que determinadas substâncias ou toxinas podem ter na fisiologia, estrutura e actividade das células biológicas. Por exemplo, por acção de um agente tóxico, as células podem deixar de ter capacidade para se multiplicar (em resultado, por exemplo, da inibição da actividade respiratória e de sintetizar energia), ou sofrer lise e morrer (depende da natureza química do composto, da sua concentração, do valor do pH, temperatura, etc.).

ram a morrer. A introdução combinada de nanotubos de carbono e carbofurano também provocou os mesmos efeitos nefastos nos peixes, mas num menor espaço de tempo (Ereno e Martinez, 2014).

Grassian *et al.* (2007) fizeram um estudo em que avaliaram a exposição de ratos a nanopartículas de TiO₂ e verificaram que a inalação das nanopartículas provocou uma inflamação significativa.

2.4.2. Análise toxicológica de materiais de construção

Os materiais de construção que mais preocupações levantam em termos de risco toxicológico e ambiental são os que incorporam agregados reciclados na sua constituição. Estas matérias-primas, como referido, apresentam uma composição química muito variável, dependente do material original.

♦ Argamassas

A EN 998-1:2010 apresenta os limites admissíveis de cádmio e crómio nas argamassas, sendo que o crómio é o metal que oferece maiores preocupações.

♦ Betão com cimento Portland

O betão representa o maior volume de material que entra em contacto com a água, e que é produzido pelo Homem, e os materiais cimentícios que estão na origem do seu fabrico representam uma preocupação ambiental, por conterem metais tóxicos. Estudos anteriores *TCLP* com ácido acético em amostras de cimento de 97 fábricas diferentes, mostraram que Al, Be, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Th se encontram em concentrações detectáveis no lixiviado (Hillier *et al.*, 1999). A composição química do cimento de Portland utilizado encontra-se representada na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição química do cimento Portland usado no estudo (Hillier *et al.*, 1999)

Composição química	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
%	20,7	5	2,9	63,3	2,9	0,31	0,73

3. Considerações finais

Optou-se pela divisão das matérias-primas em grupos distintos, segundo a sua origem e

utilidade como substitutos do cimento e agregados naturais, nomeadamente em: matérias-primas virgens, processadas, recicladas, subprodutos e nanomateriais. Esta organização facilita a classificação do risco que oferecem para a saúde humana e para o meio ambiente.

As matérias-primas virgens, como é o caso dos agregados naturais, originam especial preocupação pela possibilidade de conterem uma elevada percentagem de impurezas que ultrapasse os limites estabelecidos.

No caso das matérias-primas processadas, há um controlo de qualidade inerente ao seu fabrico, existe rotulagem e fichas de dados de segurança do produto final, pelo que a especial preocupação está relacionada com a lixiviação de componentes que entrem na sua constituição e que possam ser nocivos para o meio ambiente.

Os agregados reciclados são constituídos por compostos químicos que podem repercutir efeitos tóxicos no meio ambiente. Assim, o teor destes compostos deve de ser de tal forma reduzido que os valores resultantes da lixiviação de metais pesados devem ser aceitáveis. Para além disso, os materiais reciclados, dada a incerteza da sua proveniência, podem estar contaminados, pelo que o risco associado à sua incorporação em materiais de construção de base cimentícia é elevado.

No que diz respeito às matérias-primas que são co-produtos industriais ou agrícolas, o risco associado à sua utilização é muito elevado, uma vez que não existe controlo de qualidade, não há rotulagem, nem fichas de dados de segurança a acompanhar o produto final. Para além disso, este grupo de matérias-primas é constituído por adições que podem ser usadas em substituição do cimento e para as quais o respectivo potencial tóxico poderá estar relacionado com a inalação de partículas de reduzida dimensão.

A nanotecnologia é uma área emergente do conhecimento científico, pelo que é importante avaliar se a utilização das nanopartículas pode oferecer risco para a saúde humana e para o ambiente.

Contudo, é possível aferir que os materiais etiquetados e regulamentados, com ou sem riscos associados à sua utilização, desde que estejam bem quantificados, oferecem menores preocupações, uma vez que as suas características são conhecidas. Já os materiais não etiquetados, que resultam de co-produtos ou resíduos, em que a sua obtenção não é controlada, apresentam um elevado risco de utilização e, conseqüentemente, a preocupação relacionada com a sua utilização é maior.

4. Referências bibliográficas

- ACEPE. (2015). Associação Industrial do Poliestireno Expandido. Retrieved August 17, 2015, from <http://www.acepe.pt/index.php/sustentabilidade/reciclagem>
- APA (2015a). Agência Portuguesa do Ambiente. Retrieved April 2, 2015, from http://apambiente.pt/_zdata/LRA/Ecotoxicologia.pdf
- APA (2015b). Agência Portuguesa do Ambiente. Retrieved April 7, 2015, from <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16esubref=296esub2ref=297>
- APA (2015c). Agência Portuguesa do Ambiente. Retrieved April 15, 2015, from <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16esubref=85esub2ref=417>
- APA (2015d). Agência Portuguesa do Ambiente. Retrieved April 30, 2015, from http://www.apambiente.pt/_zdata/Politiclas/CLP/FAQ_CLP.pdf
- Andersson, Å. (2002). Long-term leaching of environmentally hazardous substances in admixtures, emitted from concrete. *Sustainable Building 2002*, Oslo, Norway.
- Barbudo, A., Galvín, A., Agrela, F., Ayuso, J., e Jiménez, J. (2012). Correlation analysis between sulphate content and leaching of sulphates in recycled aggregates from construction and demolition wastes. *Waste Management*, 32(6), 1229–1235. doi:10.1016/j.wasman.2012.02.005
- Bonici, S. C. (2015). Ambiente marinho é prejudicado pela poluição por microplástico. Retrieved August 17, 2015, from <http://www.globalgarbage.org.br/portal/tag/microplasticos/>
- Brito, J. de. (2013). A Nanotecnologia Aplicada às Argamassas de Revestimento. *Construlink*, 10, 43–51.
- Bussy, C., e Kostarelos, K. (2013). Carbon nanotubes in medicine and biology - Safety and toxicology. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(15), 2061–2062. doi:10.1016/j.addr.2013.11.001
- Chen, S. J., Su, H. Bin, Chang, J. E., Lee, W. J., Huang, K. L., Hsieh, L. Te, ... Lin, C. C. (2007). Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the pyrolysis of scrap tires. *Atmospheric Environment*, 41(6), 1209–1220. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.041
- Consoli, F., Allen, D., Boustead, I., Fava, J., Franklin, W., Jensen, A., Vigon, B. (1993). *Guidelines for Life-Cycle Assessment: A “Code of Practice.”*
- Costa, A., e Appleton, J. (2002). Estruturas de betão I: Parte 2 - Materiais. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Costa, C., Olivi, P., Botta, C., e Espindola, E. (2008). A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. *Quimica Nova*, 31(7), 1820–1830.

doi:10.1590/S0100-40422008000700038

- Coutinho, J. D. S. (2006). *Materiais de Construção 2: 1ª Parte - Ligantes e caldas*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Day, K. E., Holtze, K. E., Metcalfe-Smith, J. L., Bishop, C. T., e Dutka, B. J. (1993). Toxicity of leachate from automobile tires to aquatic biota. *Chemosphere*, 27(4), 665–675. doi:10.1016/0045-6535(93)90100-J
- De Michelis, I., Ferella, F., Beolchini, F., Olivieri, A., e Vegliò, F. (2009). Characterisation and classification of solid wastes coming from reductive acid leaching of low-grade manganiferous ore. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1285–1291. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.024
- DL n.º 183/2009, de 10 de Agosto. (2015), 1–50. Retrieved from http://www.pgdlisboa.pt/leis/lei_mostra_articulado.php?nid=1351etabela=leis
- Environment, Health and Safety Online. (2015). Retrieved April 22, 2015, from <http://www.ehso.com/cssepa/TCLP.htm>
- Ereno, D., e Martinez, T. (2014). Interações fatais. Retrieved April 22, 2015, from <http://revistapesquisa.fapesp.br/2014/12/29/interacoes-fatais/>
- European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals. (2015). Retrieved May 19, 2015, from <http://www.ecetoc.org/overview>
- ECHA (2015a). European Chemicals Agency. Retrieved April 17, 2015, from <http://echa.europa.eu/pt/regulations/nanomaterials>
- ECHA (2015b). European Chemicals Agency. Retrieved April 30, 2015, from <http://echa.europa.eu/web/guest/regulations/clp/understanding-clp>
- ECHA (2015c). European Chemicals Agency. Retrieved May 19, 2015, from <http://echa.europa.eu/pt/chemicals-in-our-life/clp-pictograms>
- Ferrão, P. (2009). *Ecologia Industrial: Princípios e Ferramentas* (1ª ed.). IST Press, Lisboa.
- Ferreira, J. R. V. (2004). *Análise de ciclo de vida dos produtos*. Instituto Politécnico de Viseu, Viseu.
- Flores, A., Ribeiro, J., Neves, A., e Queiroz, E. (2004). Organoclorados: um problema de saúde pública. *Ambiente e Sociedade*, 7(2). doi:10.1590/S1414-753X2004000200007
- Flores-Colen, I. (2014). A nanotecnologia nas argamassas de construção. *Workshop: “A Nanotecnologia nos Materiais de Construção”*, Ordem dos Engenheiros, Lisboa.
- Goedkoop. (1995). *The ecoindicator 95*. Retrieved April 17, 2015, from <http://www.pre->

sustainability.com/download/EI95FinalReport.pdf

- Golsteijn, L. (2015). Putting the metrics behind sustainability. Retrieved April 17, 2015, from <http://www.pre-sustainability.com/how-to-unite-the-two-viewpoints-on-toxicity>
- Gomes, A. (2013). *Materiais de Construção. Cimento Portland e Adições*. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Gonçalves, M. (2012). *Ciência e Engenharia de Materiais de Construção*. In M. Gonçalves e F. Margarido (Eds.), IST Press.
- Gonçalves, P. (2007). *Betão com agregados reciclados - Análise comentada da legislação existente*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Grassian, V., O'Shaughnessy, P., Adamcakova-Dodd, A., Pettibone, J., e Thorne, P. (2007). Inhalation exposure study of titanium dioxide nanoparticles with a primary particle size of 2 to 5 nm. *Environmental Health Perspective*. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1849915/>
- Haiying, Z., Youcai, Z., e Jingyu, Q. (2010). Characterization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incinerators in Shanghai. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(2), 114–124. doi:10.1016/j.psep.2010.01.001
- Haiying, Z., Youcai, Z., e Jingyu, Q. (2011). Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in ceramic bricks: Product characterization and environmental toxicity. *Waste Management*, 31(2), 331–341. doi:10.1016/j.wasman.2010.10.017
- Hakkinen, P. J., e Pope, C. (n.d.). *Encyclopedia of toxicology, four-volume set*, 1–4.
- Henriques, V. (2011). *Impacte ambiental de estruturas de edifícios - A produção de CO₂*. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., e Angerer, J. (2007). Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 210, 623–634.
- Hillier, S. R., Sangha, C. M., Plunkett, B. a., e Walden, P. J. (1999). Long-term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*, 29(4), 515–521. doi:10.1016/S0008-8846(98)00200-2
- Hodgson, E. (2004). *A textbook of modern toxicology*. (J. e S. Wiley, Ed.) (3rd ed.). New Jersey.
- Hwang, C., e Chandra, S. (1997). The use of rice husk ash in concrete. In *Waste materials used in concrete manufacturing*. Edited: Chandra, S., Noyes Publications, USA.


- IARC. (1997). Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*.
- Inspeção-Geral da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território. (2015). Retrieved April 7, 2015, from <http://www.igamaot.gov.pt/informacoes/poluentes-organicos-persistentes-pop/>
- Istituto di Ricerca sulle Acque. (2015). Retrieved May 19, 2015, from http://www.irsa.cnr.it/Docs/Perso/BarraC_DESC_en.pdf
- Jain, N. (2011). Solidification and leachability of Cr (VI) in rice husk ash-blended cement. *ISRN Civil Engineering, 2011(Vi)*, 1–6. doi:10.5402/2011/183158
- Keramost. (2013). Product Safety Data Sheet - Metakaolin KM 60, (1907), 1–6.
- Kibert, C. J. (2013). *Sustainable Construction: Green Building design and delivery*. , Wiley, USA.
- Koopman-Eddeboom, C., Weisglas-Kuperus, N., De Ridder, M., Van Der Paaw, C., Tuinstra, L., e Sauer, P. (1996). Effects of polychlorinated biphenyl/dioxin exposure and feeding type on infant's mental and psychomotor development. *Pediatrics, 97*, 700–706.
- Kovler, K. (2009). Radiological constraints of using building materials and industrial by-products in construction. *Construction and Building Materials, 23*, 264–253.
- Kovler, K., Haquin, G., Manasherov, V., Ne'eman, E., e Lavi, N. (2002). Natural radionuclides in building materials available in Israel. *Building and Environment, 37*, 531–537.
- Lamas, R. (2012). Caracterização petrográfica de agregados ígneos para betão. Tese de Mestrado em Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto.
- Laneiro, C. F. M. (2012). Avaliação da biodisponibilidade de metais em solos contaminados por atividades mineiras: métodos químicos, bioquímicos e ecotoxicológicos. Retrieved from <http://comum.rcaap.pt/handle/123456789/3945>
- Lanting, C., Patandin, S., Fidler, V., Weisglas-Kuperus, N., Sauer, P., Boersma, E., e Touwen, B. (1998). Neurologic condition in 42-month-old children in relation to pre-and postnatal exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins. *Early Human Development, 50*, 700–706.
- Lapa, N., Barbosa, R., Morais, J., Mendes, B., Méhu, J., e Santos Oliveira, J. F. (2002). Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. *Waste Management, 22(6)*, 583–593. doi:10.1016/S0956-053X(02)00009-0
- Lillicrap, A., Allan, I., Friede, B., Garmo, O., e Macken, A. (2013). Is the transforma-

- tion/dissolution protocol suitable for ecotoxicity assessments of inorganic substances such as silica fume? *Science of the Total Environment*, 468-469, 358–367. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.035
- LNEC. (2009). Guia para a utilização de agregados reciclados em camadas não ligadas de pavimentos. LNEC E473-2009.
- Loureiro, P. (2013). Otimização da quantidade de cinzas volantes em betões - Benefício económico. Retrieved from <http://hdl.handle.net/1822/28138>
- Lovekamp-Swan, T., e Davis, B. (2003). Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system. *Environ Health Perspect*, 111, 139–145.
- Magalhães, D. D. P., e Ferrão-Filho, A. D. S. (2008). A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecologia Australis*, 12(03), 355–381. doi:10.4257/oeco.2008.1203.02
- Marcoux, M., Matias, M., Olivier, F., e Keck, G. (2013). Review and prospect of emerging contaminants in waste - Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles. *Waste Management*, 33(11), 2147–2156. doi:10.1016/j.wasman.2013.06.022
- Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., Pérez-Sirvent, C., González, E., Pérez, V., Martínez, S., Molina, J. (2014). Heavy metal immobilisation by limestone filler in soils contaminated by mining activities: Effects on metal leaching and ecotoxicity. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 28(6), 414–425. doi:10.1080/17480930.2014.967919
- Martins, J. (2013). Efeitos tóxicos de biocidas (hipoclorito de sódio e bronopol) no crustáceo cladóceros *Daphnia magna*. Tese de Mestrado em Biologia e Gestão da Qualidade da Água, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto.
- Marzouk, O. Y., Dheilily, R. M., e Queneudec, M. (2007). Valorization of post-consumer waste plastic in cementitious concrete composites. *Waste Management*, 27(2), 310–318. doi:10.1016/j.wasman.2006.03.012
- Mello, D., Pezzin, S. H., e Amico, S. C. (2009). The effect of post-consumer PET particles on the performance of flexible polyurethane foams. *Polymer Testing*, 28(7), 702–708. doi:10.1016/j.polymertesting.2009.05.014
- Monteiro, A. (2004). Eutrofização. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Nalecz-Jawecki, G., Grabińska-Sota, E., e Narkiewicz, P. (2003). The toxicity of cationic surfactants in four bioassays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54(1), 87–91. doi:10.1016/S0147-6513(02)00025-8

- Nassis, C. D. Z. (2015). Fundamentos de toxicologia. Retrieved April 2, 2015, from <http://pt.scribd.com/doc/128059485/Fundamentos-de-Toxicologia>
- Pereira, R. R. (2010). Incorporação do fosfogesso como substituto do gesso natural no processo de fabrico de cimento Portland. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Almada.
- Pesticide Properties DataBase (PPDB). (2015). Retrieved May 19, 2015, from <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>
- Pimenta, P. R. (2015). Monitorização biológica e agentes químicos. Retrieved August 5, 2015, from http://www.toxnet.com.br/t-riscos-quimicos_diversos.php
- Pinhão, M. (2014). *Characterization of the toxic potential of nanomaterials using in vitro cell models*. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10451/15560>
- Pinheiro, M. D. (2003). Construção Sustentável - Mito ou realidade? *VII Congresso Nacional de Engenharia Do Ambiente*, 10.
- Pinto, A. P. F., e Gomes, A. (2010). Materiais de Construção I Pedras naturais e agregados. Apontamentos das Aulas Teóricas. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Prestucol, S. R. L. (2015). Hidrófugo químico inorgânico. Retrieved September 7, 2015, from http://www.premecol.com.ar/admin/files/hojas_seguridad/20_hoja-seguridad-Hidrofugo-quimico-inorganico.pdf
- Rashad, A. M. (2013). Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition - A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 41, 303–318. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001
- Regulamento (UE) n.º 528/2012. (2012), Regulamento de Produtos Biocidas (RPB).
- Sampaio, J., Coutinho, J. S., e Sampaio, M. N. (1999). Melhoria do desempenho de betões pelo metacaulino. *Anais da 5º Congresso Brasileiro de Cimento*, São Paulo, Brasil.
- Santos, A. P. M. dos. (2014). Toxicologia ocupacional - Toxicidade dos solventes orgânicos. Retrieved from <http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/567/article/3000492/pdf>
- Silva, B. (2004). Betão leve estrutural usando agregados de argila expandida. *Encontro Nacional Betão Estrutural*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Soares, D. (2014). Desempenho de betões com agregados grossos reciclados provenientes da indústria de pré-fabricação. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

- Sousa, S. (2005). Betão eco-eficiente com cinza de casca de arroz. Dissertação de Mestrado em Estruturas de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Stockholm Convention. (2009). Retrieved September 7, 2015, from <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>
- Swan, S. (2008). Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans. *Environ Res*, 108, 177–184.
- Thornton, J. (2002). *Polyvinyl chloride*.
- Topeca. (2012). Ficha de dados de segurança (REACH) Hidrófugo Topeca, 1–10.
- Torgal, F., e Jalali, S. (2010). *A sustentabilidade dos Materiais de Construção* (2ª ed.).
- Torgal, F., e Jalali, S. (2011). Betão eco-eficiente: o futuro da indústria do betão pronto. *APEB*, 26 pp.22-27.
- Tsiridis, V., Samaras, P., Kunglos, A., e Sakellaropoulos, G. (2006). Application of leaching tests for toxicity evaluation of coal fly ash. *Wiley Periodicals, Inc.* doi:10.1002/tox
- U. S. National Library of Medicine. (2015). Retrieved May 19, 2015, from <http://www.nlm.nih.gov/pubs/factsheets/toxnetfs.html>
- United States Environmental Protection Agency. (2015). Retrieved May 19, 2015, from <http://www2.epa.gov/aboutepa/epa-history>
- Vaajasaari, K., Ahtiainen, J., Nakari, T., e Dahlbo, H. (2000). *Hazard assessment of industrial waste leachability: Chemical characterization and biotesting by routine effluent tests*. Chapter of "New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring", Springer, pp. 413-423.
- Van der Sloot, H. a., Meeussen, J. C. L., van Zomeren, a., e Kosson, D. S. (2006). Developments in the characterisation of waste materials for environmental impact assessment purposes. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3 SPEC. ISS.), 72–76. doi:10.1016/j.gexplo.2005.08.092
- Whitmore, A. (2006). The emperor's new clothes: Sustainable mining? *Journal of Cleaner Production*, 14(3-4), 309–314. doi:10.1016/j.jclepro.2004.10.005
- Wolff, M., Engel, S., Berkowitz, G., Ye, X., Silva, M., e Zhu, C. (2008). Prenatal phenol and phthalate exposures and birth outcomes. *Environ Health Perspect*, 116, 1092–1097.
- Zakrzewski, S. (1994). *Principles of environmental toxicology*. (A. C. Society, Ed.). Washington.

Lisboa, Agosto de 2015



Patrícia Rodrigues
Bolsista de Investigação

José Silvestre
Professor Auxiliar

Inês Flores-Colen
Professora Auxiliar

Cristina Viegas
Professora Auxiliar

Jorge de Brito
Professor Catedrático