



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



ADRIANA VALÉRIA ARRUDA GUIMARÃES

Cinética dos Contaminantes e Otimização da Estabilização por Solidificação de Lodo de Curtume

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
FEVEREIRO DE 2017**

ADRIANA VALÉRIA ARRUDA GUIMARÃES

**Cinética dos Contaminantes e Otimização da Estabilização por
Solidificação de Lodo de Curtume**

Tese apresentada ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como exigência para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Colaboradora: Prof^a: Dr^a. Ana Cristina Silva Muniz

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
FEVEREIRO DE 2017**

⊕ FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G963c	Guimarães, Adriana Valéria Arruda.
	Cinética dos contaminantes e otimização da estabilização por solidificação de lodo de curtume / Adriana Valéria Arruda <u>Guimarães</u> . – Campina Grande, 2017. 186 f. : il. color.
	Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
	"Orientação: Prof. Dr. André Luiz <u>Figuene</u> de Brito, Profa. Dra. Ana Cristina Silva Muniz".
	Referências.
	1. Lodo de Curtume – Comprometimento do Meio Ambiente. 2. Eficiência e Balanço de Massa. 3. Lodo de Curtume - Processo de Estabilização por Solidificação. 4. Resíduo Sólido Perigoso. I. <u>Brito</u> , André Luiz <u>Figuene</u> de. II. <u>Muniz</u> , Ana Cristina Silva. III. Título.
	CDU 675.024(043)

ADRIANA VALÉRIA ARRUDA GUIMARÃES

Cinética dos Contaminantes e Otimização da Estabilização por Solidificação de Lodo de Curtume

Tese Apresentada em: 24/02/2017

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Prof. Luiz Gonzaga S. de Vasconcelos (Doutor)

APROVADO



(Presidente da Sessão)

Prof. André Luiz Figueira de Brito (Doutor)

Aprovado



(Orientador)

Prof. José Jailson Nicácio Alves (Doutor)

APROVADO



(Examinador Interno)

Prof. Fernando Feres de Almeida (Doutor)

APROVADO



(Examinador Externo)

Prof. William de Paiva (Doutor)

APROVADO



(Examinador Externo)

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
FEVEREIRO DE 2017**

Dedico a minha filha, *Letícia
Manuela Arruda Guimarães*,
razão do meu viver!

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente, a Deus por me ter feito superar obstáculos mesmo quando eu pensava em desistir.
- Ao meu esposo, Wallace Guedes, e a minha filha, Letícia Manuela, os quais souberam entender minha ausência e o meu silêncio e, mesmo assim sempre estiveram ao meu lado.
- A minha mãe, Auta Arruda, por nunca ter medido esforços para que eu chegasse até aqui.
- Ao meu pai, Francisco Mendonça (in memória) por sempre ter acreditado em mim.
- Aos meus irmãos Sandro e Paulo (in memória), a Marcos e as minhas irmãs (Monalisa e Silvanize), aos meus sobrinhos pelo carinho e por estarem sempre me apoiando.
- Ao orientador, professor Dr. André Luiz Fiquene de Brito, pela oportunidade a mim oferecida, pelos ensinamentos valiosos repassados ao longo desses anos e, acima de tudo por não ter desistido de mim.
- A professora, Dr^a Ana Cristina Silva Muniz, pela disponibilidade em contribuir com sugestões valiosas para a realização deste trabalho.
- A professora, Dr^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues, que com sutileza me fez enxergar minhas dificuldades, mas, sobretudo me ajudou a vencê-las o meu eterno agradecimento.
- Ao amigo e professor **Gilberlândio Nunes**, que mesma na sua correria nunca deixou de me ajudar, o meu obrigado.
- As professoras, **Dr^a. Vandeci Dias, Dr^a Sara Regina e Rejane Pereira** pela amizade de sempre, meu muito obrigado.
- Aos colegas da turma do doutorado com quem dividi dúvidas e com quem muito aprendi.
- Aos colegas do laboratório LABGER com os quais passei bons momentos.
- Aos professores: Dr. William de Paiva, Dr. Fernando Fernandes Vieira, Dr. José Jailson Nicácio Alves, Dr. Luiz Gonzaga Sales Vasconcelos por aceitarem fazer

parte da Defesa de Tese contribuindo com sugestões valiosas, a todos o meu muito obrigado.

- A coordenação de Pós Graduação em Engenharia Química, na pessoa de **Maricê**, que com paciência e humildade sempre esteve disposta a tirar minhas dúvidas quando necessário, o meu muito obrigado.
- A **CAPES** pela concessão da bolsa de doutorado.

*“A vida é um caminho longo, onde você é mestre e
aluno.*

*Algumas vezes você ensina e todos os dias você
aprende”.*

(Autor desconhecido)

RESUMO

O lodo de curtume é classificado como sendo resíduo sólido perigoso - Classe I. Desse modo, compromete o meio ambiente em virtude da presença de cromo (Cr^{3+}), sulfetos (S^{2-}) e elevada matéria orgânica. Nesta pesquisa, o lodo de curtume foi submetido ao processo de estabilização por solidificação, tendo como objetivos determinar a velocidade de decaimento cinético dos contaminantes além de otimizar o processo de estabilização por solidificação do lodo de curtume. O planejamento experimental realizado foi o fatorial ao acaso, com dois fatores e duas repetições, resultando em 18 tratamentos os quais utilizaram como fatores porcentagem de lodo de curtume (5%, 15% e 25%) e tempo de cura (7, 28 e 90 dias). Foi realizada a avaliação do material estabilizado por solidificação com os critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. A Análise de Variância possibilitou obter a otimização do processo de tratamento do lodo de curtume, o balanço de massa e a eficiência de retenção dos contaminantes do material estabilizado. Finalmente, foi realizada a cinética dos contaminantes levando em consideração o tempo de cura e a porcentagem. O presente trabalho de tese expõe três importantes contribuições científicas que o diferencia das demais pesquisas desenvolvidas tratando lodo de curtume. A primeira está voltada à otimização do processo de estabilização por solidificação, no qual foi encontrado o ponto ótimo entre o tempo de cura e a porcentagem de lodo de curtume. A segunda encontra-se relacionado à velocidade de decaimento cinético dos contaminantes. E finalmente, a terceira está relacionada ao balanço de massa e a eficiência do processo de E/S dos contaminantes presentes no lodo de curtume. Como resultado desse estudo verificou-se que, a otimização das respostas foi a maneira de minimizar e/ou maximizar as variáveis respostas do processo de E/S, conseguido com menor tempo de cura e menor porcentagem de lodo. De acordo com a função desejável todos os tratamentos foram aprovados nos ensaios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, fazendo a conversão da Classe I (perigoso) para Classe II (não perigoso). Os parâmetros relacionados à integridade durabilidade obtiveram sua otimização com pontos ótimos distintos. As melhores respostas para os parâmetros ambientais nos extratos lixiviado e solubilizado foram atribuídos aos tratamentos combinados com o menor tempo de cura e a menor porcentagem de lodo de curtume. A pesquisa permitiu concluir que foi possível determinar a cinética dos contaminantes do lodo de curtume quanto à otimização do processo de E/S. Com isso, a redução na velocidade de decaimento cinético dos contaminantes ambientais, nos extratos lixiviado e solubilizado, foi atribuída aos tratamentos combinados com a menor porcentagem de lodo de curtume e tempo de cura variado. O processo de estabilização por solidificação tratando o lodo de curtume foi eficiente, uma vez que promoveu atenuação dos contaminantes convertendo da classe perigosa para não perigosa.

Palavras Chave: Tratamentos, Velocidade, Função Desejável, Eficiência e Balanço de Massa.

ABSTRACT

The tannery sludge is classified as a Class I – hazardous solid residue. It compromises the environment due to the presence of chromium (Cr^{3+}), sulfides (S^{2-}) and high amounts of organic matter. In this research, the tanning sludge was subjected to a solidification stabilization process, aiming to determine the kinetic decay rate of the contaminants and to optimize the stabilization process by solidification of the tannery sludge. The experimental design comprised two factors and two replicates, resulting in 18 treatments, which used percentage of tannery sludge (5%, 15% and 25%) and curing time (7, 28 and 90 days) as variables. An evaluation of the material stabilized by solidification was carried out with the criteria of integrity/durability and immobilization of contaminants. The variance analysis allowed us to obtain a process optimization of the tannery sludge treatment, the mass balance and a retention efficiency of the stabilized material contaminants. Finally, the contaminants kinetics were analyzed taking into account the tanning time and percentage. The present work is different from previous ones because it presents three important scientific contributions regarding the tannery sludge treatment. The first one is focused on the optimization of the solidification stabilization process, in which was found an ideal balance between tanning time and percentage. The second is related to the rate of the contaminants kinetic decay. The third one is related to the mass balance and an edition of the S/S process of the contaminants present within the tanning sludge. As a result of the study it was found that, an optimization of the responses to minimize and/or maximize as variables of the S/S process responses, achieved with shorter cure duration and lower sludge percentage. According to a desirable function all the treatments were approved in the integrity/durability tests and immobilization of the contaminants, converting it from a Class I (dangerous) to a Class II (non-hazardous) residue. The parameters related to the durability and integrity obtained their optimization with different optimum points. The best responses to the environmental control in the leached and solubilized extracts were attributed to the combined treatments with the lowest tanning rate and percentage of tannery sludge. The research concluded that it was possible to determine the kinetics of tannery sludge contaminants in the optimization of the S/S process. Thus, a reduction in the kinetic detoxification rate of the environmental contaminants in the leached and solubilized extracts was attributed to treatments combined with a smaller percentage of tannery sludge and varied tanning time. The solidification stabilization process used to treat the tannery sludge was efficient as it promoted the attenuation of contaminants converting it from a hazardous to a non-hazardous residue.

KEY-WORDS: Treatments, Speed, Desirable Function, Efficiency and Mass Balance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Geração de Resíduos Sólidos Industriais no Brasil	29
Figura 2. Fluxograma do Processo de Curtimento e Acabamento do Couro.....	32
Figura 3. Estabilização por solidificação de metais pesados : hidratação do cimento... 39	
Figura 4. Fluxograma de etapas metodológicas da pesquisa.	50
Figura 5. Constituintes utilizados na confecção das matrizes cimentíceas.....	53
Figura 6. Material utilizado para confecção dos corpos de prova.	54
Figura 7. Etapas de preparação dos corpos de prova das matrizes cimentíceas	57
Figura 8. Fluxograma de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação.	57
Figura 9. Dinamômetro: Resistência à Compressão	59
Figura 10. Vista frontal do Aparelho Rotatório para Lixiviação	62
Figura 11. Curvas de Contorno para RC versus TC e % Lodo.....	78
Figura 12. Valores ajustados do resíduo versus a resistência à compressão (MPa).	79
Figura 13. Otimização do ensaio de RC versus TC e % de lodo	80
Figura 14. Curvas de contorno para CAA versus TC e % Lodo.....	884
Figura 15. Valores ajustados do resíduo versus a CAA.....	85
Figura 16. Otimização do ensaio CAA versus TC e % Lodo	85
Figura 17. Curvas de contorno para o ensaio U/S.....	90
Figura 18. Valores ajustados para o ensaio de U/S versus Resíduos.....	90
Figura 19. Otimização do ensaio de U/S versus TC e % Lodo.....	91
Figura 20. Curvas de contorno para DQO do extrato lixiviado.....	96
Figura 21. Valores ajustados para o ensaio de DQO:TC x %lodo do extrato lixiviado. 97	
Figura 22. Otimização do ensaio de DQO: TC e % L do extrato lixiviado	98
Figura 23. Curvas de contorno para o N-NH ₄ ⁺ do extrato lixiviado.....	101
Figura 24. Valores ajustados do resíduo para o ensaio do N-NH ₄ ⁺ do extrato lixiviado.	102
Figura 25. Otimização do ensaio de N-NH ₄ ⁺ :TC e % no extrato lixiviado.....	103
Figura 26. Curvas de contorno em relação as concentrações do metal alumínio no extrato lixiviado.	107
Figura 27. Valores ajustados: Alumínio do extrato lixiviado.	108
Figura 28. Otimização do ensaio do alumínio no extrato lixiviado	109
Figura 29. Curvas de contorno para o ensaio do cromo no extrato lixiviado.	113
Figura 30. Valores ajustados das concentrações do metal cromo no extrato lixiviado.	114

Figura 31. Otimização das concentrações lixiviada do metal cromo: TC e % de lodo.	114
Figura 32. Curvas de Contorno parao ensaio de DQO no extrato solubilizado.....	119
Figura 33. Valores ajustados para o ensaio de DQO no extrato solubilizado.....	120
Figura 34. Otimização do ensaio de DQO no extrato solubilizado.	120
Figura 35. Curvas de contornop para o ensaio de N-NH ₄ ⁺ do extrato solubilizado. ...	124
Figura 36. Valores ajustados para o ensaio de nitrogênio amoniacal solubilizado.....	125
Figura 37. Otimização do ensaio de N-NH ₄ ⁺ no extrato solubilizado.	125
Figura 38. Curvas de contorno para o ensaio do alumínio no extrato solubilizado.....	130
Figura 39. Valores ajustados para o ensaio do alumínio no extrato solubilizado.	130
Figura 40. Otimização do ensaio do alumínio no extrato solubilizado.....	131
Figura 41 Velocidade de decaímento cinético da DQO lixiviada para todos os tratamentos.....	148
Figura 42.Velocidade de decaímento cinético da DQO solubilizada para todos os tratamentos.....	149
Figura 43. Velocidade de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal lixiviado para todos os tratamentos.....	151
Figura 44. Velocidade de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal solubilizado para todos os tratamentos.....	154
Figura 45. Velocidade de decaimento cinético do alumínio lixiviado para todos os tratamentos.....	155
Figura 46. Velocidade de decaimento cinético do alumínio solubilizado para todos os tratamentos.....	156
Figura 47. Velocidade de decaimento cinético do cromo lixiviado para todos os tratamentos.....	158
Figura 48. Velocidade de decaimento cinético do cromo solubilizado para todos os tratamentos.....	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos resíduos sólidos quanto à sua periculosidade	27
Tabela 2. Produção Anual de Resíduos Sólidos Industriais no Brasil	28
Tabela 3. Caracterização físico-química do lodo de curtume	34
Tabela 4. Caracterização física do Lodo de Curtume do CTCC Albano Franco - CG/PB em 2000.....	35
Tabela 5. Caracterização Física do Lodo de Curtume do CTCC em 2014.....	35
Tabela 6. Composição dos Elementos da Amostra de Resíduo Sólidos Perigosos E/S.	47
Tabela 7. Matriz de Planejamento Fatorial 3x3 e 2 repetições	51
Tabela 8. Composição da Matriz Cimentícia dos Corpos de Prova.....	54
Tabela 9. Aspectos Operacionais dos Corpos de Prova.....	55
Tabela 10. Análise de Variância (ANOVA) do fatorial $F_1 \times F_2$ e 2 réplicas	63
Tabela 11. Valores dos sólidos totais e suas frações e das concentrações de DQO dos constituintes das matrizes cimentícias.....	69
Tabela 12. Valores da concentração de nitrogênio amoniacal nos extratos lixiviado e solubilizado dos constituintes das matrizes cimentícias	71
Tabela 13. Valores das concentrações de cromo e alumínio no extrato lixiviado dos constituintes das matrizes cimentícias: ABNT NBR 10005 e 10006	72
Tabela 14. Valores das concentrações de cromo e alumínio no extrato solubilizado: ABNT NBR 10005 e 10006.....	73
Tabela 15. Respostas do ensaio de Resistência à Compressão (RC)	74.
Tabela 16. Coeficientes do modelo linear para o parâmetro (RC).....	76
Tabela 17. ANOVA para o ensaio de Resistência à Compressão (MPa).	77
Tabela 18. Respostas do ensaio de Capacidade de Absorção de Água.....	81
Tabela 19. Coeficientes do modelo linear para o ensaio de CAA	82
Tabela 20. ANOVA para o ensaio (CAA).	83
Tabela 21. Respostas do ensaio de Umidificação e Secagem (U/S).....	87
Tabela 22. Coeficientes do modelo linear para o ensaio de (U/S).....	88
Tabela 23. ANOVA para o ensaio (U/S).	89
Tabela 24. Valores dos LMP para avaliar DQO, $N-NH_4^+$, Alumínio e Cromo.	92
Tabela 25. Respostas do ensaio de DQO do extrato lixiviado.....	93
Tabela 26. Coeficientes do modelo linear para o ensaio de DQO do extrato lixiviado.	94
Tabela 27. ANOVA para o ensaio de DQO do extrato lixiviado.	95
Tabela 28. Respostas do ensaio de $N-NH_4^+$ do extrato lixiviado.....	99
Tabela 29 Coeficientes do modelo linear para o ensaio de $N-NH_4^+$ do extrato lixiviado.	100

Tabela 30. ANOVA para o ensaio de NH_4^+ do extrato lixiviado.	101
Tabela 31. Resposta do ensaio do alumínio do extrato lixiviado	105
Tabela 32. Coeficientes do modelo linear para o alumínio do extrato lixiviado.	106
Tabela 33. ANOVA para o ensaio do alumínio do extrato lixiviado.....	106
Tabela 34. Resposta do ensaio do cromo no extrato lixiviado.	110
Tabela 35. Coeficientes do modelo linear para o cromo no extrato lixiviado.	111
Tabela 36. ANOVA para o ensaio do cromo no extrato lixiviado.....	112
Tabela 37. Respostas do ensaio de DQO do extrato solubilizado	116
Tabela 38. Coeficientes do modelo linear para a concentração de DQO no extrato solubilizado.	117
Tabela 39. ANOVA para o ensaio de DQO no extrato solubilizado.	118
Tabela 40. Respostas do ensaio do N-NH_4^+ do extrato solubilizado.	121
Tabela 41. Coeficientes do modelo linear para a concentração de N-NH_4^+ no extrato solubilizado.	122
Tabela 42. ANOVA para o ensaio de N-NH_4^+ do extrato solubilizado.....	123
Tabela 43. Respostas do ensaio do alumínio do extrato solubilizado.....	126
Tabela 44. Coeficientes do modelo linear para o ensaio do alumínio no extrato solubilizado.	128
Tabela 45. ANOVA para o ensaio do alumínio no extrato solubilizado.	129
Tabela 46. Respostas do ensaio do cromo no extrato solubilizado.....	132
Tabela 47. Coeficientes do modelo linear para o ensaio do cromo no extrato solubilizado.	133
Tabela 48. ANOVA para a concentração do metal cromo do extrato solubilizado.....	134
Tabela 49. Classificação dos materiais E/S.	135
Tabela 50. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para DQO no extrato lixiviado.	137
Tabela 51. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o N-NH_4^+ no extrato lixiviado.	139
Tabela 52. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o alumínio no extrato lixiviado.	140
Tabela 53. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o cromo no extrato lixiviado.	141
Tabela 54. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para DQO no extrato solubilizado.	142
Tabela 55. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o N-NH_4^+ no extrato solubilizado.	143
Tabela 56. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o alumínio no extrato solubilizado.	144

Tabela 57. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o contaminante metal cromo no extrato solubilizado.....	145
Tabela 58. Velocidade de decaimento cinético: DQO nos extratos lixiviados e solubilizados.	146
Tabela 59. Velocidade de decaimento cinético: Nitrogênio amoniacal nos extratos lixiviados e solubilizados.....	150
Tabela 60. Velocidade de decaimento cinético: Alumínio nos extratos lixiviados e solubilizados	154
Tabela 61. Velocidade de decaimento cinético: Cromo nos extratos lixiviados e solubilizados	157

LISTA DE SIGLAS

- A/C: Relação Água e Cimento
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABRELPE: Associação Brasileira de Empresa de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
- ABQ TIC: Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro
- ANOVA: Análise de Variância
- APHA: American Public Health Association
- ATECEL: Associação Técnico Científica Ernesto Luiz de Oliveira Junior
- C₂S: Silicato de Dicálcio
- C₃A: Aluminato Tricálcio
- C₃A₃CSH₃₂: Etringita
- C₃S: Silicato de Tricálcio
- CAA: Capacidade de Absorção de Água
- CCT: Centro de Ciências e Tecnologia
- CETESB: Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e Controle de Poluição das Águas
- CICB: Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil
- CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CP: Corpo de Prova
- CPC: Cimento Portland Composto
- CTCC: Centro Tecnológico do Couro e do Calçado
- CUR: Ponto Ótimo
- D: Função de Desejável
- DQO: Demanda Química de Oxigênio
- DBO: Demanda Química de Oxigênio
- E/S: Estabilização por Solidificação
- ETE: Estação de Tratamento de Esgotos
- High: Superior
- IPEA: Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada
- K: Velocidade de Decaimento Cinético

- kg: kilograma
- LABGER: Laboratório de Gestão e Tratamento de Resíduos
- LMP: Limite Máximo Permissível
- LOW: Baixo
- MMA: Ministério do Meio Ambiente
- MPa: Megapascal
- MS: Ministério da Saúde
- NBR: Norma Brasileira
- N-NH₄⁺: Nitrogênio Amoniacal
- NT: Norma Técnica
- pH: Potencial Hidrogeniônico
- PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos
- PVC: Policloreto de Vinila
- QMR: Quadrado Médio do Resíduo
- QMTrat: Quadrado Médio dos Tratamentos
- RC: Resistência à Compressão
- RPM: Rotação por Minuto
- RSI: Resíduos Sólidos Industriais
- ST: Sólidos Totais
- STF: Sólidos Totais Fixos
- STV: Sólidos Totais Voláteis
- U/S: Umidificação e Secagem
- U: Umidade
- UAEQ: Unidade Acadêmica de Engenharia Química
- UFCEG: Universidade Federal de Campina Grande
- USEPA: Agência de Proteção Ambiental do Meio Ambiente
- WTC: WastewaterTechnology Center

Sumário

1.INTRODUÇÃO.....	21
1.1. OBJETIVOS	24
1.1.1. GERAL.....	24
1.1.2.ESPECÍFICOS	24
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1 ABORDAGEM SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS	25
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS	26
2.3 GERAÇÃO DE LODO DE CURTUME.....	29
2.4 ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE LODO NA INDÚSTRIA DE CURTUME .	32
2.5 ATRIBUTOS DO LODO DE CURTUME	33
2.6 TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE CURTUME..	36
2.7 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S).....	37
2.7.1 Definição de Aglomerante	40
2.7.2 Cimento Portland.....	42
2.8 REUTILIZAÇÃO DE LODO DE CURTUME.....	44
2.9 MODELAGEM CINÉTICA E REAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM.....	46
2.9.1 Modelo da Constante de Velocidade.....	48
3 METODOLOGIA	50
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	51
3.2 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO E DOS AGLOMERANTES	52
3.2.1 Caracterização do Lodo de Curtume	52
3.2.2 Classificação do Lodo de Curtume	52
3.2.3 Classificação do Cimento Portland e da Areia	53
3.3 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	53
3.3.1 Cálculos das Massas dos Corpos de Prova.....	54
3.3.2 Preparação do Corpos de Prova	54
3.4 AVALIAÇÃO DO MATERIAL E/S: INTEGRIDADE/DURABILIDADE E IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES	58
3.4.1 Integridade e Durabilidade do Material E/S	58
3.4.2 Imobilização dos Contaminantes.....	61
3.5 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	63
3.5.1. Testes de Hipótese	64

3.5.2. Coeficientes R^2 , R e R^2 max.....	64
3.5.3 Modelode Planejamento Fatorial.....	66
3.5.4Ponto Ótimo - Otimização.....	66
3.6. Balanço de Massa e Eficiência de Retenção	67
3.6.1Balanço de Massa.....	67
3.6.2 Eficiência do Processo de E/S.....	68
3.7. CINÉTICA DOS CONTAMINANTES	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AGLOMERANTES E DO LODO DE CURTUME..	69
4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS.	72
4.3 AVALIAÇÃO DO MATERIAL E/S	74
4.3.1 Resistência à Compressão.....	74
4.3.2 Capacidade de Absorção de Água.....	81
4.3.3 Umidificação/Secagem.....	86
4.4 AVALIAÇÃO AMBIENTAL.....	92
4.4.1 Avaliação Ambiental daDemanda Química de Oxigênio: Extrato Lixiviado.....	93
4.4.2 Avaliação Ambiental do Nitrogênio Amoniacal: Extrato Lixiviado.....	98
4.4.3 Avaliação Ambiental do Alumínio: Extrato Lixiviado.....	104
4.4.4 Avaliação Ambiental do Cromo: Extrato Lixiviado.....	109
4.5 AVALIAÇÃO AMBIENTAL NO EXTRATO SOLUBILIZADO	115
4.5.1 Avaliação Ambiental de Demanda Química de Oxigênio: Extrato Solubilizado.....	115
4.5.2 Avaliação Ambiental do Nitrogênio Amoniacal: Extrato Solubilizado.....	121
4.5.3 Avaliação Ambiental do Alumínio: Extrato Solubilizado.....	126
4.5.4 Avaliação Ambiental do Cromo: Extrato Solubilizado.....	132
4.6. CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS E/S	134
4.7 BALANÇO DE MASSA E EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE E/S.....	136
4.7.1 Balanço de Massa.....	136
4.7.2 Eficiência do Processo de E/S.....	137
4.7.3 Avaliação da Eficiência de Retenção dos Contaminantes no Extrato Lixiviado.....	137
4.7.4 Avaliação da Eficiência de Retenção dos Contaminantes no Extrato Solubilizado.....	142
4.8 AVALIAÇÃO CINÉTICA DOS CONTAMINANTES NO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO	145
4.8.1 Avaliação Cinética da DQO: Extratos Lixiviado e Solubilizado.....	146
4.8.2 Avaliação Cinética de $N-NH_4^+$: Extratos Lixiviado e Solubilizado.....	149
4.8.3 Avaliação Cinética do Alumínio: Extratos Lixiviado e Solubilizado.....	153
4.8.4 Avaliação Cinética do Cromo: Extratos Lixiviado e Solubilizado.....	157
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	161
5.1 Conclusões:.....	161
5.2 Sugestões Futuras:.....	163
REFERÊNCIAS	164

ANEXO.....	174
APENDICE 1.....	183
APENDICE 2.....	185

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de curtume têm grande participação em impactar o meio ambiente. Fato este proporcionado por utilizarem um grande número de substâncias químicas poluidoras em suas etapas de processamento. Essas etapas vão desde o recebimento das peles, secagem, curtimento e outras preparações do couro (NUNES et al., 2012 e ANANIAS e PACCA, 2009).

De acordo com Ferrari (2009), uma tonelada de pele salgada gera 150 a 350 kg de couros acabados. Desse montante de produto acabado uma demanda de impactos ambientais são gerados como elevado consumo de energia e água bem como, elevada carga poluidora presente nos efluentes dos vários processos. Os efluentes, por sua vez, são tratados na Estação de Tratamento de Efluentes – ETE do próprio curtume, na qual gera uma quantidade expressiva de lodo. Aproximadamente 130 kg de matéria seca por tonelada de couros processados são gerados, o que corresponde a 650 kg de lodo por tonelada de pele salgada (FERRARI, 2009).

O lodo de curtume, por sua vez, é classificado como sendo resíduo sólido perigoso - Classe I, comprometendo o meio ambiente em virtude da presença de cromo (Cr^{3+}), sulfetos (S^{2-}) e elevada matéria orgânica. É conveniente ressaltar que após todo o processo fabril do couro além do lodo são também lançados no meio ambiente resíduos líquidos e retalho de couro que leva um tempo considerável para ser degradado, fazendo com que o solo fique inutilizado (NUNES et al., 2012).

De acordo com Ferrari (2009) tanto o manuseio quanto a estocagem desse lodo “*in natura*” no próprio curtume pode acarretar danos ao meio ambiente e as pessoas que utilizam direto ou indiretamente desse meio. Este resíduo perigoso pode lixiviar os seus contaminantes, como por exemplo o cromo trivalente (Cr^{3+}), e contaminar o solo e as águas subterrâneas além de afetar a saúde dos seres humanos, como por exemplo, o câncer.

Ferrari (2009) e Crispim (2015) em conformidade com Hu e Zeng (2013) afirmam que a melhor maneira de acondicionar os resíduos industriais perigosos “*in natura*” é submetê-los a aterros sanitários industriais. Estes, por sua vez, são tecnologias que acomodam os resíduos sólidos industriais Classe I e Classe II ao solo no menor espaço possível, sem causar danos ao meio ambiente ou à saúde pública.

Na perspectiva do reaproveitamento e do tratamento do lodo de curtume Lucas e Benatti (2008) e Pietrobon *et. al.* (2002), ressaltam que essa prática é de fundamental

importância para uma sociedade que se encontra alicerçada com o desenvolvimento sustentável, capaz de satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade de sobrevivência de gerações futuras conforme preconiza a Agenda 21.

O lodo de curtume vem sendo submetido a vários processos de tratamentos. Swarnalatha et al., (2008) utilizaram como técnica de tratamento do lodo primário da indústria de curtume, após ser incinerado a 800°C, o processo de estabilização por solidificação (E/S). De acordo com Swarnalatha et al., (2008), os resultados para o parâmetro resistência à compressão variou entre 85 a 156 Kg.cm⁻² o que corresponde a uma variação entre 0,83 Mpa para 15,3MPa.

O reaproveitamento do lodo de curtume se torna eficiente quando submetido a tratamentos físico-químicos como é o caso da técnica de estabilização por solidificação, que é um processo que propicia a retenção dos contaminantes presentes no resíduo industrial convertendo-os a uma forma quimicamente mais estável e, sobretudo, que não possa lixiviar para o meio ambiente e que não causa impactos negativos e nem positivos ao meio ambiente (BRITO, 2007).

Assim sendo, a reutilização dos resíduos sólidos industriais após serem submetidos ao processo de E/S só será viável uma vez que, nos mesmos ocorra a conversão dos resíduos sólidos industriais da Classe I para Classe IIB. Este processo, quando aplicado a esses resíduos retém os contaminantes impedindo a lixiviação dos mesmos para o meio ambiente sendo, portanto, uma forma adequada de tratar os resíduos sólidos industriais.

O estudo do decaimento cinético proposto nesta pesquisa é importante para avaliar a rapidez com que ocorre a estabilização dos contaminantes presentes nos resíduos quando, esses forem submetidos ao processo de E/S. A velocidade de atenuação e/ou decaimento da mobilidade dos contaminantes é considerada importante quando atinge necessariamente dois aspectos: i) à retenção dos contaminantes em uma matriz sólida que restringe fisicamente sua mobilidade e ii) quando ocorre transformações químicas nas espécies dos contaminantes para uma espécie menos solúvel.

Aziz (2007) afirma, mediante experimentação, que a dinâmica do processo de tratamento de E/S quando aplicado à resíduos perigosos, como é o caso do lodo primário de indústria de curtume, ocorre mediante reação de primeira ordem em que a velocidade de decaimento (k) é função dos contaminantes iniciais e finais bem como, o

tempo do processo de estabilização por solidificação.

Nesse contexto, a presente tese exhibe fundamentalmente três aspectos importantes que a diferencia de outros trabalhos realizados para o tratamento e/ou disposição de lodo de curtume. O primeiro está voltado à otimização da estabilização por solidificação em que foi encontrado o melhor ponto entre o tempo de cura e a porcentagem de lodo de curtume. Já o segundo encontra-se relacionado à velocidade de decaimento cinético (k) dos contaminantes: demanda química de oxigênio; nitrogênio amoniacal e os metais pesados como alumínio e cromo. E finalmente, o terceiro está relacionado ao balanço de massa e a eficiência do processo de E/S dos contaminantes presentes no lodo de curtume.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. GERAL

O presente trabalho de tese tem como objetivo principal determinar a cinética de decaimento dos contaminantes do lodo de curtume e realizar a otimização do tratamento de estabilização por solidificação usando o planejamento experimental.

1.1.2.ESPECÍFICOS

- Caracterizar e classificar o lodo de curtume e os aglomerantes antes e após a estabilização por solidificação.
- Avaliar a integridade e a durabilidade dos materiais estabilizados por solidificação por meio dos ensaios de resistência à compressão, umidificação/secagem e capacidade de absorção de água usando o planejamento experimental.
- Analisar a imobilização dos contaminantes presentes no lodo de curtume e nos materiais estabilizados por solidificação.
- Realizar o balanço de massa dos contaminantes presentes no lodo de curtume.
- Estimar a eficiência de retenção dos contaminantes no material estabilizado por solidificação.
- Determinar a velocidade de decaimento cinético dos contaminantes presentes nos materiais estabilizados por solidificação.
- Realizar a otimização e encontrar o ponto ótimo dos materiais estabilizados por solidificação aplicado ao lodo de curtume.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ABORDAGEM SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS

Dentre as indústrias que impactam o meio ambiente destacam-se as de beneficiamento de peles bovinas que, dentro dos resíduos produzidos destacam-se os efluentes e os lodos provenientes da estação de tratamentos de efluentes (ETE). Estes resíduos são caracterizados por apresentarem elevada carga poluidora, sobretudo, quando se relaciona à metais pesados como o cromo trivalente (FERRARI, 2009).

Oliveira e Lange (2005) ressalta que tanto nos resíduos sólidos quanto nos resíduos líquidos gerados nos curtumes, há grande quantidade de cromo, pois apenas aproximadamente 60% do total utilizado são aproveitados durante o curtimento. O restante, cerca de 40%, é descartado junto com os resíduos líquidos, o que acarreta problemas sérios para sua disposição.

Ferrari (2009) corrobora com Muniz e Leite (2000), ao afirmar que o resíduo resultante da indústria de curtume quando armazenado “in natura” no próprio local onde é gerado ou mesmo, quando é lançado no meio ambiente propicia contaminação tanto do solo quanto das águas subterrâneas devido às substâncias nocivas, como os metais pesados que fazem parte da constituição do lodo. Além dos metais pesados, estão presentes na constituição química do lodo de curtume os seguintes parâmetros: umidade 21%, sólidos totais 79%, sólidos totais voláteis 39,7%; sólidos totais fixos 39,6% e cromo total 38.277 mg.L⁻¹ (MUNIZ e LEITE, 2000).

Diante de tamanha relevância intuída aos resíduos sólidos, sobretudo, no que diz respeito a um grave problema ambiental nas cidades do Brasil e do mundo, a Associação Brasileira de Normas Técnica (ABNT) NBR 10.004 (ABNT, 2004a) os define como sendo:

“Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

Gamba (2012) e Pacheco (2005) quantificam os resíduos oriundos do beneficiamento do couro em termos de: sal (60 kg.mg^{-1} de pele); aparas caleadas e não caleadas (120 kg.mg^{-1} de pele); carnaça (70 a 350 kg. mg^{-1} de pele) lodo da estação de tratamento de efluente (7500 kg.mg^{-1} de pele).

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) resíduos industriais são definidos como sendo “aqueles gerados nos processos produtivos e instalações industriais”. Entre os resíduos industriais, inclui-se também grande quantidade de material perigoso, que necessita de tratamento especial devido ao seu alto potencial de impacto ambiental e à saúde. Já a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 313/2002, define resíduos sólidos industriais como sendo: “*todo resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólidos, gasoso e líquido cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente viáveis e de melhor tecnologia disponível*”. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes do tratamento de água e de esgotos bem como aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

A variedade de atividades no setor industrial vem propiciando a geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos durante seus processos produtivos, podendo poluir e/ou contaminar o solo, a água e o ar. Segundo Naumoff e Peres (2000) e Guimarães (2008) esses resíduos podem apresentar-se na forma de cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papéis, madeiras, fibras, borrachas, metais, escórias, vidros, cerâmicas e outros.

Segundo a ABNT NBR (2004a), a classificação dos resíduos sólidos pode ser tanto através da identificação do processo ou atividade que lhes originou bem como as características de seus constituintes, comparando-se estes constituintes com listagens de resíduos e substâncias dos quais é conhecido o seu impacto à saúde e ao meio ambiente de acordo com as normas técnicas. Silva 2007, afirma que no Brasil, para padronizar a classificação dos resíduos sólidos a Associação Brasileira de Normas Técnica - ABNT através da norma NBR 10.004:2004 propôs um conjunto de procedimentos cabíveis os quais classificam os resíduos sólidos em Classe I e Classe II, sendo esta última subdividida em duas classes conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos resíduos sólidos quanto à sua periculosidade.

TIPOS	CARACTERÍSTICAS
CLASSE I – PERIGOSOS	São resíduos que, devido às suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento da mortalidade ou incidência de doenças, e que apresentam riscos ao meio ambiente, quando manejados ou dispostos de forma inadequada.
CLASSE II - NÃO PERIGOSOS	São os resíduos que não se enquadram na Classe I – Perigosos sendo, portanto, subdivido, em duas Classes: IIA e IIB.
CLASSE II A – NÃO INÉRTES	São os resíduos que não se enquadram na Classe I e nem na Classe IIB. Geralmente, apresentam algumas dessas propriedades: combustibilidade, biodegradabilidade e solubilidade em água.
CLASSE II B – INÉRTES	São os resíduos que, quando submetidos ao ensaio de solubilidade, segundo norma ABNT NBR 10.006 (ABNT, 2004c), não apresentam quaisquer de seus constituintes solubilizados, a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, exceto os padrões de aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

FONTE: (ABNT, NBR 10004, 2004a)

Contribuindo com a classificação dos resíduos sólidos industriais propostos pela ABNT NBR 10.004:2004 e Brito (2007), ressalta que a classificação desses resíduos perpassa frente aos parâmetros físico-químicos do extrato lixiviado, obtido a partir da amostra bruta do resíduo, a qual é compreendida comparando-se as concentrações dos parâmetros detectados no extrato com os limites máximos estabelecidos nas listagens normatizadas em função das concentrações dos metais detectados tanto em mg.L^{-1} e quanto em mg.kg^{-1} .

Atualmente, no Brasil, são gerados aproximadamente de 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos por ano, sendo que apenas 600 mil toneladas (20,7%) recebem tratamento adequado. Dos resíduos industriais tratados, 16% são destinados a aterros, 1% é incinerado e os 5% restantes são co-processados (PNRS, 2012).

De acordo com a avaliação do Ministério do Meio Ambiente (MMA) e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), realizada em 2004 com relação à quantidade de resíduos perigosos gerados no Brasil, os valores apresentados na Tabela 2, demonstram grandes variações entre os estados, sobretudo, devido às diferentes características industriais dos mesmos. O estado que mais gerou resíduos Classe I foi

Goiás (GO), seguido por Minas Gerais (MG) e Paraná (PR). No entanto, o Rio Grande do Sul (RS), apesar de industrializado de maneira compatível a MG e PR, apresentou uma quantidade significativamente inferior de resíduos Classe I.

A Paraíba (PB) foi o estado que apresentou a menor geração de resíduos industriais perigosos e não perigosos conforme o MMA (2012) e o Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada (IPEA, 2012).

Tabela 2. Produção Anual de Resíduos Sólidos Industriais no Brasil

UF	PERIGOSOS(T.ano ⁻¹)	NÃO PERIGOSOS(T.ano ⁻¹)	TOTAL(T.ano ⁻¹)
AC*	5.500	112.765	118.265
AP*	14.341	73.211	87.552
CE*	115.238	393.831	509.069
GO*	1.044.947	12.657.326	13.702
MT*	46.298	3.448.856	3.495.154
MG*	828.183	14.337.011	15.165.194
PB*	657	6.128.750	6.129.407
PE*	81.583	7.267.930	7.349.513
PR**	634.543	15.106.393	15.740.936
RN*	3.363	1.543.450	1.546.813
RS*	182.170	946.900	1.129.070
RJ**	293.953	5.768.562	6.062.515
SP**	535.615	26.084.062	26.619.677
TOTAL	3.786.391	93.869.046	97.655.438

FONTE: *Inventários Estaduais de R.S.I. e **Panorama das Estimativas de Geração de Resíduos Industriais – ABETRE/FGV – MMA, 2012 e IPEA(2012)

Com relação à Tabela 2, é possível observar que os números declarados apresentaram discrepâncias de um estado para outro. Todavia, a quantidade de indústrias inventariadas dos estados dos CE, MT e RS é muito maior do que estados similares como PE, GO e MG. Portanto, não houve uma uniformização dos tipos de indústrias em nível nacional.

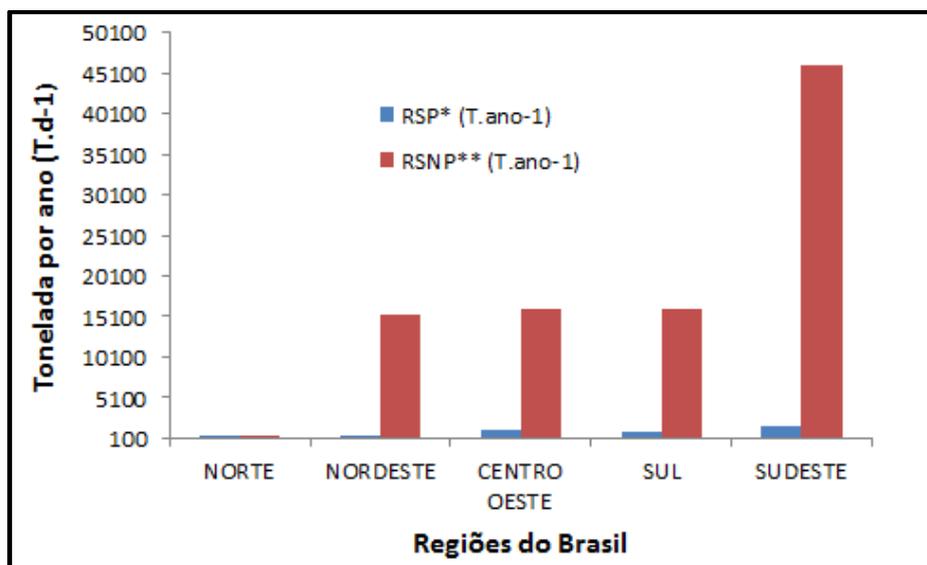
De acordo com o MMA (2012), os números de resíduos sólidos apresentados pelos estados inventário não foi possível realizar uma compilação satisfatória entre os valores relacionados à quantidade de resíduos perigosos produzidos pelos estados, tendo em vista que, os estados do Ceará (CE), Minas Gerais (MG) e Pernambuco (PE) separam os resíduos perigosos dos resíduos não perigosos bem como, os resíduos inertes dos não inertes, adotando como forma de destinação: a própria indústria, fora da indústria e sem destino.

Nos estados do RS e RN os resíduos perigosos são destinados à aterros próprios ou terceirizados. Com relação aos resíduos não perigosos, o estado do CE dispõem esses

resíduos fora da indústria. No estado de PE os resíduos, que na sua maioria origina-se da atividade de usina de cana de açúcar, são reutilizados na própria indústria para geração de energia para as caldeiras. Sendo as caldeiras a disposição final dos resíduos sólidos não perigosos dos estados de MG, PB e RN. Os resíduos sólidos no estado do Acre (AC) possuem destinação externa e outras formas de disposição, conforme mostra a Tabela 2.

A Figura 1 mostra os dados parciais da geração, tonelada por ano, de resíduos sólidos industriais do país perpassando pelas cinco regiões do Brasil. A região sudeste, apresenta maior produção de resíduo sólido não perigoso seguida pelas regiões nordeste, centro oeste e sul. De acordo com a Tabela 2, na região sudeste o estado de SP apresenta maior produção de resíduos sólidos não perigosos seguido pelos estados do PR, MG e GO e em menor quantidade os estados de PE, RJ, RS, CE, AP e AC. Já com relação aos resíduos perigosos, os estados que mais produzem esse tipo são: GO, MG, PR, SP, RJ, RS, AC, CE e AP, conforme dados da ABRELPE, (2014) e MMA (2012).

Figura 1. Geração de Resíduos Sólidos Industriais no Brasil



FONTE: Ministério do Meio Ambiente (MMA), 2012 e ABRELPE (2014)

2.3 GERAÇÃO DE LODO DE CURTUME

As indústrias de curtimento de couro são valorosas representantes do extraordinário potencial poluidor do segmento industrial. Essas indústrias utilizam grande número de substâncias químicas poluidoras em seus processos de secagem, curtimento e outras preparações de couro e de peles (NUNES et al.,2012).

De acordo com a Associação Brasileira de Químicos e Técnicos da Indústria do Couro (ABQTIC, 2012), em 2011 o Brasil foi um dos maiores produtores de rebanho do mundo, produzindo cerca de 43 milhões de pele bovina correspondendo a, aproximadamente, 14% da produção mundial. Em 2014, segundo o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB) a produção chegou a 45 milhões de peles bovinas chegando a movimentar US\$ 3,5 milhões a cada ano. Ainda de acordo com o órgão CICB, em 2014 o Brasil dispunha de 310 indústrias de curtumes distribuídos nas seguintes regiões do país: Sul (41,3%); Sudeste (34,3%), Nordeste (12,1%), Centro-Oeste (8,7%) e Norte (3,6%), estando a região sul com o maior número de curtumes preconizado por Figueiredo et al., (2010) quando afirmou que o estado do Rio Grande do Sul concentrava cerca de 200 curtumes e, destes 60% eram concentrados na região do Vale do Rio dos Sinos.

Em 2011, o CICB contabilizou que o estado do Rio Grande do Sul produziu, aproximadamente, 24,4% de couro processada estando a frente do estado de São Paulo com uma produção de 22%, seguidos pelos estados do Paraná, Ceará, Goiás, Bahia e Minas Gerais (PACHECO, 2005).

Segundo a ABQTIC 2012, o couro é uma pele animal a qual necessariamente tem que ser submetida a processos de limpeza, de estabilização e de acabamento e, posteriormente, ser utilizada para confecção de artefatos em couro. No geral, o processo de transformação de peles em couro encontra-se normalmente dividido em três etapas: i) ribeira, ii) curtimento e iii) acabamento. Esta última subdivida em acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final.

No processo produtivo do couro curtido, tem-se um grande consumo de água e, por conseguinte, uma quantidade elevada de resíduos sólidos aproximada de 2,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos perigosos por ano (PNRS, 2012). Em média, para produzir 250 kg de couro curtido, são necessários 1000 kg de peles salgadas. Sendo assim, para produzir 250 kg de couro processado, consomem-se 3 mil litros de água. Ao final desse processo, as indústrias de curtumes processam, aproximadamente, 20 a 30 % de sua matéria prima o que resulta, em média, a produção de 600 kg de resíduos sólidos e 50 m³ de efluentes líquidos (com 250 kg de DQO e 100 kg de DBO) (PACHECO, 2005).

De acordo com Bergesch e Costa (2010), o processo de transformação de peles em couro é normalmente dividido em seis etapas principais, as quais são conhecidas por

ribeira, curtimento, acabamento e acabamento molhado, pré - acabamento e acabamento final, conforme consta no Quadro 1.

Quadro 1. Descrição dos processos e objetivos do processamento de peles de couros

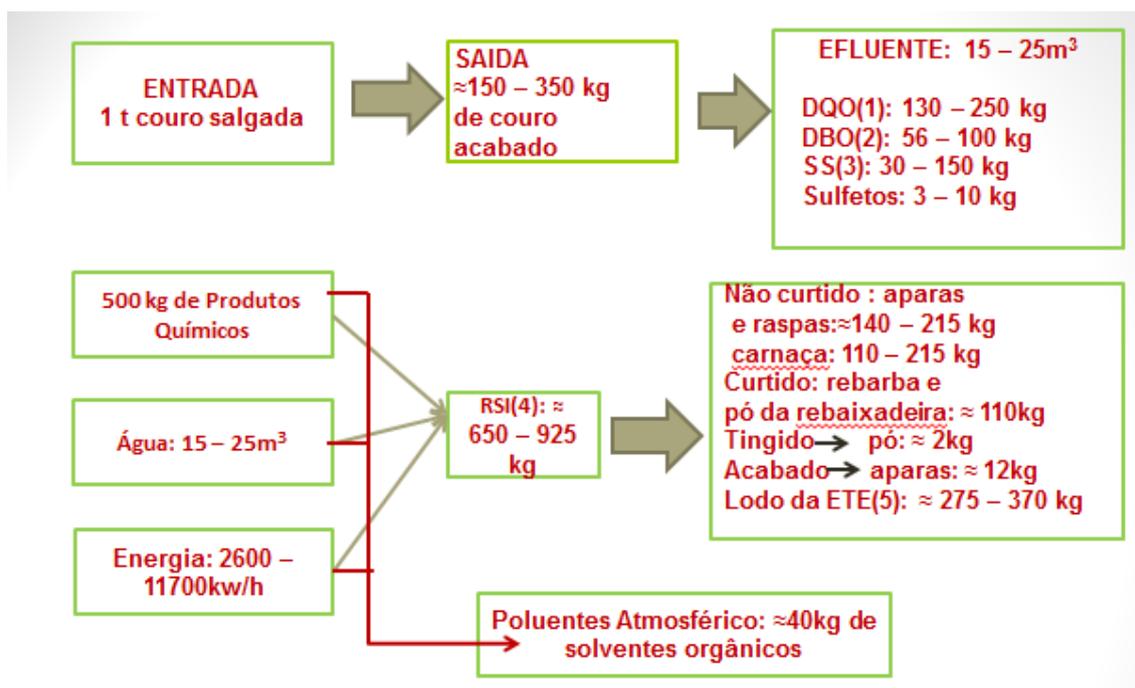
PROCESSOS	OBJETIVOS
Ribeira	Ocorre limpeza da pele e a preparação para o curtimento
Curtimento	Torna o couro inerte e imputrescível, utilizando o cromo, vegetais ou resinas sintéticas.
Acabamento	Tornar o couro com características mais elaboradas.
Acabamento Molhado	Visa complementar o curtimento anterior conferindo ao couro propriedades físicas e mecânicas desejáveis ao couro como: cor básica, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade.
Pré- Acabamento	Dar propriedades finas aos couros.
Acabamento Final	Visa conferir ao couro apresentação e aspectos definitivos.

FONTE: PACHECO, 2005; OGATA et al., 2010

De acordo com o Quadro 1, as maiores fontes de poluição são advindas do processo de acabamento final devido a utilização de sais de cromo para o curtimento da pele além de óleos, resinas, bicarbonato de sódio, ácido fórmico e pigmentos (NUNES, et al., 2012; PACHECO, 2005; OGATA et al, 2010).

A Figura 2 mostra o fluxograma do processo completo de obtenção do couro com características e aspectos definidos, perpassando desde a ribeira até o acabamento final, conforme ABREU (2006) e forçado por OGATA et. al., (2010), mostrando também, entrada de insumos e saída de contaminantes, resíduos de couro, de peles e efluentes.

Diante do exposto Nunes et al., (2010) estimam que apenas 25% da matéria inicial destina-se à etapa de processamento estando 75% transformados em resíduos gerados de diversas formas. Os resíduos, por sua vez, são classificados como sendo resíduos perigosos (Classe I) em virtude da presença do cromo oriundo da etapa de curtimento do couro.

Figura 2. Fluxograma do Processo de Curtimento e Acabamento do Couro

FONTE: Adaptado de ABREU, (2006) por FERRARI (2009))

2.4 ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE LODO NA INDÚSTRIA DE CURTUME

De acordo com Pacheco (2006) as indústrias do setor de curtume utiliza para o beneficiamento do couro um grande volume de água, o qual é destinado a diversos processos além desse montante de água, uma alta demanda de produtos químicos. Em função desses fatores, tem-se um significativo volume de despejo de águas residuárias com altos teores de proteínas solúveis e produtos químicos utilizados para sua produção.

O lodo produzido numa indústria de curtume é oriundo dos efluentes resultantes dos diversos processos de beneficiamento das peles. Estes, efluentes, são submetidos às Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) originando um lodo primário com alto teor de matéria orgânica, em função das próprias peles além de resíduos sólidos perigosos.

O processo de curtimento utiliza sulfato básico de cromo, com teor de 26% de óxido de cromo, sendo absorvido cerca de 60 a 80% pelo couro e os 20 a 40% restantes ficam no banho residual (GUIMARÃES, 2008). Ainda sim, Guimarães (2008) e Basegio et. al., (2009), afirmam que o beneficiamento das peles de couro é o processo que torna possível a estabilização da pele contra o calor úmido, a degradação enzimática e termomecânica.

Em virtude da grande importância da indústria do couro no Brasil, Abreu e Toffoli (2009) ressaltam que, aproximadamente, 90% da economia resultante da produção de couro se dar através do beneficiamento das peles por processos que utilizam o cromo. Já Basegio et al., (2009), estimam que cada pele gera uma média de 7,5 kg de resíduos de cromo totalizando, aproximadamente, 330.000 toneladas de resíduos de cromo por ano no Brasil.

É conveniente ressaltar que no processamento de 1000 kg de pele salgada é gerado cerca de 200 a 250 kg de couros acabados; que corresponde a 600 kg de resíduos sólidos demonstrando o forte poder poluidor (PACHECO, 2005). Nunes et al.,(2012) ressalta que, em função da demanda expressiva de resíduos sólidos nesse setor, é importante que haja investimentos em tecnologias que proponham tratamentos específicos, na busca de minimizar os impactos causados pelos resíduos sólidos.

De acordo com Nunes et al., (2012), para cada pele de couro processada é gerado, em torno 12 kg de lodo, sendo o lodo proveniente da etapa do caleiro e o lodo primário oriundo da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) os gerados em maior quantidade. Ainda sim, é conveniente ressaltar que, se uma pele “*in natura*” apresenta, em média, 50 kg, 20 peles somaram um total de 1000 kg de peles que resultaram, aproximadamente, em 250 kg de couro processado e geram 600 kg de resíduos. Logo, 20 peles correspondem à 1000 kg, que geram 2400 kg de lodo de curtume de acordo com Gamba (2012), Martines (2005) e Class e Maia (1994).

De modo geral, as características desses lodos variam em função de fatores como: tipo de pele a ser processada, tecnologia empregada no processo de beneficiamento e, por fim o tipo de sistema adotado pela indústria de curtume para tratar os efluentes gerados.

2.5 ATRIBUTOS DO LODO DE CURTUME

Em conformidade a ABNT – NBR 10004 (2004^a) frente à definição de resíduos sólidos, os resíduos sólidos de curtumes são classificados como Classe I - Perigosos, desse modo compromete o meio ambiente em virtude da presença de cromo. Portanto, é conveniente ressaltar que após todo o processo fabril do couro, além de resíduos líquidos são também lançados no meio ambiente retalho de couro, que leva um tempo considerável para ser degradados, fazendo com que o solo fique sem uso por várias

gerações (NUNES et al., 2012). Entretanto a presença de cromo, tanto nos resíduos sólidos gerados quanto nos efluentes, é prejudicial ao meio ambiente e a saúde de todos os seres vivos.

Monteiro Neto et al., (2010) propôs um estudo no dado curtume localizado na cidade de Franca, estado de São Paulo – Brasil, no qual avaliou a incidência de aberrações cromossômicas em linfócitos periféricos de trabalhadores expostos cronicamente a riscos químicos presentes no processamento do couro e nos resíduos produzidos. E de acordo com Monteiro Neto et al., (2010) foi possível constatar que a exposição recorrente da atividade laboral dos trabalhadores de curtumes a diversos produtos dentre eles tintas, corantes e ácidos além de dos resíduos gerados e, sobretudo, um fator potencial de risco o qual propicia o desenvolvimento de doenças associadas a danos genéticos.

A Tabela 3, mostra a caracterização físico-química do lodo de curtume frente a Tavares et al., (2013).

Tabela 3. Caracterização físico-química do lodo de curtume.

Parâmetros	Unidades	Valores
pH	-	8,6
Fósforo (P)	mg.kg ⁻¹	6,6
Nitrogênio (N)	mg.kg ⁻¹	20,4
Potássio (K)	mg.kg ⁻¹	2,2
Cálcio (Ca)	mg.kg ⁻¹	68
Magnésio (Mg)	mg.kg ⁻¹	4,8
Sódio (Na)	mg.kg ⁻¹	26
Enxofre (S)	mg.kg ⁻¹	9,7
Cromo (Cr)	mg.kg ⁻¹	19,82
Carbono Orgânico (CO)	mg.kg ⁻¹	305,6
Matéria Orgânica (MO)	mg.kg ⁻¹	526,9

FONTE: Tavares et al., 2013

De acordo com a Tabela 3, valores altos foram detectados por Tavares et al., (2013), para os parâmetros analisados principalmente para o metal cromo e ao parâmetro matéria orgânica. Entretanto, a proposta de Tavares (2013) é a utilização de um lodo de curtume para avaliar as propriedades químicas do solo.

Já na Tabela 4, Muniz et al., (2001), propuseram a caracterização física do lodo de curtume após aplicar o tratamento utilizando do processo de codisposição aeróbia.

Tabela 4. Caracterização física do Lodo de Curtume do CTCC Albano Franco - CG/PB em 2001.

Parâmetros	Unidades	Valores
pH	-	6,50
Umidade a 105°C	%	21,0
ST	%	79,0
STV a 550 ° C	%	39,7
STF a 550°C	%	60,3

FONTE: Muniz et al., 2001

De acordo com os parâmetros analisados por Muniz (2001), o lodo do Curtume Albano Franco é, de fato, caracterizado como um resíduo perigoso em virtude dos metais pesados utilizados no processamento das peles. Neste caso, essa classificação é confirmada em virtude do alto teor de sólidos totais decorrentes dos processos além da alta carga de matéria orgânica oriunda da própria constituição das peles.

Na Tabela 5 encontram-se os valores referentes à caracterização física do lodo de curtume do CTCC Albano Franco coletado em 2014 e submetido à tratamento de estabilização por solidificação (E/S).

Tabela 5. Caracterização Física do Lodo de Curtume do CTCC em 2014

Parâmetros	Unidades	Valores
pH	-	8,25
Umidade a 105°C	%	17,3
ST	%	82,6
STV a 550 ° C	%	19,2
STF a 550°C	%	81

FONTE: Dados da pesquisa, (2017)

Nas Tabelas 4 e 5 observou-se que, num período correspondente a pouco mais de uma década de caracterização do lodo do mesmo curtume, o pH sofreu modificações, passando de meio ácido para básico bem como a umidade que teve uma diminuição. Com relação aos demais parâmetros, verificou-se um aumento considerável apenas para

os Sólidos Totais, passando de 79% para 82,6%. e Sólidos Totais Fixos, passando de 39,7% para 81%. Ainda sim, a classificação frente aos parâmetros físico-químicos dos constituintes dos resíduos sólidos só será eficiente a partir das análises físico-químicas do lixiviado cujas concentrações obtidas serão comparadas com os limites máximos estabelecidos pela ABNT – NBR 10005, 2004^a e CONAMA, 2011.

2.6 TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE CURTUME

O processamento das peles até a etapa de fabricação de artefatos em couro tem acarretado, ao longo do tempo, um grande consumo de água e, conseqüentemente, tem gerado uma elevada quantidade de resíduos líquidos e sólidos com alta carga poluidora. De acordo com Santos (2010), esses resíduos são lançados no meio ambiente “*in natura*” tendo, portanto, a necessidade de submetê-lo a tratamento adequado antes de ser eliminado no meio ambiente ou reutilizado.

De acordo com Muniz (2000), o tratamento de resíduos sólidos consiste, sobretudo, na alteração de suas características, composição ou propriedades, tornando menos impactante a sua disposição final no solo ou sua destruição. Entretanto, para o tratamento desses resíduos utiliza-se de tecnologias apropriadas às quais se utilizam de processos físico, químico, biológico e térmico que, quando aplicadas aos resíduos possam minimizar a presença dos microrganismos e transformar as espécies químicas em espécies menos agressivas ao meio ambiente (BAIRD e CANN, 2011).

Os processos químicos de redução de toxicidade como a precipitação, a neutralização e a oxidação, dentre outros, são mais usados para resíduos líquidos minerais. Esses procedimentos reduzem a toxicidade dos resíduos, mas podem levar à produção de grandes quantidades de lodos nas estações de tratamento de efluentes, os quais por sua vez podem ser classificados como resíduo perigoso.

De acordo com Catherine et al., (2001) o tratamento aplicado aos resíduos contendo metais pesados, em virtude de sua natureza não ser degradável são limitados baseando-se, geralmente, em métodos de separação e concentração do metal para o seu reaproveitamento ou para a sua disposição segura em áreas adequadas.

De acordo com Ramos et al., (2009) a técnica de estabilização por solidificação (E/S) é uma das formas mais viável de tratamento e disposição dos resíduos sólidos

industriais. Neste processo utiliza-se dos princípios químicos reativos que, em conjunto com a água e outros componentes presentes nos resíduos, formam sólidos estáveis.

O processo de E/S além de solidificar, por meios químicos, o resíduo perigoso ainda promove a insolubilização, imobilização, encapsulamento, destruição ou interação com os contaminantes presentes no resíduo utilizado (RAMOS et al., 2009).

2.7 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S)

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), os metais pesados presentes no meio ambiente são responsáveis por inúmeras enfermidades que perpassam desde uma simples alergia até problemas respiratórios, cancerígenos e em algumas situações podem levar à morte.

Ressaltando a ideia da periculosidade dos metais pesados presentes nos resíduos sólidos industriais, o processo de estabilização por solidificação (E/S) vem sendo amplamente utilizado, de forma a promover a retenção dos contaminantes numa matriz cimentícia sólida restringindo, fisicamente, sua mobilidade e a sua transformação química em uma forma menos solúvel. De acordo com Stegemann e Buenfeld (2003), este processo vem sendo utilizado como sendo um pré tratamento aplicado aos resíduos perigosos os quais não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente em que foram gerados.

De acordo com Manahan (2013), o cimento Portland tem como função fornecer uma matriz sólida para promover o isolamento do resíduo além de ligá-lo quimicamente com a água reduzindo a solubilidade dos contaminantes presentes no resíduo. O autor ainda ressalta que como matriz de solidificação, o cimento Portland é o meio mais eficaz para tratar resíduos perigosos os quais contém íons metais que formam hidróxidos e carbonatos insolúveis no meio propiciado pelo cimento.

O processo de estabilização por solidificação (E/S) é uma das formas de realizar o tratamento de resíduos perigosos. No entanto, para realização deste processo um vasto conhecimento necessita ser antecipado acerca das respostas ambientais e estruturais em função da destinação recomendada de tais resíduos. De acordo com Brito e Soares (2009), essas respostas são obtidas pelo estudo das propriedades físicas e químicas do resíduo, bem como pela simulação e modelagem visando, desse modo, a extrapolação dos dados para longo prazo.

De acordo com United States Environmental Protection Agency (USEPA) 1999, o termo solidificação e estabilização são denominações genéricas, utilizadas para denominar uma ampla variedade de tecnologias que estão interligadas e que utilizam produtos químicos e/ou processos físicos para reduzir potencialmente os impactos negativos provenientes da disposição inadequada dos resíduos sólidos perigosos no meio ambiente.

De acordo com Shi e Spence (2005), a E/S é a melhor metodologia comprovada, uma vez que foi regularizada para 57 tipos de resíduos nos Estados Unidos. Para Voudrias e Karamalidis (2007), o uso do processo de E/S à base de cimento Portland para tratar resíduos perigosos impede a mobilidade das espécies inorgânicas.

Brito e Soares (2009), ainda afirmam que a E/S pode ser dividida em processos inorgânicos e orgânicos. No primeiro, utilizam-se como agentes ligantes o cimento Portland e material pozolônico. E no segundo, utilizam-se como agentes ligantes os polímeros naturais (como uréia e epóxido) e artificiais (como os polímeros termorrígidos e termoplásticos). Ainda sim, a USEPA (1988) propõe a combinação de processos inorgânicos e orgânicos.

Spence e Shi (2005), afirmam que no processo de E/S ocorrem reações químicas entre o resíduo perigoso e os aglomerantes ou ainda, a retenção de natureza física. No caso da retenção, esta ocorre de forma limitada levando em consideração: a diminuição da área de superfície exposta ao meio ambiente e o isolamento dos contaminantes presentes no resíduo (BRITO e SOARES, 2009) e (MALONE; JONES; LARSON, 1980).

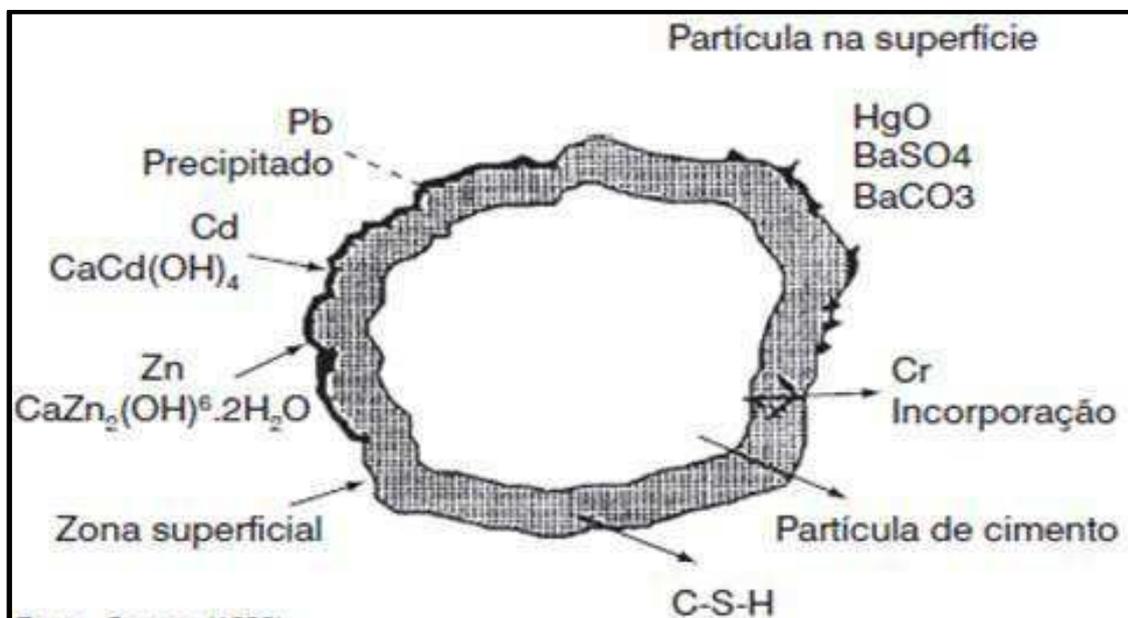
Brito e Soares (2009), afirmam que a na E/S a retenção dos contaminantes presentes no resíduo perigoso envolve mecanismos físicos, químicos ou a interação entre ambos. No processo de estabilização física ocorre a solidificação ou encapsulamento na qual muda a forma física sem, necessariamente, promover ligações químicas dos constituintes do resíduo. Já no processo de estabilização química, os estados químicos dos constituintes mudam para uma forma menos solúvel em água.

Diante do exposto, tem-se que a solidificação é uma das etapas de estabilização de resíduos perigosos. Brito e Soares (2009), mencionam trabalhos de Conner (1990) que tratam resíduos perigosos utilizando pozolanas, cinzas volantes e cimento de modo a favorecer a imobilização dos metais pesados convertendo-os a uma forma menos agressiva conforme mostra a Figura 3.

Na Figura 3 encontra-se descrito a E/S, de forma que nesse processo os contaminantes presentes no resíduo perigoso são tanto aprisionados no interior de uma matriz cimentícia quanto submetidos às reações químicas ou a processos físicos que possibilitem a retenção dos contaminantes (BRITO e SOARES, 2009).

Ainda de acordo com a Figura 3, após haver a reação de hidratação do cimento os metais pesados chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) são precipitados na superfície hidratada enquanto que o cromo trivalente (Cr^{3+}) tem a possibilidade de ser incorporado no interior do composto hidratado (BRITO e SOARES, 2009; CONNER, 1990).

Figura 3. Estabilização por solidificação de metais pesados: hidratação do cimento.



FONTE: CONNER, 1990

Para um melhor entendimento acerca do processo de E/S é conveniente ressaltar dois aspectos importantes: i) relacionado à imobilização dos contaminantes e ii) relacionado à integridade/durabilidade dos materiais. No primeiro, os contaminantes presentes no resíduo perigoso tanto podem ser aprisionados ou retidos na superfície da matriz quanto incorporados no interior da matriz. E o segundo, está relacionado ao critério integridade e durabilidade dos materiais estabilizados por solidificação (BRITO e SOARES, 2009) e (SPENCE e SHI, 2005).

De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) 1993, a estabilização é um estágio de pré-tratamento que transforma os constituintes perigosos dos resíduos através de reações químicas que fixam elementos ou

compostos tóxicos em polímeros impermeáveis ou em cristais estáveis, mantendo-se nas suas formas menos solúveis ou menos tóxicas. Nesse contexto, a USEPA (1999), define a estabilização como sendo uma técnica química a qual reduz a periculosidade de resíduos convertendo os contaminantes a formas menos solúveis.

O conceito de solidificação também tem sua definição contemplada pela Companhia Estadual de Tecnologias de Saneamento Básico e Controle de poluição das Águas (CETESB - 1993) e USEPA (1999). O primeiro, define solidificação como sendo um pré tratamento no qual gera uma massa sólida monolítica de resíduo tratado, melhorando tanto sua integridade estrutural quanto suas características físicas, tornando assim mais fácil o seu manuseio e transporte. O segundo define solidificação como sendo uma técnica de encapsulamento que envolve, necessariamente, reações químicas entre os contaminantes e os reagentes de solidificação mas pode ainda ser conseguida por processos mecânicos (OLIVEIRA, 2005).

Segundo Guimarães (2008), a E/S vem sendo utilizada para tratar resíduos perigosos, por ser empregada como uma opção de pré-tratamento ou tratamento propriamente dito, desses resíduos, que não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente em que foram gerados.

Brito (2007), define encapsulamento como sendo um processo no qual envolve completamente uma partícula e/ou um resíduo perigoso por um revestimento ou invólucro com a utilização de novas substâncias tais como aditivos ou aglomerantes.

2.7.1 Definição de Aglomerante

Os aglomerantes são produtos empregados na construção civil para fixar ou aglomerar materiais entre si sendo, portanto, um elemento ativo na composição das pastas, argamassas e concretos. De acordo com Brito (2007), aglomerante refere-se a um material ligante, geralmente pulverulento e, por essa propriedade quando misturados com água, formam uma pasta capaz de endurecer por simples secagem, ou então, o que é mais geral, em virtude de reações químicas.

Dentre os vários agentes aglomerantes inorgânicos utilizados no processo de E/S destaca-se o cimento Portland devido a sua disponibilidade. Quanto ao processo, o mesmo vem sendo amplamente utilizado em função do seu baixo custo, principalmente, quando comparado a processos de tratamento de grande consumo de energia. No

entanto, para que o processo de E/S ocorra a fim de desenvolver as propriedades desejadas da matriz sólida diversos fatores influenciam como, por exemplo, o período de dias e alguns tempos de cura (ar livre, na água ou câmara úmida).

Guimarães (2008), afirma que a cura é essencial quando se deseja obter um material de boa qualidade. A resistência potencial, bem como a durabilidade da amostra, somente será desenvolvida satisfatoriamente, se a cura for realizada adequadamente, e durante um período de tempo apropriado, de modo que se possam desenvolver as propriedades desejadas do concreto.

Sendo o cimento Portland um agente aglomerante de bastante aceitação no processo de E/S Brito (2007), ressalta que a lixiviação, a reação de troca iônica e a formação de compostos expansivos são fatores químicos que influenciam negativamente no desempenho do cimento Portland, tornando-o passível a perda de resistência e rigidez.

A lixiviação, portanto, ocorre quando a água entra em contato com o cimento, dissolvendo o hidróxido de cálcio. Algumas combinações como silicatos, aluminatos e ferroaluminatos hidratados, só são estáveis na presença de hidróxido de cálcio e em pH elevado (PINTO, 2005).

A liberação de metais pesados tem forte influência do pH, portanto, para elucidar as características do lixiviado é importante, sobretudo, avaliar o potencial de mobilidade dos metais pesados por processo de estabilização/solidificação. De acordo com Suzuki e Ono (2008), recentemente muitos estudos foram desenvolvidos em relação ao processo de lixiviação de resíduos sólidos por E/S com cimento Portland. Este por apresentar pH elevado é, portanto, eficaz para imobilizar metais pesados por precipitação como hidróxido de metal e adsorção sobre a superfície do hidrato de silicato de cálcio.

Montañés et al., (2014) afirmam a eficácia do processo de E/S quando propôs tratar resíduos de curtume antes de sua disposição em aterros sanitários. Entretanto, a eficácia do processo se deu mediante os efeitos da toxicidade, lixiviação e solubilização do metal pesado cromo quando comparado aos fatores: quantidade de água e tipo de cimento.

Outra possibilidade de tratamento de resíduos perigosos foi proposta por Swarnalatha et al., 2006. No entanto, eles corroboram com a ideia de utilizar o processo de E/S aplicado a lodo primário advindo de curtume após ser submetido à calcinação,

utilizaram como agentes aglomerantes cimento, gesso e cinzas volantes e, posteriormente propuseram a elaboração de tijolos cerâmicos possíveis de serem utilizados na construção civil, uma vez que apresentou uma resistência à compressão de 145 kg/cm^2 .

2.7.2 Cimento Portland

A história do cimento Portland está interligada ao concreto sendo a sua produção realizada em instalações industriais de grande porte. Essa produção é favorecida por processos de extração da matéria prima, britagem, moedura seguida de mistura, queima e moedura do clínquer (BAUER, 2005). Petrucci (1998) define cimento Portland como sendo um aglomerante hidráulico de "material pulverulento, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio. Esses compostos complexos, ao serem misturados com água, hidratam-se e produz o endurecimento da massa, que pode oferecer elevada resistência".

A diferenciação de aglomerante hidráulico para o cimento Portland é devido a sua característica de reagir na presença da água, pois ele sozinho não possui a capacidade de aglomerar com a areia e agregado graúdo para a composição da argamassa para concretos.

Em virtude de proporcionar uma melhor qualidade do concreto, o cimento é a principal matéria prima existente no mesmo. De acordo com Mehta e Monteiro (2008), atualmente o consumo mundial do concreto é na ordem de 11 bilhões de toneladas métricas ano. O uso intenso de concreto na construção civil faz com que o cimento ocupasse a terceira posição no ranque de matéria prima, perdendo para a água. Além de ser um dos ingredientes chave para concretos de cimento Portland, por ser uma das matérias prima mais utilizada no mundo, seu preço é regulado pelas demandas do mercado internacional.

O Cimento Portland Comum (CPC) é uma mistura heterogênea de quatro principais compostos com a seguinte percentagem de composição: (i) 50-70% de silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), (ii) 20 - 30% de silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), (iii) 5-12% de aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), e (iv) 5-12% de aluminoferrite de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$).

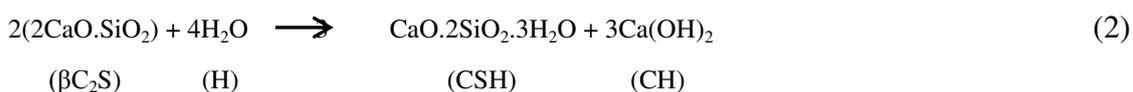
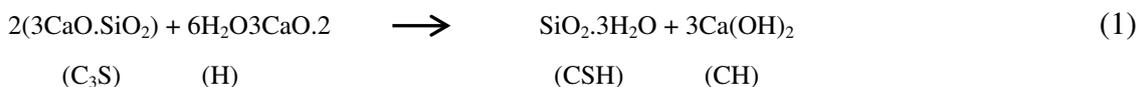
Na química do cimento os componentes constituintes são abreviados como: C_3S (alite) para silicato tricálcico; $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (belita) para bicálcico silicato; C_3A para aluminato tricálcico e C_4AF de cálcio aluminoferrite. Ainda nesse processo químico, os

componentes adicionais tais como gessos são por vezes, adicionadas (Ca - 2-5%) para retardar o tempo de presa inicial de cerca de 1-2 h para garantir um período de plasticidade.

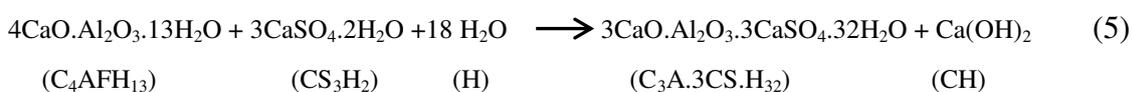
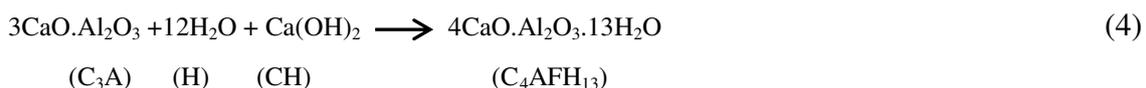
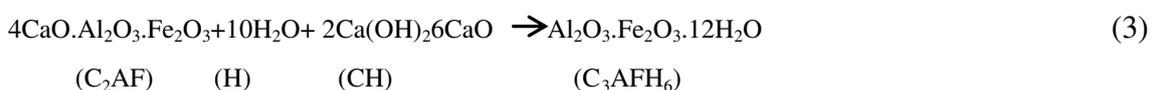
Spence e Shi (2005) e Lange et al., (1998) ressaltam que a hidratação da seca clínquer leva à formação essencialmente de: (i) 20-25% de Ca(OH)_2 (portlandita, CH), (ii) 60-70% de $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cálcio - silicato hidratado, C - S - H), e (iii) 5-15% de outras fases sólidas. O principal produto de hidratação C - S - H, tem uma composição variável e sua morfologia é intrinsecamente dependente da relação Ca/Si como também sua relação com a água.

A hidratação e o posterior ajuste da pasta de cimento é proporcionada pelo processo reacional de diversos compostos químicos. Estas reações são, portanto, exotérmicas e por apresentarem entalpias negativas de hidratação influenciam: (a) taxa de hidratação, (b) a microestrutura, (c) a morfologia do betão endurecido. Os mecanismos destas reações são bastante complexos e ainda não estão totalmente compreendidos (YOUSUF et al., 1995).

De acordo com Spence e Shi (2005) e Langelet al., (1998) as reações de hidratação do cimento estão possibilitadas pelos processos reacionais descritos a seguir:

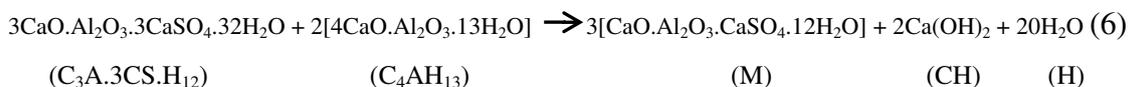


De acordo com Dias (2011), os aluminatos reagem rapidamente, de modo que se justifica a adição de um agente regulador como o sulfato de cálcio (CS_3H_2) para o controle do endurecimento do cimento, conforme as reações: 3, 4 e 5:



Após os aluminatos reagirem rapidamente, um excesso de portlandita (C₄AH₁₃)

reage com a etringita ($C_3A.3CS.H_{32}$) para formar o monossulfatoaluminato de cálcio ou monossulfatos (M), de acordo com a reação 6:



Por fim, o processo de E/S em matriz cimentícia caracteriza-se por reações entre os agentes de solidificação para formar um sólido estável capaz de desenvolver resistência mecânica. No entanto, nesse processo a maior parte dos contaminantes presentes no resíduo é retida por via física na matriz rígida formada pelo cimento (MANAHAN, 2013).

2.8 REUTILIZAÇÃO DE LODO DE CURTUME

Tendo em vista o progressivo aumento das atividades industriais e, por conseguinte, aumento na produção de resíduos industriais líquidos, sólidos e gasosos, a indústria de curtume tem contribuído substancialmente para impactar o meio ambiente. Todavia, o lodo de curtume é resultado do beneficiamento das peles de couro e encontra-se classificado como sendo Classe I, sendo por tanto, considerado um grave problema de gerenciamento ambiental, uma vez que o mesmo é lançado no meio ambiente sem nenhum tratamento.

De acordo com Brito et al., (1999) os resíduos sólidos oriundos da atividade coureira podem ser classificados em: (i) resíduos não curtidos (aparas caleadas, não caleadas e carnaças) (ii) resíduos curtidos (aparas curtidas ao cromo, farelo da rebaixadeira, pó da lixadeira e aparas do couro acabado) e (iii) lodo da Estação de Tratamento de Efluentes – ETE).

Lucas e Benatti (2008) afirmam que muitos estudos com intuito do reaproveitamento de resíduos sólidos industriais e atenuação dos impactos ambientais foram desenvolvidos. Estes estudos buscaram demonstrar a importância e a necessidade da aplicação bem como sua incorporação nos mais diversos setores da construção civil; atividade esta que consome um alto volume de recursos naturais na confecção de seus produtos.

Diante dos estudos propostos para o reaproveitamento de resíduos sólidos industriais Lucas e Benatti (2008), propuseram que o tratamento de E/S aplicado aos

resíduos industriais é uma proposta eficiente quando se tem o objetivo de incorporar esses resíduos em artefatos utilizados na construção civil, principalmente os artefatos cerâmicos como é o caso da produção de tijolos.

Rezende et. al., (2006), propôs outra alternativa para a reutilização de resíduos sólidos industriais tratados por E/S, neste caso, proveniente da industrialização do caulim. Uma vez que a produção dessa matéria prima gera uma enorme quantidade de resíduo, de modo que a possibilidade de incorporar à blocos cimentícios de alvenaria de vedação está sendo amplamente utilizada em virtude de ser viável tecnicamente e economicamente. No entanto, a incorporação desse resíduo à artefatos cimentícios só se torna possível mediante a classificação do resíduo como não perigoso e não inerte, ou seja, Classe II A.

Em se tratando do lodo de curtume, a sua reutilização demanda a necessidade de estudos que avaliem os processos de E/S, de modo a assegurar a avaliação eficiente em termos dos contaminantes retidos no interior da matriz cimentícia e, a partir daí submetê-los à produção de artefatos na construção civil (REZENDE et al., 2006).

Peron (2008) propõe a reutilização de lodo de curtume após encapsulamento do cromo em matrizes cimentícias advindas dos processos de estabilização por solidificação, visando à resistência à compressão e os limites de lixiviação e solubilização. Nessa possibilidade de reaproveitamento do lodo de curtume Martins (2004) vê satisfatória a fabricação de artefatos cimentícios utilizados na construção civil.

De acordo com Peron (2008) o encapsulamento do cromo na matriz cimentícia foi comprovada mediante ensaios de lixiviação e solubilização cujos valores foram inferiores aos estabelecidos. Ele ainda sim, enfatiza que a adição de percentuais diversos de lodo, introduzido na mistura utilizando cimento, origina um concreto com baixa resistência, mas que podem ser utilizado na construção civil em artefatos não estruturais.

Kunzler et al., (2010) após analisar os valores dos ensaios de resistência à compressão obtiveram os seguintes resultados: para porcentagem de resíduo sólido industrial de 20% a 40% os valores de resistência à compressão foram, respectivamente, 25,6 MPa e 17,57 MPa, o que resultou num produto final com baixa resistência mecânica, quando compara à norma, ao incorporar uma maior porcentagem de resíduo.

2.9 MODELAGEM CINÉTICA E REAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM

A eficiência do tratamento de resíduos perigosos por processos de E/S pode ser verificada mediante o estudo do decaimento cinético visando, sobre tudo, a determinação da constante de decaimento do contaminante (ANDRADE, et al., 2014).

Os modelos cinéticos podem ser aplicados para investigar o potencial de adsorção durante o processo químico. O processo químico, por sua vez, é o resultado da existência de um excesso de energia na superfície do adsorvente devido ao desbalanceamento das forças que atuam em suas moléculas ou átomos. As forças entre soluto e adsorvente responsáveis por este fenômeno superficial podem ser forças físicas tais como ligações de hidrogênio, forças de interação eletrostáticas e forças de Van der Waals ou forças químicas, as quais se originam do compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida (LEVENSPIEL, 2000).

De acordo com Weber (1972), o processo de adsorção refere-se ao acúmulo de concentração de substâncias em uma superfície ou na interface das substâncias. O material concentrado ou adsorvido é então chamado de adsorbato e a fase adsorvedora é chamada de adsorvente. O referido autor ainda define o termo adsorção como sendo um processo no qual as moléculas ou átomos de uma fase interpenetram quase que, uniformemente, entre aquelas da outra fase para formar uma "solução" com a segunda fase.

Segundo Memon et al., (2008), a cinética é um parâmetro que ajuda a determinar a eficiência do processo de adsorção inerente ao mecanismo ocorrido no processo de E/S. Desse modo, a adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas: (i) transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido; (ii) movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos; (iii) difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido; (iv) adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

Para reforçar a ideia da eficiência dos processos de E/S como tratamento aplicado aos resíduos perigosos Suzuki e Ono (2008), realizaram um modelo cinético de primeira ordem visando o tratamento de cinzas contaminadas com metais pesados por meio do processo de estabilização por solidificação. Este modelo teve como objetivo principal a obtenção da constante de decaimento cinético dos contaminantes.

Contudo, nos processos de lixiviação de resíduos sólidos estabilizados a taxa de

dissolução dos contaminantes está relacionada à reação de Primeira Ordem. Neste caso, é importante ressaltar que a concentração, tanto do agente quelante quanto do cimento, é controlado cineticamente pelo processo de dissolução. Tem-se, portanto, que a taxa de dissolução é proporcional à quantidade de contaminante.

Suzuki e Ono (2008) ressaltam que o estudo cinético utilizando uma reação de primeira ordem é eficiente por ser o cimento o aglomerante controlado cineticamente por dissolução. Suzuki e One (2008) encontraram uma taxa de dissolução proporcional à quantidade de contaminantes presentes nas cinzas, conforme a equação a seguir:

$$\frac{dQ}{dt} = -kQ \quad (7)$$

Em que:

Q: Quantidade contaminante solúvel nas cinzas , mg.g⁻¹;

K: Constante de velocidade (s⁻¹).

Desse modo, utilizando-se da equação de primeira ordem os autores encontraram valores de k (h⁻¹) igual a 1,73 x 10⁻³ para o contaminante chumbo; 5,839x10⁻⁴ para o contaminante cobre e 9,756x10⁻⁴ para o contaminante zinco quando realizou extração com água destilada.

Segundo Suzuki e Ono (2008), os resíduos E/S obtidos continha altos índices de metais pesados quando comparado aos resíduos estabilizados tais como resíduo B (resíduo incinerado) e C (resíduo de leite fluidizado), ambos com tempo de cura de 1 ano. Além dos metais pesados foram encontrado no resíduo inicial concentrações de metais alcalinos terrosos.

Na Tabela 6 encontram-se os valores da composição elementar dos resíduos perigosos tratados por estabilização por solidificação.

Tabela 6. Composição dos Elementos da Amostra de Resíduos Perigosos E/S.

Elementos	Unidade	Resíduos E/S		
		A	B	C
Na	g.kg ⁻¹	67	14	13
K	g.kg ⁻¹	63	26	9.1
Al	g.kg ⁻¹	2.1	26	37
Mg	g.kg ⁻¹	1.1	4.6	6.4
Fe	g.kg ⁻¹	3.4	7.4	15
Zn	g.kg ⁻¹	11	3.4	2.2
Mn	mg.kg ⁻¹	260	390	710
Pb	mg.kg ⁻¹	4200	600	700

				continuação
Cu	mg.kg ⁻¹	3000	240	1400
Cd	mg.kg ⁻¹	48	30	10
Cr	mg.kg ⁻¹	17	250	98
Umidade	%	0,8	11	5.4

LEGENDA: A: Forno de Fusão de Cinza A;B: forno de Fusão de Cinza B;C: Planta de Fusão para Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos

FONTE: Adaptada de Suzuki & Ono, (2008)

Entende-se que os parâmetros cinéticos são de extrema importância para viabilizar o tratamento de resíduos líquidos e sólidos após serem estabilizados. Nesse sentido surge uma nova equação, a qual foi adaptada da equação de van't Hoff-Arrhenius e cujos valores resultou em uma relação matemática capaz de obter o coeficiente da taxa de biotransformação cujos valores foram corrigidos para 20°C, conforme segue a Equação 8:

$$K_t = K_{20}\theta^{(t-20)} \quad (8)$$

Em que:

K_t : Coeficiente da taxa de biotransformação, l/mg.h;

K_{20} : Coeficiente da taxa de biotransformação a 20 °C, l/mg.h;

θ : Coeficiente de correção da temperatura.

2.9.1 Modelo da Constante de Velocidade

Presume-se que no processo de E/S, a velocidade de lixiviação dos resíduos efetiva-se por reação de primeira ordem. Tendo em vista, que esse modelo é o que melhor explica o desempenho do processo de difusão de massa para o parâmetro cinético de velocidade (SUZUKI e ONO, 2008).

De acordo com Atkins (1940), a lei da velocidade oferece condições de classificação de reações de acordo com a sua cinética logo, esta lei exibe a velocidade da reação em determinado instante.

Para modelos de reação de primeira aplica-se a lei de velocidade integrada, a qual expressa a concentração de uma espécie em função do tempo. Nesse sentido, a empregabilidade desta lei se dar por dois importantes motivos: i) prever a concentração de uma espécie em qualquer momento após a reação ter iniciada e ii) encontrar a constante de velocidade e a ordem da reação (ATKINS, 1940).

Para Atkins (1940) a obtenção da expressão que representa a equação da

velocidade é obtida conforme as Equações 9 e 10:

$$V_1 = \frac{dM}{dt} \quad (9)$$

$$V_2 = -K[M]^1. \quad (10)$$

Neste caso, a concentração do contaminante retida no interior da matriz cimentícia é obtida aplicando inicialmente, a derivada e, em seguida a integral aos constituintes da derivada conforme a Equação 11:

$$\ln. \frac{[M]}{[M]_0} = -kt \quad (11)$$

Em que:

M: Massa do Contaminante Retida, (mg.kg⁻¹);

Mo: Massa do Contaminante no RSI Bruto, (mg.kg⁻¹);

k: Constante de Decaimento, (dia⁻¹);

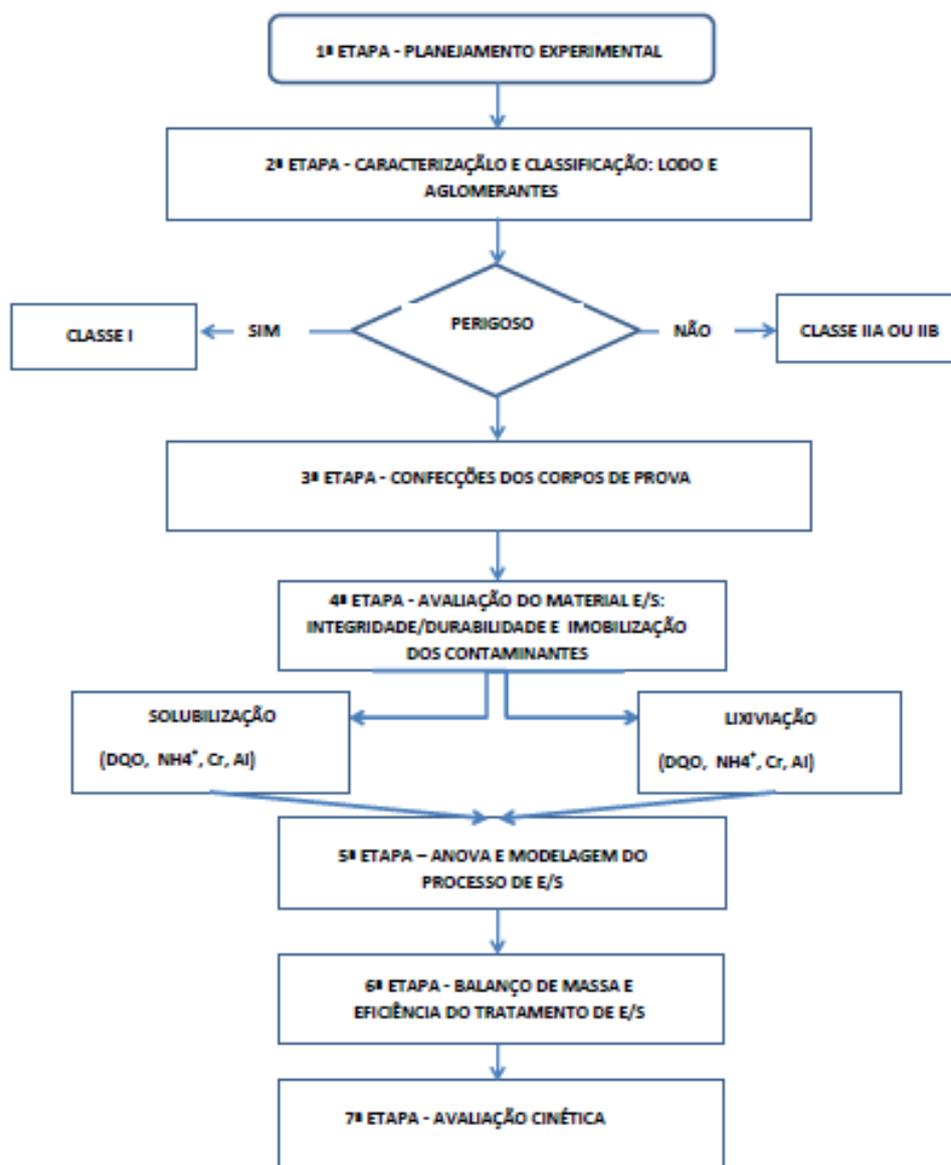
t: Tempo, em (dia).

De acordo com Atkins (1940), o coeficiente k é característico da reação em estudo, é, portanto, denominado de constante de velocidade. Verifica-se, portanto, que para o processo de E/S o k refere-se a constante de velocidade de uma reação de primeira ordem. Porém, é conveniente ressaltar que se utiliza desta constante por ser a velocidade proporcional à concentração dos reagentes uma vez que, a concentração do montante acumulado encontra-se elevada ao expoente⁻¹.

3 METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), Campus I da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), situada na cidade de Campina Grande - PB/Brasil. A Figura 4 representa o fluxograma da pesquisa.

Figura 4. Fluxograma de etapas metodológicas da pesquisa.



FONTE: Elaborada pela autora (2017)

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental foi realizado com a finalidade tanto de avaliar a melhor relação entre os fatores tempo e porcentagem de lodo quanto o de otimizar o processo de estabilização por solidificação.

O trabalho foi realizado a partir do planejamento fatorial $F_1 \times F_2$ com duas repetições, onde F_1 representa o fator tempo de cura e o F_2 representa o fator porcentagem lodo. Em ambos os fatores, F_1 e F_2 , existem três níveis os quais são, respectivamente 7 dias, 28 dias e 90 dias e 5%, 15% e 25%. Cada nível foi, portanto, codificado com os valores 1, 2 e 3.

O objetivo de utilizar o fatorial 3x3 com 2 repetições foi verificar se os fatores são significativos, ou seja, se os mesmos apresentam interação entre si e, por fim realizar a modelagem e encontrar o ponto ótimo da resposta estudada. Na Tabela 7 encontra-se a matriz de planejamento do fatorial adotado.

Tabela 7. Matriz de Planejamento Fatorial 3x3 e 2 repetições.

Experimentos	Repetição	Nível do Fator 1 (Cod)	Nível do Fator 2 (Cod)	% de Lodo (Real)	Tempo de Cura (d) (Real)	Variável Resposta (VR)
1	Rep.1	1	1	5%	7	y_1
2	Rep. 1	1	2	5%	28	y_2
3	Rep. 1	1	3	5%	90	y_3
4	Rep.1	2	1	15%	7	y_4
5	Rep.1	2	2	15%	28	y_5
6	Rep.1	2	3	15%	90	y_6
7	Rep.1	3	1	25%	7	y_7
8	Rep.1	3	2	25%	28	y_8
9	Rep.1	3	3	25%	90	y_9
10	Rep. 2	1	1	5%	7	y_{10}
11	Rep. 2	1	2	5%	28	y_{11}
12	Rep. 2	1	3	5%	90	y_{12}
13	Rep. 2	2	1	15%	7	y_{13}
14	Rep. 2	2	2	15%	28	y_{14}
15	Rep. 2	2	3	15%	90	y_{15}
16	Rep. 2	3	1	25%	7	y_{16}
17	Rep. 2	3	2	25%	28	y_{17}
18	Rep. 2	3	3	25%	90	y_{18}

FONTE: MYERS e MONTGOMERY (1995); MONTGOMERY e RUNGER(2009) e MINITAB 17 (2014)

O número total de ensaios do planejamento fatorial 3x3 com duas repetições foi calculado usando a Equação 12:

$$n = F_1 \times F_2 \times 2 \text{ rep} \quad (12)$$

Em que:

n : Número de ensaios,

F_1 : Porcentagem de lodo;

F_2 : Tempo de cura;

rep: Repetições.

As variáveis respostas as quais satisfizeram o planejamento foram: Resistência à compressão (RC), capacidade de absorção de água (CAA), umidificação/secagem (U/S), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal (NH_4^+) e concentração dos metais alumínio e cromo total.

3.2 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO E DOS AGLOMERANTES

A segunda etapa foi realizada mediante a caracterização e classificação do lodo de curtume e dos aglomerantes, dentre eles: Cimento Portland Comum (CPC) e areia.

3.2.1 Caracterização do Lodo de Curtume

A caracterização do lodo de curtume do Centro de Tecnologia do Couro e Calçado Albano Franco, da cidade de Campina Grande, estado da Paraíba, foi realizada mediante as análises físicas de: (i) Determinação dos Sólidos Totais (ST), ii) Sólidos Totais Voláteis (STV), iii) Sólidos Totais Fixos (STF), iv) Umidade ($\% \text{H}_2\text{O}$), e v) pH as quais seguiram recomendações da APHA(2005).

3.2.2 Classificação do Lodo de Curtume

A classificação do lodo de curtume foi realizada mediante ensaios físico-químicos aplicados aos extratos lixiviado e solubilizado. Os parâmetros nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+), demanda química de oxigênio (DQO), metal alumínio (Al), metal cromo e pH seguiram recomendações da APHA, 2005 e posteriormente, as recomendações da ABNT – NBR: 10.004/2004a e ABNT – NBR 10.006/2004b, conforme ANEXO 1 da Norma da ABNT.

3.2.3 Classificação do Cimento Portland e da Areia

Os cimentos Portland normalizados são designados pelas siglas e pelas classes de suas resistências. As siglas, no entanto, correspondem ao prefixo CP ao qual é acrescentado o algarismo romano I ou II e, as classes de resistência são designadas pelos números 25, 32 e 40 em conformidade com os valores mínimos estipulados pelos fabricantes após 28 dias de tempo de cura (SOUZA, 2015 e ABCP, 2002). Nesse sentido, o conhecimento da composição do cimento e suas adições permite diferenciá-lo entre os seus vários tipos, que sempre tem como componente principal o clínquer, formado de calcário e argila, e o gesso como aditivo.

Na presente pesquisa utilizou-se dos constituintes Cimento Portland e areia fina conforme a Figura 5. O cimento Portland comum foi da marca CIMPOR, adquirido no centro comercial de Campina Grande, estado da Paraíba cuja especificação é CII – E32, o qual apresenta resistência à compressão de 32 MPa garantidos após 28 dias de tempo de cura. Já a areia fina foi também adquirida no centro comercial, da cidade de Campina Grande, cuja análise granulométrica, por peneiramento, foi realizada no laboratório da Associação Técnico Científica Ernesto Luiz de Oliveira Junior (ATECEL) e que, de acordo com a ABNT NBR 7211/2009, classificou a areia como sendo agregado miúdo, tendo em vista que sua granulometria está numa faixa de 0,075 mm a 4,8 mm de diâmetro.

Figura 5. Constituintes utilizados na confecção das matrizes cimentíceas.



(A)



(B)

LEGENDA: A) CP; B) AREIA

FONTE: LABGER, 2017

3.3. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.3.1 Cálculos das Massas dos Corpos de Prova

Inicialmente, foram realizados os cálculos dos aglomerantes levando em consideração porcentagem de lodo de curtume e tempo de cura. As porcentagens de lodo utilizadas foram 5%, 15% e 25% para os tempos de cura de 7, 28 e 90 dias, seguindo as etapas propostas pela ABNT (1996) - NBR 7215 e utilizando o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S (BRITO, 2007) conforme a Tabela 8.

Tabela 8. Composição da Matriz Cimentícia dos Corpos de Prova.

% RSI	CPC	AGLOMERANTES (g)			CORPOS DE PROVA (g)
		AREIA	RSI	A/C	
5%	90	355,5	4,5	0,55	450
15%	90	346,5	13,5	0,55	450
25%	90	337,5	22,5	0,55	450

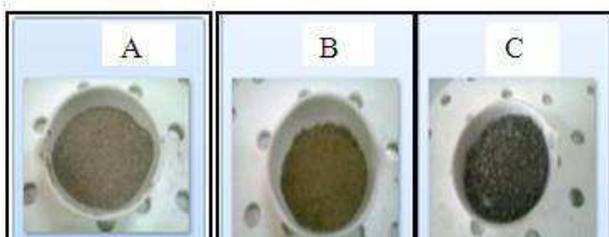
FONTE: Dados da pesquisa, 2017

É importante ressaltar que, a memória dos cálculos os quais possibilitou a obtenção da composição das matrizes cimentícias encontra-se descrita no Apêndice 1.

3.3.2 Preparação do Corpos de Prova

Os aglomerantes foram pesados, em uma balança analítica com precisão de 0,01g individualmente, conforme a Figura 6.

Figura 6. Material utilizado para confecção dos corpos de prova.



LEGENDA: A) CPC; B) AREIA; C) LODO

FONTE: LABGER, 2017

Os corpos de prova das matrizes cimentíceas apresentaram formato cilíndrico com diâmetro igual a 5 cm e altura a 10 cm e volume igual a 196.36 cm³, seguindo recomendações da ABNT 7215/1996, conforme a Tabela 9.

Tabela 9. Aspectos Operacionais dos Corpos de Prova

Aspectos Operacionais	Parâmetros
Tempo de preparação das amostras	7, 28 e 90 dias
Formato dos moldes	5 cm de diâmetro e 10 cm de altura
Tempo de moldagem	24 horas
Umidade relativa do laboratório	50 a 100%
Temperatura do laboratório	24 ± 4 °C

FONTE: BRITO (2007)

Após a pesagem individual dos constituintes (Figura 7A), os mesmos foram homogeneizados em presença de água de modo a favorecer a reação química do cimento e obter, sobretudo, uma massa homogênea (Figura 7B).

Em seguida, a massa homogênea das matrizes cimentíceas foi colocada no interior dos moldes cilíndricos dos corpos de prova, de forma bem compactada para evitar a formação de vazios no interior dos moldes e, sob os cilindros foram colocadas placas de vidros retangulares de 70 mm por 100 mm de aresta e de no mínimo 5 mm de espessura para evitar a perda de água por evaporação (Figura 7C).

Por fim, após o período de 24 horas, os corpos de prova foram desmoldados (Figura 7D).

Figura 7. Etapas da preparação dos corpos de prova das matrizes cimentíceas.

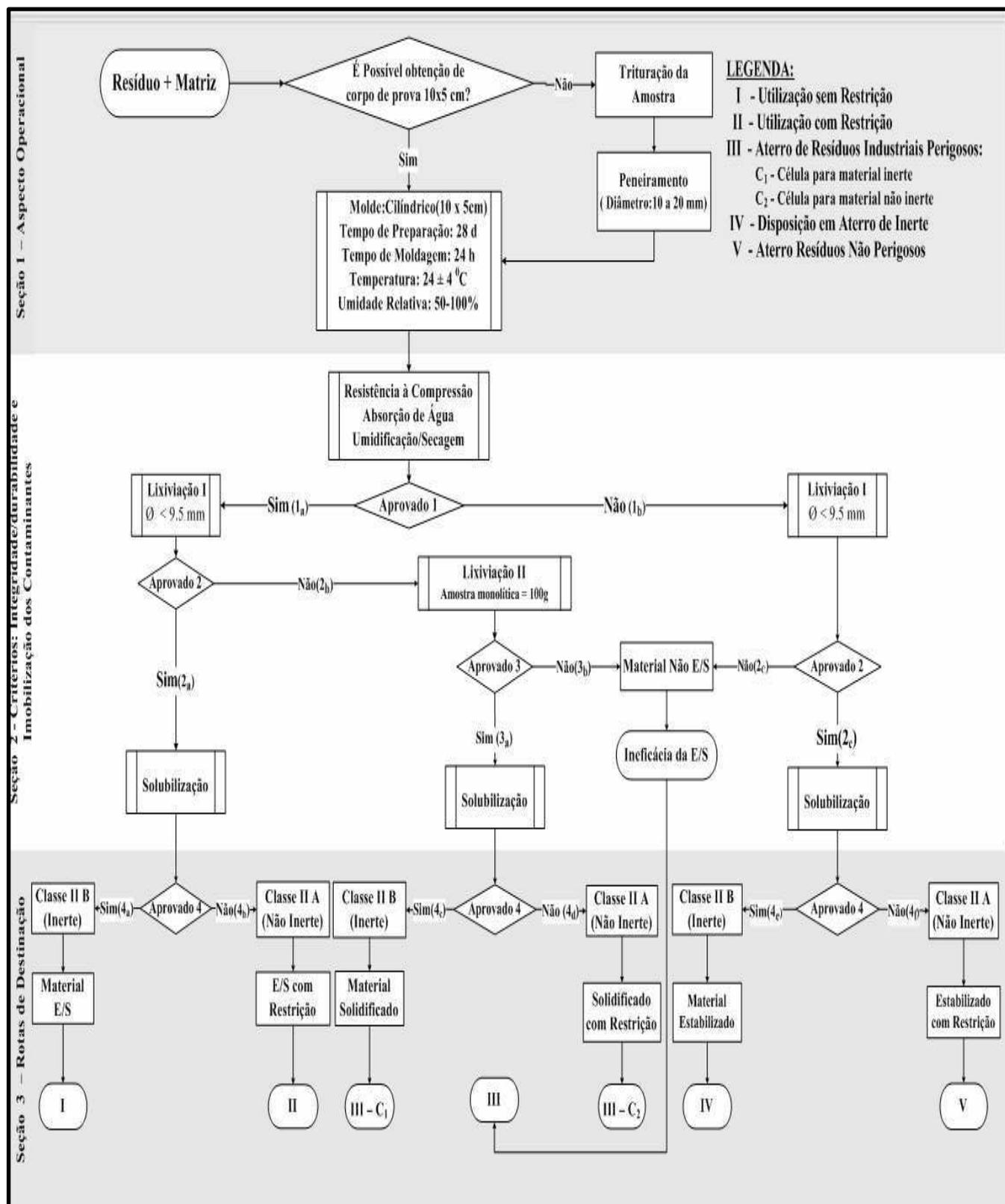


FONTE: Elaborada pela própria autora (2017)

O tempo de preparação da amostra está relacionado com o tempo compreendido entre a adição dos aglomerantes (Cimento Portland Comum, areia, lodo e água) e a realização dos ensaios.

Após a confecção dos corpos de provas das matrizes cimentíceas os mesmos foram submetidos às análises físicas e químicas de acordo com a ABNT - NBR 10005/2004, ABNT - NBR 10.006/2004 e Protocolo de Avaliação de Material Estabilizado proposto por Brito (2007), conforme a Figura 8.

Figura 8. Fluxograma de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação de Resíduos



FONTE: Brito (2007)

3.4 AVALIAÇÃO DO MATERIAL E/S: INTEGRIDADE/DURABILIDADE E IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES

Para a avaliação do material E/S foram levadas em considerações as descrições utilizadas para os corpos de prova constituídos de cimento Portland, areia e lodo de curtume e, posteriormente, foram realizadas as análises que avaliam os critérios de integridade/durabilidade do material e imobilização dos contaminantes.

Nesta etapa de avaliação, os corpos de prova foram utilizados na forma monolítica, ou seja, inteiros, sem quebras ou rupturas, em conformidade com a ABNT - NBR 7215 (1996), possibilitando dessa forma tanto analisar os parâmetros ambientais do material E/S quanto avaliar a confiabilidade do material E/S utilizando-se do Protocolo de Avaliação de Materiais E/S proposto por Brito (2007), conforme a Figura 8.

3.4.1 Integridade e Durabilidade do Material E/S

De acordo com Brito 2007, o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S proposto tem sido uma ferramenta viável tanto para avaliar a integridade/durabilidade quanto à imobilização dos contaminantes, além de mostrar as rotas de disposição dos resíduos tratados por E/S.

Segundo a ABNT - NBR 7215/1996, os critérios de integridade e durabilidade incluem: i) Resistência à Compressão (RC), ii) Umidificação e Secagem (U/S) e iii) Capacidade de Absorção de Água (CAA). A imobilização dos contaminantes os critérios incluem: i) Lixiviação e ii) Solubilização.

i) Resistência à Compressão (RC)

A análise de resistência à compressão foi realizada conforme ABNT (1996) - NBR 7215. O ensaio de RC é usado para verificar a capacidade do material E/S em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica, antes e após o material ser imersão em água.

No ensaio de RC os corpos de prova utilizados, conforme a Tabela 9 foram postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa denominada de Dinamômetro,

ficando os corpos de prova centrados em relação ao eixo de carregamento, de acordo com a Figura 9.

Figura 9. Dinamômetro: Resistência à Compressão



FONTE: LABGER, 2017

O parâmetro RC foi calculado mediante a Equação 13, em kgf.cm^{-2} , levando em consideração a carga aplicada e a área da seção do corpo de prova. No entanto, o procedimento metodológico para a realização do ensaio de resistência à compressão encontra-se no Anexo 1.

$$\text{RC (kgf.cm}^{-2}\text{)} = \left[\frac{F}{A} \right] \quad (13)$$

Em que:

RC: Resistência à Compressão, (MPa);

F: Carga aplicada, (kgf, cm^2);

A: Área do corpo de prova, (m^2).

ii) Umidificação/Secagem (U/S)

O ensaio de umidificação/secagem (U/S) consiste em simular e avaliar o material estabilizado por solidificação em relação à sua capacidade em resistir às

variações de mudanças de estado visando, sobretudo, avaliar a durabilidade a longo prazo e a perda de massa após sucessivos períodos de umidificação/secagem. O ensaio foi realizado de acordo com o procedimento recomendado pelo Wastewater Technology Center - (WTC, 1991).

O método consiste em amostras íntegras de 35 gramas retiradas dos corpos de prova às quais foram submetidas a seis ciclos da seguinte forma: umidificação com água deionizada, na proporção 2:1 em relação a massa da amostra natural; secagem em estufa a temperatura de 80°C por 24 horas para evaporação total da água; resfriamento em dessecador e, posteriormente pesagem.

A perda de peso da amostra após os 6 ciclos foi calculada utilizando-se da Equação 14. A descrição metodológica do ensaio encontra-se descrita no Anexo 1.

$$U/S(\%) = \frac{Pa.nat - P.a.ciclosi}{P.a.nat} \cdot 100 \quad (14)$$

Em que:

Pa. nat.: Peso da amostra natural, (g);

Pa. ciclosi: Peso da amostra no ciclo (g).

iii) Capacidade de Absorção de Água (CAA)

O ensaio de capacidade de absorção de água (CAA) foi realizado conforme ABNT NBR 9778/1987. Esta norma é utilizada para argamassa e concreto endurecido quando se deseja determinar: capacidade de absorção de água, índice de vazios e massa específica, que avalia a porosidade do material endurecido ou E/S. O ensaio recomenda trabalhar com corpos de provas condicionados em estufa a 103°C e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1.

Após a pesagem das amostras, as mesmas devem ser enviadas para estufa a 103°C por 24, 48 e 72 horas. Posteriormente, as amostras foram imersas em água por um período de 5 horas cuja temperatura variou de 60°C a 100°C, com intuito de obter a massa saturada conforme a Equação 15. O resultado, portanto, é expresso em % conhecendo-se a massa do corpo de prova após saturação em água e a massa do corpo de prova seca em estufa.

$$CAA (\%) = \frac{MSat.f - MS}{MS} \cdot 100 \quad (15)$$

Em que:

MSat.f: Massa do corpo de prova após saturação em água e fervura, (g);

MS: Massa do corpo de prova seco em estufa a 105°C.

3.4.2 Imobilização dos Contaminantes

As análises relacionadas à imobilização dos contaminantes do material E/S foram realizadas mediante os ensaios de i) lixiviação e ii) solubilização.

ii) Ensaio de Lixiviação

O extrato lixiviado foi utilizado para avaliar a imobilização dos contaminantes. Neste caso, os dados foram comparados com os requisitos exigíveis e fixados pela ABNT - NBR 10.005/2004 visando diferenciar os resíduos classificados pela ABNT - NBR 10.004/2004 como Classe I - Perigosos e Classe II – Não Perigosos.

Para a realização do ensaio de lixiviação foi utilizada uma amostra representativa de 100 g da base seca do lodo de curtume e colocada em frasco de 2000 ml contendo solução lixivante à base de ácido acético e água destilada, deionizada e isenta de matéria orgânica. Em seguida, a solução foi submetida à agitação em equipamento rotatório com 30 rotações por minuto (RPM) conforme a Figura 10. Nesta solução tem-se uma relação líquido-sólido (L/S) igual à 20:1 e tempo de contato com o meio lixivante igual a 18 ± 2 horas.

Após o tempo de contato do meio lixivante, o mesmo foi filtrado com uma membrana filtrante com porosidade de 0,45 μm , para obter o extrato lixiviado, no qual foi possível determinar o pH, e as concentrações dos parâmetros DQO (demanda química de oxigênio), nitrogênio amoniacal, alumínio e cromo. No Anexo 1, encontra-se os procedimentos dos ensaios de DQO, N-NH_4^+ .

Com relação aos metais, as amostras do extrato lixiviado foram encaminhadas para a Funmineral e submetidas à análises em um espectrofotômetro de absorção atômica, da marca Shimadzu Modelo AA – 6800.

Os resultados obtidos das concentrações dos metais após análises foram comparados com os estabelecidos pela ABNT NBR 10004 (2004e) pela Norma Técnica – 202 R.10/1986 – Norma técnica FEEMA e padrões de lançamento de efluentes líquidos. No Apêndice 1 encontra-se o procedimento do ensaio.

Figura 10. Vista frontal do Aparelho Rotatório para Lixiviação



Fonte: LABGER, 2017

ii) Ensaio de Solubilização

O teste de solubilização adotado foi o descrito pela norma ABNT NBR: 10.006/2004. De acordo com esse teste, a amostra é misturada com água destilada em um recipiente adequado, mantendo sempre a proporção de 1:4 em relação à amostra e a água destilada, e agitada em baixa velocidade por 5 minutos.

O recipiente foi coberto com filme de PVC, permanecendo em repouso por sete dias na temperatura de 25°C. Após esse período, a solução foi filtrada utilizando uma membrana filtrante com porosidade de 0,45 µm, para obter o extrato solubilizado, no qual onde foi possível determinar o pH, a DQO, o nitrogênio amoniacal, o alumínio e o cromo. No Anexo 1, encontra-se o procedimento do ensaio.

Para os ensaios de metais pesados os mesmos forma encaminhados, também, para Funmineral e encaminhados para análises em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimadzu Modelo AA – 6800.

3.5 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Para a validação do modelo, checar as respostas e verificar a existência de efeitos significativos entre as respostas foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance – ANOVA). A Tabela 10 apresenta a saída do software MINITAB® 17.0 (2014) para ANOVA (Análise de Variância).

Tabela 10. Análise de Variância (ANOVA) do fatorial $F_1 \times F_2$ e 2 réplicas.

Fonte de Variação	g.l	Soma Quadrática	Quadrado Médio	Valor p^{1e2}
Modelo Regressão	8	SQ _{reg}	SQ _{reg} /8	1 ou 2
Modelo Linear	4	SQ mL	SQ mL/4	1 ou 2
Fator ₁ – % de lodo	2	SQ _{F₁}	SQ F ₁ /2	1 ou 2
Fator ₂ – TC (d)	2	SQ _{F₂}	SQ F ₂ /2	1 ou 2
Interação: F ₁ x F ₂	4	SQ F ₁ x F ₂	SQ F ₁ x F ₂ /4	1 ou 2
Erro(resíduo)	9	SQ _r	SQ _r /9	1 ou 2
Total	17	SQ _t		
R²	R²_{max}	R		

LEGENDA: g.l : Graus de Liberdade; SQ : Soma Quadrática; Valor p^1 : Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); Valor p^2 : Não significativo ($p > 0,05$); mL: modelo linear; F1: Tempo de cura; F2: porcentagem de lodo; R²: Coeficiente de determinação; R: Coeficiente de determinação e R²max: porcentagem máxima de variação explicável

FONTE: MYERS & MONTGOMERY (1995); MONTGOMERY & RUNGER (2009) e MINITAB 17 (2014)

A importância de se utilizar a Análise de Variância é que, a mesma além de evidenciar se os termos utilizados no modelo tem algum efeito na variável resposta testa o grau do modelo e a sua interação entre as variáveis.

De acordo com a Tabela 10, verificou-se que foi aplicado o teste *P* para comparar as médias dos fatores: tempo de cura e porcentagem de lodo de curtime. E o nível de significância adotado para validar o teste *P* foi de 95% com probabilidade de erro de 0,05% de forma a atender as seguintes premissas:

1. Se o valor de P for $\leq 0,05$, as médias dos fatores ou interação serão diferentes, ou seja, houve efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta.
2. Se o valor de $P > 0,05$, as médias dos fatores ou interação não são diferentes (são iguais). Isto implica dizer que não haverá efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciaram na variável resposta.

3.5.1 Teste de Hipóteses

De acordo com Montgomery e Runger (2009) a utilização da análise de variância - ANOVA tem por objetivo, verificar se tais efeitos existem a determinados níveis de confiança.

A ideia da ANOVA é realizar a decomposição da variação, ou seja, das variâncias em: (i) variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo – QMR) e (ii) variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos tratamentos ou fatores (quadrado médio dos tratamentos – QMTrat). Neste caso, o teste dos quadrados médios fundamenta-se em duas hipóteses:

H₀: Não existe efeito principal dos fatores e interação, ou seja, as médias são iguais;

H_a: Existe pelo menos um efeito principal dos fatores e interação, ou seja, as médias são diferentes.

3.5.2. Coeficientes R², R e R²max

De acordo com Rodrigues (2005), os coeficientes possibilitam verificar a qualidade do ajuste do modelo predefinido na análise de variância. Desse modo, a ANOVA dispõe dos seguintes coeficientes: i) coeficiente de determinação; ii) coeficiente de correlação e iii) porcentagem máxima de variação explicável.

i) Coeficiente de Determinação (R²)

O coeficiente de determinação (R²) é uma das formas de avaliar a qualidade do ajuste da reta de regressão. Este foi calculado usando a Equação 16, a qual representa a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

$$R_{Sq} = R^2 = \frac{SQ(\text{reg}) \text{ fatores significativos}}{SQ \text{ total}} \quad (16)$$

Em que:

SQ_{reg}: Soma do quadrado dos fatores significativos;

SQ_{total} : Soma do quadrado total.

ii) Coeficiente de Correlação(R)

O coeficiente de correlação (R) foi calculado utilizando-se da Equação 17:

$$R = \sqrt{R^2} \quad (17)$$

Esta, por sua vez, representa a correlação entre as variáveis. Sendo assim, o valor de R varia entre -1, que indica uma correlação linear negativa e o valor 1, indica uma correlação linear positiva. De acordo com Montgomery e Runger (2003), este coeficiente é, portanto, um número utilizado para classificar a correlação da seguinte forma:

- R = +1 ou -1, a Correlação é perfeita;
- R > 0,75, a Correlação é Forte;
- R = 0,5 e < 0,75, a Correlação é Média;
- R < 0,5, a Correlação é Fraca;
- R=0, a Correlação é Inexistente.

Quanto mais próximo de +1 ou -1 for o valor de **R**, melhor será o resultado da correlação entre as variáveis.

iii) Porcentagem Máxima de Variação Explicável (R^2_{max})

A porcentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a Equação 18. Ela representa o máximo de variação que o modelo explica. Este valor deve ser comparado com o valor explicado pelo modelo (R^2).

$$R^2_{max} = \frac{SQ_{fatores\ significativos} - SQ_{erro}}{SQ_{total}} \cdot 100\% \quad (18)$$

Em que:

SQ_{erro} : Soma Quadrado do erro.

3.5.3 Modelo de Planejamento Fatorial

De acordo com Montgomery e Runger, (2003); Atkinson et al, (2007), um modelo de planejamento experimental tem por objetivo maximizar a quantidade de informações sobre o objeto pesquisado levando em considerações, sobretudo, as restrições de recursos e limitações físicas.

Se o design do experimento for modelado por uma função linear das variáveis independentes, o modelo do experimento será de primeira ordem, conforme a Equação 19:

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_{1x_1} + \beta_{2x_2} + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (19)$$

Em que:

\hat{Y} : Variável resposta;

$\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$: Parâmetros do modelo a serem estimados;

ε : Erro aleatório.

3.5.4 Ponto Ótimo - Otimização

Tendo em vista que a otimização de qualquer processo químico evidencia em métodos que resultem em aumento da eficiência de tais processos. Nessa perspectiva Montgomery (2001), afirma que encontrar meios que propiciem aumento na eficiência do processo utilizado bem como a obtenção de produtos com qualidades desejadas e que, acima de tudo, atendam as especificações das normas estabelecidas consistem em encontrar novas técnicas de modelagens estatísticas de otimização avançada e um desses métodos é a utilização da função desejável (D) (ou variável Desirability).

O método da função desejável é utilizado para determinar as melhores condições de ajuste do processo tornando, desse modo, possível à otimização simultânea das variáveis envolvidas no processo (HARRINGTON Jr, 1965). Mesmo havendo limitações, cada uma das variáveis do processo é transformada, de tal forma que avalia de maneira geral, os níveis das variáveis em conjunto. Assim sendo, quanto mais próximo de 1 estiver o valor da função desejável mais próximas estarão as variáveis respostas de seus respectivos limites. Nesse caso, o ponto de ótimo geral do sistema é, portanto, o ponto de ótimo alcançado pela maximização dos índices a partir da função desejável obtida individualmente para cada variável resposta.

De acordo com Harrington Jr (1965), quando se deseja a maximização de uma resposta, a fórmula de transformação é a apresentada na Equação 20:

$$di = \begin{cases} 0 & \hat{Y}_i < LSL \\ \left[\frac{\hat{Y}_i - L_i}{T_i - L_i} \right]^R & L_i \leq \hat{Y}_i \leq T_i \\ 1 & \hat{Y}_i > T_i \end{cases} \quad (20)$$

Em que:

\hat{Y} : Variável resposta;

L_i : Valor maior;

T_i : Valor menor.

3.6. Balanço de Massa e Eficiência de Retenção

Nesta etapa, foi realizado um balanço de massa e a eficiência de retenção dos contaminantes do material E/S. Para o balanço de massa foram disponibilizadas as concentrações de sólidos totais e suas frações e para a análise da eficiência, a mesma foi realizada levando em consideração as massas dos materiais E/S.

3.6.1 Balanço de Massa

Tendo em vista que o balanço de massa é uma ferramenta fundamental para otimizar os processos químicos sobretudo, quando se deseja avaliar a eficiência dos mesmos. Nesse sentido, Soares (2003), afirma que a eficiência de qualquer processo químico perpassa, inicialmente, pelo conhecimento das variáveis a serem estudadas no processo.

Bennatti e Myres (1985) afirmam que o balanço de massa é baseado na Lei da Conservação das Massas, ou Lei de Lavoisier a qual afirma que: “a massa não pode ser criada e nem destruída”.

O balanço de massa foi realizado para determinar a atenuação em cada tratamento após a E/S em termos das massas de aplicação, lixiviação e acumulação do lodo de curtume de acordo com Brito (1999); Leite (1997) e de acordo com o Apêndice 2.

3.6.2 Eficiência do Processo de E/S

A eficiência do processo de estabilização por solidificação foi realizada em função da massa do contaminante presente no lodo de curtume bem como, a massa do aglomerante e a massa do contaminante após o tratamento de E/S.

A equação que possibilitou obter a eficiência do processo de E/S encontra-se descrita no Apêndice 2.

3.7. CINÉTICA DOS CONTAMINANTES

A avaliação cinética dos contaminantes (DQO, N-NH_4^+ , alumínio e cromo), presentes nos extratos lixiviados e solubilizados, foi realizada para avaliar a velocidade de decaimento destes contaminantes em função do tempo de cura e da porcentagem de lodo de curtume.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo encontram-se apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização e classificação dos aglomerantes e do lodo de curtume e, também foi realizado o balanço de massa, a eficiência da E/S e a obtenção constante de decaimento obtidos em função das concentrações dos tratamentos. A caracterização foi realizada mediante a utilização dos parâmetros umidade, sólidos e suas frações seguindo recomendações do o APHA (2005). Já a classificação foi realizada usando a ABNT – NBR 10004, 10005 e 10006 aplicadas aos extratos lixiviados e solubilizados obtidos das matrizes cimentícias, frente as concentrações de DQO (Demanda Química de Oxigênio), de N - NH₄⁺ (Nitrogênio Amoniacal) e concentrações de Alumínio e Cromo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AGLOMERANTES E DO LODO DE CURTUME

Inicialmente, caracterizou-se os sólidos totais e suas frações e a DQO dos constituintes das matrizes conforme consta na Tabela 11.

Tabela 11. Valores dos sólidos totais e suas frações e das concentrações de DQO nos extratos lixiviado e solubilizado dos constituintes das matrizes cimentíceas.

Constituintes	ST	STF*	STV*	U	pH	DQO ¹	DQO ²	DQO ¹	DQO ²
	%					(mg.L ⁻¹)		(mg.kg ⁻¹)	
Cimento/Cimpor	98,2	98,9	1,1	1,81	8,2	1010	150	20200	600
Areia	99,8	99,4	0,6	0,23	8,3	7311	436,9	146220	1747
Lodo¹	98,2	84,7	15,3	1,74	7,2	5308	317,2	106160	1269

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; ST: Sólidos Totais; STF: Sólidos Totais Fixos; STV: Sólidos Totais Voláteis; U: Umidade; DQO: Demanda Química de Oxigênio.*Valor em função do teor de ST; 1:DQO do Extrato Lixiviado; 2: DQO do Extrato Solubilizado

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Conforme a ABNT - NBR – 11578 (1991), a alta concentração de DQO presente no extrato lixiviado do cimento, seja em função da quantidade de areia adicionada ao calcário do cimento, uma vez que o cimento CP II – E 32 tem em sua constituição de 94% de clínquer 56% de gesso além de 6 a 34% de escória.

De acordo com a Tabela 11, as altas concentrações relacionados aos sólidos totais presentes no cimento CIMPOR deve-se ao elevado teor de matéria seca e baixa umidade. Já os sólidos totais fixos deve-se ao teor de compostos inorgânicos como, por exemplo, a areia adicionado ao cimento. Logo, a baixa concentração dos sólidos totais voláteis deve-se à pouca quantidade de matéria orgânica que, no cimento, encontra-se em teores baixos conforme a concentração de DQO no extrato lixiviado. O pH mostrou-se alcalino, fato este verificado em função da presença de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a qual é formada à partir da hidratação seca do clínquer e dentro da faixa estabelecida pela ABNT NBR – 11578 (1991). Por fim, o cimento utilizado apresentou baixa porcentagem de umidade.

A areia utilizada como agregado fino, apresentou elevadas concentrações de sólidos totais e suas frações elevadas (Tabela 11), fato este também observado com relação à concentração de DQO obtida no extrato lixiviado e, no extrato solubilizado uma diminuição da concentração deste contaminante conforme pode-se observar na Tabela 11. Neste caso, em se tratando da areia, a concentração elevada de DQO deve-se, provavelmente, ao fato de que o referido agregado tenha sido obtido de rios ou de lugares próximos a rios com alto teor de matéria orgânica.

De acordo com a Tabela 11 o valor de pH encontrado no lodo de curtume situou-se na faixa de 7,22 estando dentro do limite recomendado pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA) Resolução Nº 430 (2005). Muniz, *et al.*, (2001), propuseram analisar o lodo de curtume e, nessa época, encontrou um pH em de 8,5. De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), (2011) e NT-202. R-10 (1986), ambos os valores de pH do lodo de curtume encontram-se dentro dos padrões para lançamento.

Vale ressaltar que 98,2% representa a massa total seca do lodo de curtume, deste total 84,7% representa o material inorgânico e 15,3% representa a fração relacionada à matéria orgânica presente no lodo de curtume. Porém, com relação à umidade tem-se um percentual de apenas 1,74%, fato este, em função do lodo de curtume ter sido previamente seco à temperatura ambiente.

Analisando a Tabela 11 observou-se que, a alta concentração de DQO presente no lodo de curtume deve-se, sobretudo, a constituição química das peles e couros, o que necessita de uma alta concentração de agente oxidante para degradar a matéria

carbonácea, o que acarretou em uma elevada concentração de sólidos totais conforme dados da Tabela 11.

De acordo com Dias (2015), com o MS sob Portaria nº 2914 (2011), CONAMA, Resolução nº430 (2011) e ABNT NBR 10004 e 10005 (2004), conforme consta na Tabela 24, o lodo de curtume por apresentar concentração de DQO superior a 1000 mg.L⁻¹ no extrato lixiviado e, 10 mg.L⁻¹ no extrato solubilizado foi classificado, em função de DQO, como sendo um resíduo sólido perigoso (Classe I), em virtude de apresentar características de toxicidade que pode causar riscos à saúde humano e danos ao meio ambiente (ABNT – NBR 10004, 2004a).

Na Tabela 12 encontram-se os valores das concentrações de nitrogênio amoniacal dos extratos lixiviado e solubilizado dos constituintes das matrizes cimentíceas.

Tabela 12. Valores das concentrações de nitrogênio amoniacal (N – NH⁴⁺) nos extratos lixiviado e solubilizado dos constituintes das matrizes cimentíceas.

CONSTITUINTES	N – NH ⁴⁺ (LBL) ²	N – NH ⁴⁺ (LBS) ³	N – NH ⁴⁺ (LBL) ²	N – NH ⁴⁺ (LBS) ³
	(mg.L ⁻¹)		(mg.kg ⁻¹)	
LODO¹	28	22,4	560	89,6
CP II – E 32	5,30	10,6	106	42,4
AREIA	28,6	24,6	572	98,4

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; (2): Nitrogênio amoniacal do lodo bruto lixiviado; (3): Nitrogênio amoniacal do lodo bruto solubilizado.

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Observou-se na Tabela 12, que os valores da concentração do nitrogênio amoniacal, nos extratos lixiviado e solubilizado do lodo de curtume foram, respectivamente, de 28 mg.L⁻¹ e 22,4 mg.L⁻¹, estando superiores aos LMP apresentados na Tabela 24 conforme MS sob Portaria nº 2914 (2011), CONAMA, Resolução nº430 (2011) e ABNT NBR 10004 e 10005 (2004). Nesse sentido, estando os valores de nitrogênio amoniacal superiores aos LMP, que estipula tanto para o extrato lixiviado quanto solubilizado concentração de 20 mg.L⁻¹ o lodo de curtume foi, então, classificado como sendo um resíduo sólido perigoso, Classe I.

O aumento na concentração do nitrogênio amoniacal (Tabela 12) se dar, sobretudo, em virtude da constituição das peles e das etapas de processamento. Nessas etapas além de utilizar o agente descalcificante bissulfito de sódio, também se utiliza do sulfato de amônia (TAKI FILHO, 2015).

Observou-se na Tabela 12 que, com relação ao nitrogênio amoniacal, apenas a areia utilizada como agregado miúdo foi classificada como sendo um resíduo perigoso, em virtude de apresentar concentração superior aos LMP que é de 20 mg.L^{-1} tanto no extrato lixiviado quanto no solubilizado, conforme a Tabela 24. Os aglomerantes foram, também, analisados frentes aos extratos lixiviados e solubilizados. Presume-se ainda, que a areia utilizada como agregado miúdo foi classificada como sendo resíduo Classe II A..

4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS.

Os constituintes das matrizes cimentícias foram classificados usando a ABNT NBR 10.004 (2004a); ABNT NBR 10.005 (2004b) e ABNT NBR 10.006 (2004c).

Na Tabela 13 encontram-se os valores referentes às concentrações dos metais cromo e alumínio no extrato lixiviado dos constituintes das matrizes cimentíceas.

Tabela 13. Valores das concentrações de cromo e alumínio no extrato lixiviado dos constituintes das matrizes cimentíceas: ABNT NBR 10005 e ABNT NBR 10006.

CONSTITUINTES	Cr (mg.L^{-1})	LMP (mg.L^{-1})	Cr (mg.kg^{-1})	Al (mg.L^{-1})	LMP (mg.L^{-1})	Al (mg.kg^{-1})
CPII – E32	<0,01	5,00	0,20	3,80	NI	0,04
LODO¹	2,68	5,00	53,6	-	NI	10,28
AREIA	0,02	5,00	0,40	0,02	NI	0,04

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; Cr: Cromo; Al: Alumínio; LMP: Limite Máximo Permissíveis; ND: Não informado.
FONTE: Dados da pesquisa, 2017

O lodo de curtume, em relação a presença do metal cromo, foi classificado de acordo com a Tabela 13, como sendo um resíduo não perigoso (Classe II) em virtude de apresentar concentração de $2,68 \text{ mg.L}^{-1}$ de cromo, visto que a ABNT NBR 10005 (2004b) determina como limite máximo permissível de cromo para o extrato lixiviado 5 mg.L^{-1} desse metal.

Com relação aos demais constituintes utilizados na confecção das matrizes cimentícias as concentração do metal cromo, no extrato lixiviado, manteve-se inferior ao limite máximo permissível. Já com relação ao metal alumínio não foi detectada concentração no lodo de curtume.

O cimento portland comum apresentou concentração igual a 3,80 mg.L⁻¹ de alumínio e, a areia apresentou traços desse metal, estando sua concentração igual a 0,02 mg.L⁻¹ de alumínio. A ABNT NBR 10005 não determina limites máximos permissíveis porém, o Ministério da Saúde, sob Portaria N° 2914 de 2011, estipula uma concentração de 20 mg.L⁻¹. Neste caso, tem-se o cimento CII – E 32 o aglomerante que apresentou uma maior concentração deste metal, fato este que se deve as espécies de aluminatos presentes na reação do cimento.

Na Tabela 14 encontram-se os valores das concentrações dos metais cromo e alumínio do extrato solubilizado dos constituintes das matrizes cimentícias.

Tabela 12. Valores das concentrações de cromo e alumínio no extrato solubilizado dos constituintes das matrizes cimentícias: ABNT NBR 10005 e ABNT NBR 10006.

CONSTITUINTES	Cr (mg.L ⁻¹)	LMP* (mg.L ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Al (mg.L ⁻¹)	LMP (mg.L ⁻¹)	Al (mg.kg ⁻¹)
CII – E32	<0,01	0,05	<0,04	3,80	0,20	15,2
LODO¹	2,57	0,05	10,3	-	0,20	-
AREIA	0,01	0,05	0,04	0,32	0,20	1,28

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; Cr: cromo; Al: Alumínio; LMP: Limite Máximo Permissíveis

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

De acordo com a Tabela 14, o valor da concentração de cromo no extrato solubilizado para o lodo de curtume foi de 2,57 mg.L⁻¹ estando esse valor, por sua vez, superior ao LMP de 0,05 mg.L⁻¹. Logo, o lodo de curtume utilizado nessa pesquisa foi classificado como sendo um resíduo sólido Perigoso, ou seja, Classe I que segundo a ABNT NBR 10004/2004.

Para o cimento e a areia os valores das concentrações do metal alumínio mantiveram-se superiores ao LMP apresentando, respectivamente, 3,80 mg.L⁻¹ e 0,32 mg.L⁻¹. Desse modo, tanto a ABNT NBR 10006 (2004c) quanto o MS Portaria N° 2914 (2011) determina como LMP para a concentração de alumínio 0,20 mg.L⁻¹, sendo esse valor multiplicado por 100.

4.3 AVALIAÇÃO DO MATERIAL E/S

A avaliação do material foi realizada com os parâmetros de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. No entanto, para que o material estabilizado esteja em conformidade com os critérios de avaliação, o mesmo deverá ser aprovado nos ensaios de resistência à compressão; umidificação e secagem e no de capacidade de absorção de água além dos parâmetros associados à imobilização dos contaminantes presentes nos extratos de lixiviação e solubilização (BRITO, 2007).

4.3.1 Resistência à Compressão

O ensaio de resistência à compressão foi utilizado para verificar a capacidade do material E/S em resistir a diferentes cargas de resistência à compressão mecânica, ou seja, sua integridade física.

Na Tabela 15 encontram-se as respostas para o ensaio de RC, conforme a ABNT NBR 7215 (1996).

Tabela 15. Respostas do ensaio de Resistência à Compressão (RC).

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	RC (MPa)
T1	7	5	6,99
T2	7	15	5,21
T3	7	25	3,79
T4	28	5	5,21
T5	28	15	4,43
T6	28	25	3,24
T7	90	5	3,94
T8	90	15	3,19
T9	90	25	3,10
T10	7	5	6,19
T11	7	15	4,92
T12	7	25	3,81
T13	28	5	5,10
T14	28	15	4,74
T15	28	25	3,74
T16	90	5	3,94
T17	90	15	3,37
T18	90	25	3,00

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

De acordo com a Tabela 15 os melhores valores de resistências à compressão foram atribuídos aos tratamentos T1 e T10, ambos com tempo de cura de 7 dias e uma porcentagem de lodo igual a 5%, que atingiram uma resistência média de 6,59 MPa. Já os demais tratamentos obtiveram resultados menores, fato este associado ao aumento da porcentagem de lodo.

Brito (2007) corrobora com a ideia de que, tendo as matrizes cimentícias apresentadas resistência à compressão superiores a 1 MPa, as mesmas apresentaram boa integridade física e, desse modo tanto sua utilização quanto sua disposição em aterros de resíduos não perigosos devem ser controlados.

Materiais cimentícios que apresentam resistência à compressão de 1 MPa poderão não apenas ser utilizados para confecções de blocos cimentícios para pavimentação mas sim, diversas outras aplicações, tais como: materiais de base e cobertura em obras de pavimentação, confecção de tijolos, agregados e peças de concreto com ou sem função estrutural (BRITO, 2007).

É conveniente ressaltar que, o material só será estabilizado por solidificação caso seja aprovado também nos ensaios de capacidade de absorção de água, umidificação e secagem, lixiviação e solubilização, conforme afirma Brito (2007).

Dias (2015) e Patel e Pandey (2012), afirmam que a redução na resistência à compressão talvez, deve-se à presença de certos compostos de sais de chumbo presentes no resíduo os quais prejudicam as reações de hidratação do cimento responsável pela resistência.

Ferrari et al., (2008) afirmam que ao tratar resíduo de areia de fundição e lodo de curtume pelo processo de estabilização por solidificação, em várias porcentagens mas em um mesmo tempo de cura de 7 dias, também obtiveram valores de Resistência à Compressão superiores a 1 MPa chegando a variar de 1,35 MPa a 8,78 MPa correspondendo, respectivamente, aos traços 1:1 e 1:8. Diante disso, é importante ressaltar que à medida que elevou-se a porcentagem de lodo obtivemos uma redução na resistência à compressão conforme observou-se na Tabela 18.

Na Tabela 16 encontram-se os valores dos coeficientes do modelo linear para o parâmetro Resistência à Compressão ao nível de significância de 95%.

Tabela 16. Coeficientes do modelo linear para o parâmetro Resistência à Compressão (RC).

Termos	Coeficientes	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Significância ($\alpha = 0,05$)
β_0 (Constante)	4,3283	41,09	3,63	0,000	Significativo
β_1 (TC - d)	0,8233	72,14	4,26	0,000	Significativo
β_2 (%Lodo)	0,9000	76,20	4,26	0,000	Significativo
β_3 (TCx%Lodo)	0,5380	7,99	3,63	0,000	Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; Sig: significativo; α = nível de significância; 0,05: Valor de $p \leq 0,05$.

A Tabela 16 indica que, ao nível de significância de 95%, houve efeito significativo tanto para a constante quanto para as variáveis usadas, sobretudo, na interação entre esses fatores. Desse modo, a variável resposta foi explicada pelo o modelo proposto conforme a Equação 21.

$$\hat{Y} (RC) = 4,3283 + 0,8233TC + 0,9000\%L + 0,538TC.\%L \quad (21)$$

Em que:

RC: Resistência à Compressão, MPa;

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo;

TC.%L: Interação, TC.%lodo.

Na Tabela 17 encontram-se os resultados da Análise de Variância (ANOVA) para o parâmetro Resistência à Compressão.

De acordo com a ANOVA, (Tabela 17), todos os parâmetros apresentaram efeitos significativos ao nível de confiança de 95%, possibilitando concluir que o modelo adotado é, de fato, linear fato este verificado pelos valores de p os quais foram menores que 0,05.

Tabela 17. ANOVA para o ensaio de Resistência à Compressão (MPa).

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	20,5459	2,5684	41,09	3,63	0,000	Significativo
Linear	4	18,5475	4,6369	72,14	4,26	0,000	Significativo
TC (d)	2	9,0214	4,5110	76,20	4,26	0,000	Significativo
% Lodo	2	9,5260	4,7630	7,99	3,63	0,000	Significativo
Interação	4	1,9984	0,4996			0,005	Significativo
Erro Puro	9	0,5625	0,0625			0,005	Significativo
Total	17	21,1085					

$R^2 = 97,33$ $R_{max^2} = 94,97$ $R = 0,89$

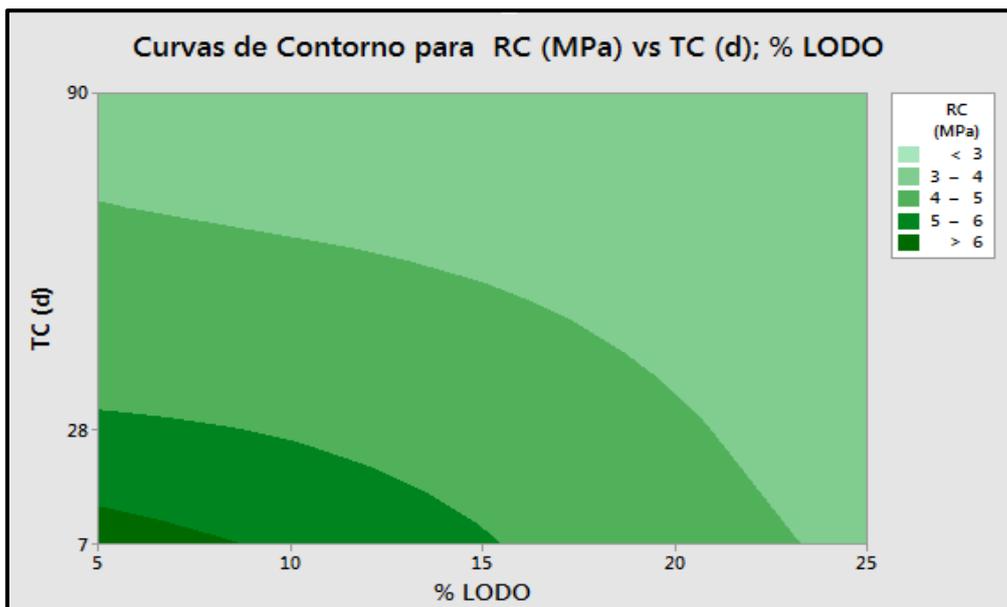
LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo.

Observou-se na Tabela 17 que o teste F foi, então utilizado nessa pesquisa, para proporcionar comparação entre os quadrados médios dos tratamentos e os resíduos (MONTGOMERY, 1991). Desse modo, o teste F confirma a linearidade do modelo uma vez que os valores relacionados ao F tabelado (f_{tab}), ao nível de probabilidade de erro igual a 5%, foram menores que o F calculado (F_{cal}). Fato este verificado pela existência de diferença significativa entre as médias do parâmetro de resistência à compressão.

O coeficiente de determinação (R^2) o modelo foi ajustado em 97,33%. Isso implica dizer que, aproximadamente, 97% dos dados são explicados pelo modelo. A porcentagem máxima explicável (R_{max^2}) foi de 95% e o coeficiente de correlação (R) foi de 0,89. Já de acordo com o coeficiente de correlação verificou-se de fato que, tanto a variável tempo de cura quanto porcentagem de lodo apresentaram direção linear. Entretanto, vale salientar que apesar do baixo valor agregado ao erro puro, pode-se afirmar que ocorreu erros ao acaso durante o processo.

Na Figura 11 encontram-se as regiões de contorno para o ensaio de Resistência à Compressão.

Figura 11. Curvas de Contorno para RC versus TC e % Lodo.



FONTE: Dados da pesquisa (2017)

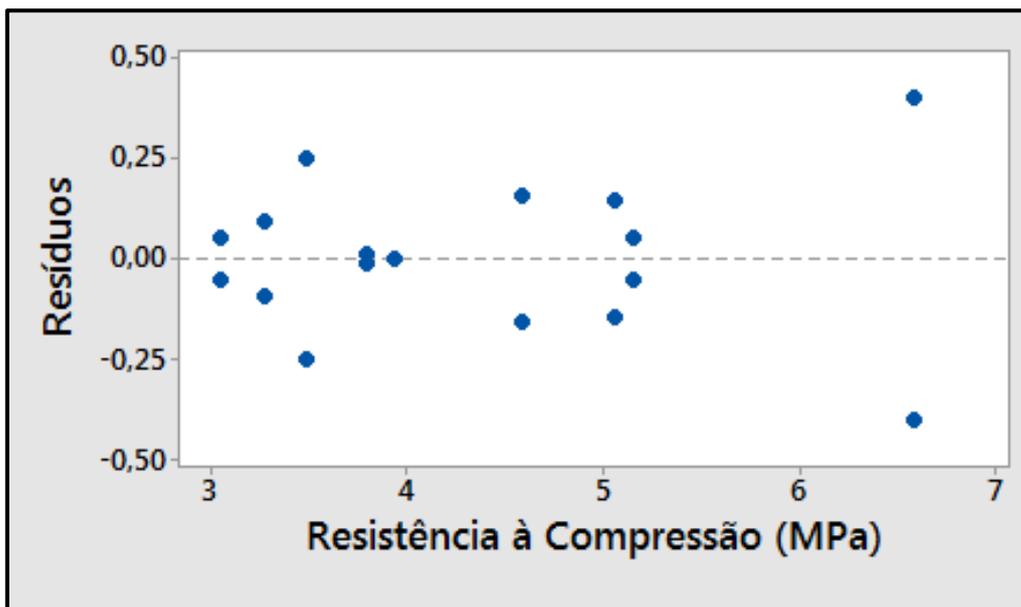
Avaliando as curvas de contorno na Figura 11 constatou-se que, o melhor desempenho foi apresentado para um menor tempo de cura e uma menor porcentagem de lodo, conforme mostra os tons de verde mais escuro na parte inferior da figura.

Pinto (2009), ao analisar também lodo de curtume, obteve resultados de resistências à compressão superiores ao valor mínimo de 0,34 MPa estabelecidos pela EPA (1999). Entretanto, ao se utilizar cimento portland comum a ABCP (2002), estipula que a resistência à compressão aos 28 dias de tempo de cura, seja de 32 MPa.

Segundo Brito (2007), todo o material cimentício que apresente resistência à compressão superior a 1MPa poderá ter sua empregabilidade na construção civil como artefatos não estruturais.

A Figura 12 apresenta os resultados obtidos para o resíduo e os valores ajustados para o parâmetro resistência à compressão.

Figura 12. Valores ajustados do resíduo versus a resistência à compressão (MPa).



Fonte: Dados da pesquisa (2017)

Ao observar a Figura 12, constatou-se que os valores ajustados e os resíduos seguem uma distribuição normal e aleatória. Fato este, verificado em função invariabilidade dos termos desta forma, o modelo adotado é adequado. Desse modo, o comportamento dos resíduos indica que o modelo adotado apresentou os resíduos numa faixa de -0,45 e +0,45.

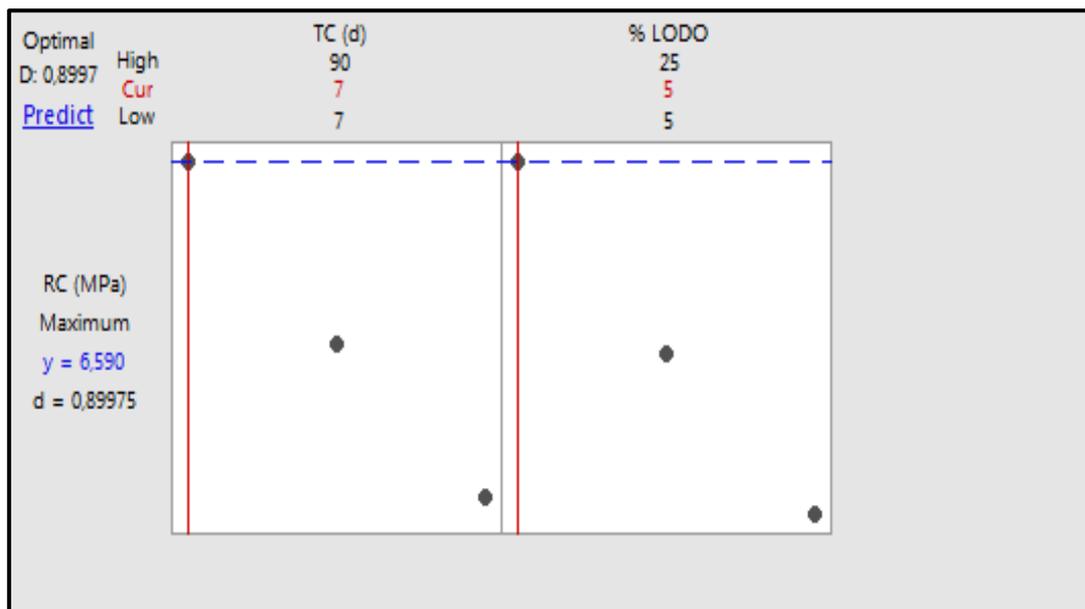
Na Figura 13, encontra-se à otimização do processo para o parâmetro resistência à compressão levando em consideração à variável desejável (desirability).

A otimização mostra o efeito de cada fator, tempo de cura e porcentagem de lodo, com função desejável e as variáveis respostas. De acordo com Harrington (1965), a função desejável, é um método utilizado na otimização de um processo com múltiplas respostas, desse modo para cada uma das respostas Y_i (D) a função desejável assume um valor entre 0 e 1.

Logo, o valor desta função pode ser interpretado como:

- $1 \leq d < 0,8$: Excelente;
- $0,8 \leq d < 0,63$: Bom; 35
- $0,63 \leq d < 0,37$: Aceitável, mas medíocre;
- $0,37 \leq d < 0,2$: Limite do aceitável;
- $0,2 \leq d < 0$: Pobre.

Figura 13. Otimização do ensaio de RC versus TC e % de lodo.



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior
Fonte: Dados da pesquisa (2017)

De acordo com Derringer e Suich (1980) citado por Urquidi (2015), a função desejável pode ser de maximização, minimização e normalização, dependendo do valor da variável resposta desejado. Estas classes de funções foram propostas por Derringer e Suich (1980). São utilizadas as letras L, U e T, as quais se referem, respectivamente, ao ponto mais baixo (lower), mais alto (upper) e valor-alvo e/ou ponto ótimo (target).

Montgomery e Runger (2003), afirmam que ao otimizar qualquer que seja o processo se faz necessário adequá-los à função desejável composta mediante faixa de variação.

Desse modo, observou-se na Figura 13 que os valores referentes à resistência à compressão foram melhorados para o tratamento utilizando o tempo de cura de 7 dias e a porcentagem de lodo de 5%. Diante disso, foi possível obter um valor estimado (\hat{Y}_s) de 6,59 MPa de resistência à compressão.

O processo de tratamento foi comprovado em função da otimização da variável resposta cuja função desejável do processo individual foi igual a 0,88975, conforme Harrington (1965) citado por Urquidi (2015). Desse modo, quando se obtém uma função desejável na faixa de 0,80 a 1,0 tem-se, de fato, otimização do processo frente às respostas do tratamento.

4.3.2 Capacidade de Absorção de Água

Na Tabela 18 encontram-se os valores obtidos para o ensaio de capacidade de absorção de água (CAA).

Tabela 18. Respostas do ensaio de Capacidade de Absorção de Água.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	CAA (%)
T1	7	5	18,10
T2	7	15	18,60
T3	7	25	18,90
T4	28	5	8,18
T5	28	15	12,4
T6	28	25	13,4
T7	90	5	9,73
T8	90	15	10,60
T9	90	25	12,20
T10	7	5	13,30
T11	7	15	16,60
T12	7	25	17,20
T13	28	5	6,52
T14	28	15	6,97
T15	28	25	12,6
T16	90	5	8,81
T17	90	15	10,5
T18	90	25	13,00

Legenda: TC: tempo de cura; CAA: capacidade de absorção de água
Fonte: Dados da pesquisa (2017)

Observou-se na Tabela 18 que, à medida em que aumentava a porcentagem de lodo de curtume tinha-se um aumento na capacidade de absorção de água independente do tempo de cura, que neste caso, foram de 7, 28 e 90 dias. Muito embora, seja conveniente ressaltar que, os melhores resultados para esse ensaio foi para o menor tempo de cura, (7 dias). Todos os resultados obtidos encontram-se em conformidade à NBR 9778 - 1987, os quais apresentaram uma porcentagem em massa menor a 40%.

Desse modo, foi possível ressaltar que a menor absorção de água foi imposta às matrizes cimentícias as quais apresentaram baixa porosidade, ou seja, as matrizes incorporadas com a menor porcentagem de lodo e tempos de cura de 7, 28 e 90 dias, possibilitando desse modo menor capacidade de lixiviar os contaminantes presentes no lodo. Essas mesmas matrizes, em conformidade com a literatura também apresentaram melhores desempenhos frente ao ensaio de resistência à compressão e, de acordo com

Lampris et al., (2009) a alta porosidade apresentada pelos materiais estabilizados resulta no aumento da lixiviação desses produtos.

Na Tabela 19 encontram-se os coeficientes do modelo obtido para o ensaio capacidade de absorção de água, ao nível de 95% de confiança.

Tabela 19. Coeficientes do modelo linear para o ensaio de capacidade de absorção de água.

Termos	Coeficientes		Valor de f_{tab}	Valor de p	Significância ($\alpha = 0,05$)
β_0 (Constante)	12,645	15,72	3,63	0,000	Significativo
β_1 (TC - d)	-1,839	25,45	4,26	0,000	Significativo
β_2 (%Lodo)	1,905	5,99	4,26	0,016	Significativo
β_3 (TCx%Lodo)	-0,917	0,49	3,63	0,592	Não Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; α = nível de significância; 0,05

A Tabela 19 indica que, ao nível de 95% de significância, não houve efeito significativo apenas para a variável interação, de modo que os demais parâmetros entram na equação que explica o comportamento da variável capacidade de absorção de água, conforme a Equação 22:

$$\hat{Y} (CAA) = 12,645 - 1,839TC + 1,905\%L \quad (22)$$

Em que:

CAA: Capacidade de Absorção de Água, (%);

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo.

A Tabela 20 mostra a ANOVA para o ensaio de Capacidade de Absorção de ÁGUA (%CAA).

Tabela 20. ANOVA para o ensaio Capacidade de Absorção de Água (%CAA).

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	231,611	28,951	15,72	3,63	0,003	Significativo
Linear	4	224,658	56,164	25,45	4,26	0,000	Significativo
TC (d)	2	181,858	90,929	5,99	4,26	0,000	Significativo
% Lodo	2	42,800	21,400	0,49	3,63	0,022	Significativo
Interação	4	6,953	1,738			0,746	Não Significativo
Erro Puro	9	32,153	3,573				
Total	17	203,76					
$R^2 = 87,81$		$R_{max}^2 = 76,97$		$R = 0,51$			

LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; Sig: significativo; NSignificativo: não significativo; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo

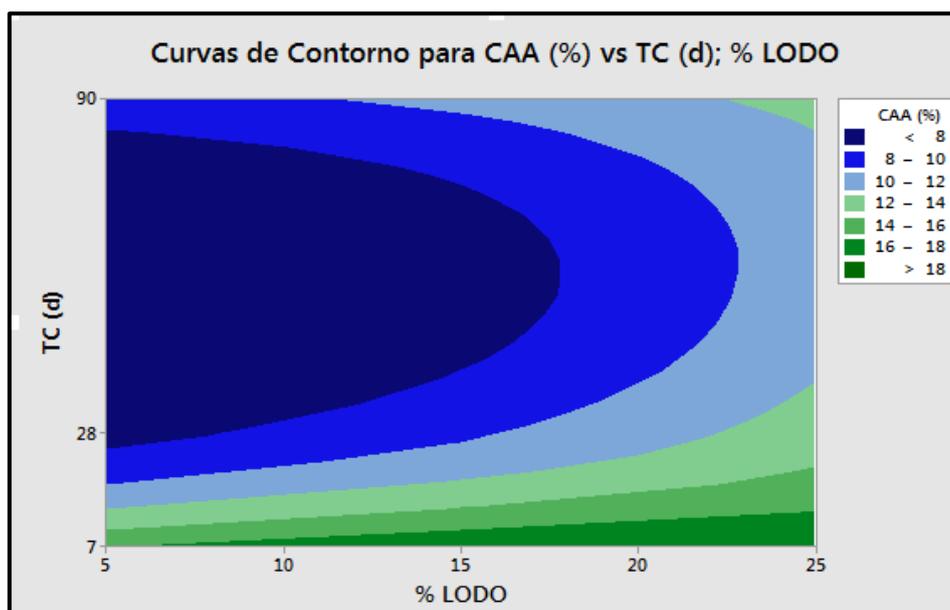
A análise de variância (Tabela 20) mostrou que ao nível de 95% de significância que apenas o fator interação não apresentou efeito significativo. Desse modo, ao analisar a Tabela 18 constatou-se que as matrizes cimentícias que apresentaram menor capacidade de absorção de água foram as confeccionadas com a menor porcentagem de lodo independentemente dos tempos de cura.

Os valores relacionados ao F tabelado (F_{tab}) conforme Tabela 20, indicam que ao nível de probabilidade de erro igual a 5%, foram menores que o F_{cal} para todos os parâmetros exceto, para o fator interação o qual apresentou F_{tab} maior que o F_{cal} . Isso implica dizer que, para o fator interação (TCx%Lodo) não existem diferenças significativas entre as médias das variáveis estudadas para a capacidade de absorção de água.

Com relação ao coeficiente de determinação (R^2) o modelo adotado explica 87,81%, tendo em vista que a porcentagem máxima explicável (R_{max}^2) e o coeficiente de correlação (R) foram respectivamente, 76,97% e 0,51%. Entretanto, vale salientar que o alto valor agregado ao erro puro, talvez deva-se, a erros que ocorreram ao acaso durante o processo.

Na Figura 14 encontra-se o gráfico de curvas de contorno para o comportamento do ensaio de CAA.

Figura 14. Curvas de contorno para CAA versus TC e % Lodo.



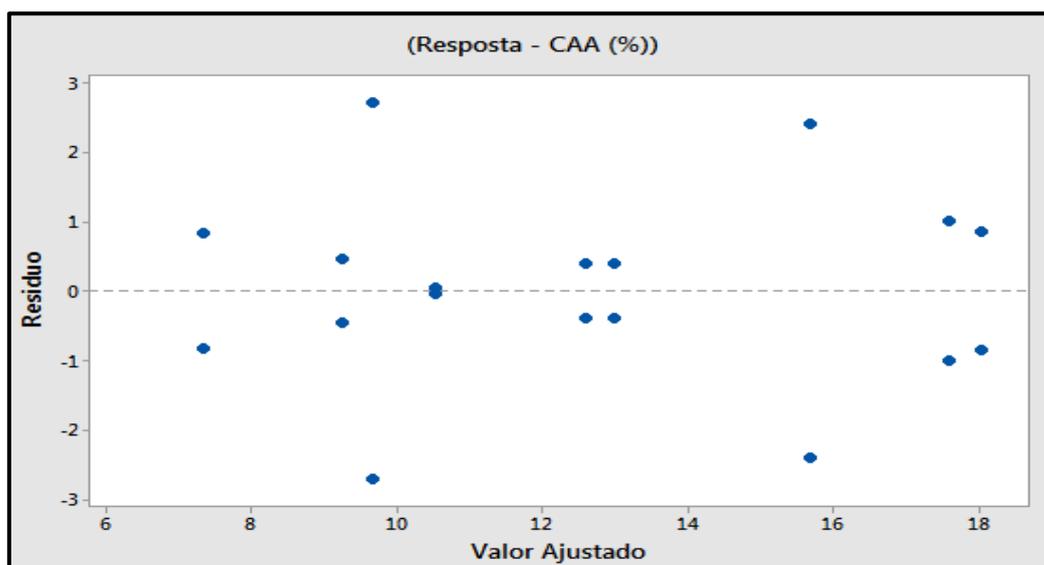
FONTE: Dados da pesquisa (2017)

As curvas de contorno na Figura 14, demonstraram que os tratamentos com maior porcentagem de lodo e tempo de cura de 7, 28 e 90 dias apresentaram uma maior capacidade de absorção de água, conforme mostra as curvas nas cores em verde no canto inferior do lado direito da figura, mais especificamente no tom mais escuro.

Guimarães (2008), afirmou que ao utilizar nas matrizes cimentícias uma porcentagem de lodo de 45% para os tempos de cura de 7 e 28 dias, obteve maior capacidade de absorção de água e, conseqüentemente, uma material cimentício de baixa qualidade.

A Figura 15 mostra os resultados obtidos para o resíduo e os valores ajustados para o ensaio de Capacidade de Absorção de Água.

Figura 15. Valores ajustados do resíduo versus a CAA.

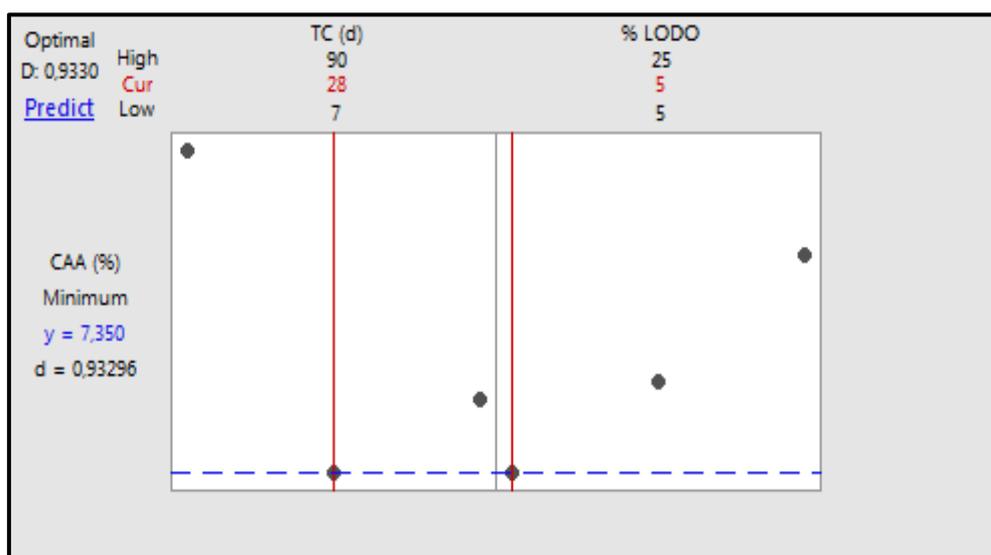


Fonte: Dados da pesquisa (2017)

Constatou-se na Figura 15 que os valores ajustados e os resíduos distribuíram aleatoriamente em torno da média zero. Desse modo, o comportamento dos resíduos indicam que houve distribuição normal, pois, os resíduos caem numa faixa, aproximadamente, de -3 e +3.

Já na Figura 16 encontra-se a otimização do processo de estabilização por solidificação das matrizes cimentícias frente ao ensaio capacidade de absorção de água.

Figura 16. Otimização do ensaio CAA versus TC e % Lodo.



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior

Observou-se na Figura 16 que, os valores referentes à capacidade de absorção de água foram melhorados para o tratamento utilizando o tempo de cura de 28 dias e a porcentagem de lodo de 5%. Diante disso, foi possível obter um valor estimado (\hat{Y}_s) de 7,350 % CAA.

O processo de E/S aplicado aos tratamento foi comprovado em função da otimização da variável resposta (Figura 17) ao se obter uma função desejável igual a 0,933, conforme Harrington (1965) citado por Urquidi (2015).

4.3.3 Umidificação/Secagem

A Agência de Normalização da França (AFNOR, 1994), ressalta que a perda de massa das matrizes cimentícias, ao final de 06 ciclos, não deve ser superior a 15% da sua massa inicial.

Brito (2007) faz algumas ressalvas frente ao parâmetro umidificação/secagem. Estas, por sua vez, deverão ser realizadas em função dos cenários de destinação das mostra de resíduo ser tratada pelo processo de E/S, ou seja: i) para disposição em aterros sanitário e industrial os parâmetros de avaliação devem ser menos restritos quando comparados à simples acondicionamento e ii) para reutilização dos materiais E/S deve-se avaliar a finalidade a qual se destina, como por exemplo: materiais de construção ou materiais de cobertura em aterro. Desse modo, antes de qualquer uma das rotas a ser seguida, a mostra deverá ser submetida a testes complementares de integridade e durabilidade.

Na Tabela 21 encontram-se os valores obtidos para o parâmetro umidificação e secagem (U/S) dos 18 tratamentos.

Tabela 21. Respostas do ensaio de Umidificação e Secagem (U/S).

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	(U/S) (%)
T1	7	5	4,15
T2	7	15	4,47
T3	7	25	4,90
T4	28	5	3,18
T5	28	15	3,73
T6	28	25	6,00
T7	90	5	2,64
T8	90	15	2,68
T9	90	25	2,80
T10	7	5	4,70
T11	7	15	4,80
T12	7	25	3,70
T13	28	5	3,30
T14	28	15	3,13
T15	28	25	5,20
T16	90	5	2,50
T17	90	15	1,85
T18	90	25	1,90

LEGENDA: TC: tempo de cura;U/S: umidificação e secagem.

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Observou-se na Tabela 21 que, para o tempo de cura de 90 dias e porcentagem variando 5, 15 e 25% de lodo, a U/S apresentou uma menor perda de massa, em média de 2,4% de umidificação e secagem em relação ao peso inicial das matrizes cimentícias. Nesse sentido o Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação proposto por Brito (2007), estipula que após seis ciclos de umidificação e secagem a perda de peso do material em relação ao seu peso inicial não deve ser superior a 15%.

Constatou-se ainda na Tabela 21, que à medida que aumentava a porcentagem de lodo nos tratamentos aumentava também a porcentagem de umidificação e secagem, independente dos tempos de cura. Desse modo, vale salientar que os resultados de menor porcentagem de umidificação e secagem foram atribuídos para uma porcentagem de 5% de lodo, e um tempo de cura de 90 dias. Logo, quanto menor for a perda de massa das matrizes cimentícias mais eficiente será o material estabilizado (Brito, 2007).

Guimarães (2008), afirma que ao utilizar nas matrizes cimentícias 45% de lodo, os resultados de perda de massa foram aumentando quando comparado aos resultados obtidos com 5% de lodo, neste caso apresentaram uma menor perda de massa.

Na Tabela 22 encontram-se apresentados os valores dos coeficientes do modelo obtido para o ensaio de umidificação/secagem ao nível de 95% de significância.

Tabela 22. Coeficientes do modelo linear para o ensaio de Umidificação e Secagem (%U/S).

Termos	Coeficientes	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Significância ($\alpha = 0,05$)
Bo (Constante)	3,646	16,63	3,63	0,000	Significativo
β_1 (TC - d)	-1,251	29,73	4,26	0,026	Significativo
β_2 (% Lodo)	0,437	3,54	4,26	0,032	Significativo
β_3 (TCx% Lodo)	-0,045	5,51	3,63	0,020	Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; α = nível de significância; 0,05: Valor de $p \leq 0,05$

A Tabela 22 indica que, ao nível de 95% de significância, houve efeito significativo tanto para a constante quanto para as variáveis usadas, sobretudo, na interação entre esses fatores. Desse modo, a variável resposta foi explicada pelo o modelo proposto conforme a Equação 23:

$$\hat{Y} (U/S) = 3,646 - 1,251TC + 0,437\%L - 0,045TC.\%L \quad (23)$$

Em que:

U/S: Umidificação e secagem, (%);

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo;

TC.%L: Interação, TC.%lodo.

Na Tabela 23 encontra-se à análise de variância (ANOVA) para o ensaio de Umidificação e Secagem (U/S).

Analisando a Tabela 23 observou-se que, ao nível de 95% de significância, apresentaram efeito significativo o modelo, a constante, o tempo de cura e a interação entre os fatores. Fato este, também confirmado pelos valores de F tabelados.

Tabela 23. ANOVA para o ensaio Umidificação/Secagem (U/S).

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	21,574	2,6967	16,63	3,63	0,001	Significativo
Linear	4	16,207	4,0518	29,73	4,26	0,000	Significativo
TC (d)	2	14,484	7,2418	3,54	4,26	0,000	Significativo
% Lodo	2	1,723	0,8616	5,51	3,63	0,044	Significativo
Interação	4	5,367	1,3417			0,016	Significativo
Erro Puro	9	2,192	9,22				
Total	17	23,766					
$R^2 = 90,78$		$R_{max^2} = 92,09$		$R = 0,63$			

LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; Sig: significativo; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo
 Fonte: Dados da pesquisa (2017)

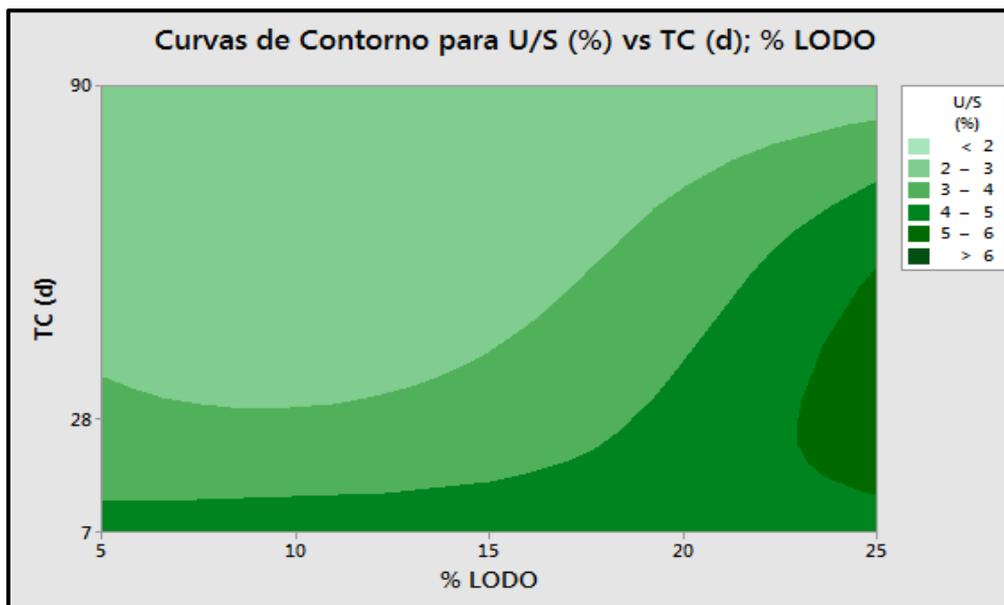
Observou-se na Tabela 23, que os valores relacionados ao F tabelado (F_{tab}), ao nível de significância de 95%, foram menores que o F calculado (F_{cal}), exceto para o fator interação. Isso implica dizer que existem diferenças significativas entre as médias das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo para o parâmetro umidificação e secagem.

Com relação ao coeficiente de determinação (R^2) o modelo adotado explica aproximadamente 90,78% dos dados. Desconsiderando o erro puro, a porcentagem máxima explicável (R_{max^2}) do modelo é, no máximo de 92,09% e o coeficiente de correlação (R) foi, respectivamente, 83% e 0,63%. Vale salientar que, apesar do baixo valor agregado ao erro puro, ocorreram erros no processo.

Na Figura 17 encontra-se as curvas de contorno para o comportamento do ensaio U/S.

Observando a Figura 17 verificou-se que, à medida que aumentava as variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo, obtinha-se uma menor perda de massa. Fato este, verificado pela segunda curva em tom esverdeado, vindo da parte superior esquerda da figura.

Figura 17. Curvas de contorno para o ensaio U/S.

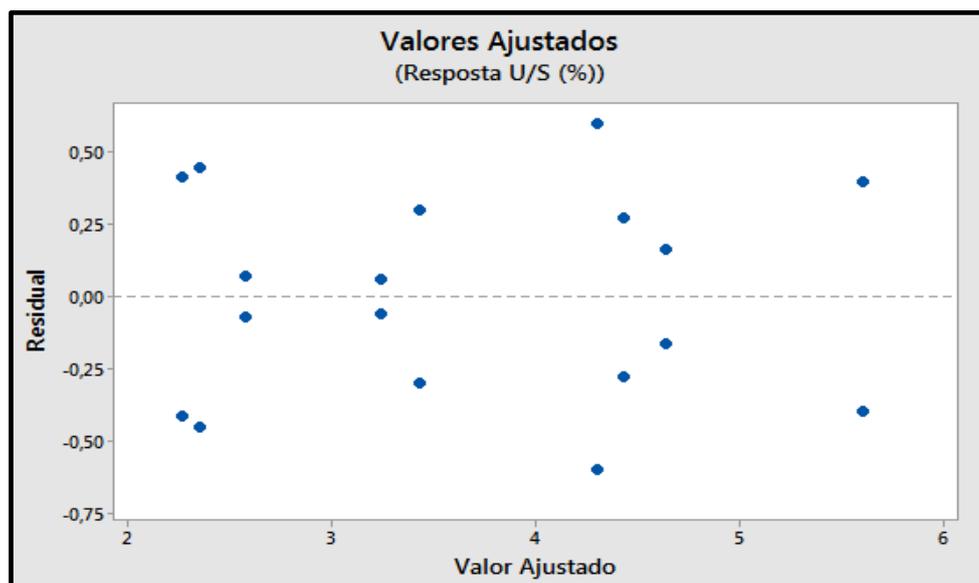


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

É importante ressaltar que a durabilidade das matrizes cimentícias obtidas nessas condições (Figura 17) podem ser dispostas em aterros sanitários ou ainda ser submetidos a diferentes usos como, por exemplo, artefatos cimentícios não estruturais conforme (BRITO, 2007).

Na Figura 18, encontra-se apresentado os resultados obtidos para o resíduo e os valores ajustados para o ensaio de umidificação e secagem.

Figura 18. Valores ajustados para o ensaio de U/S versus Resíduos.

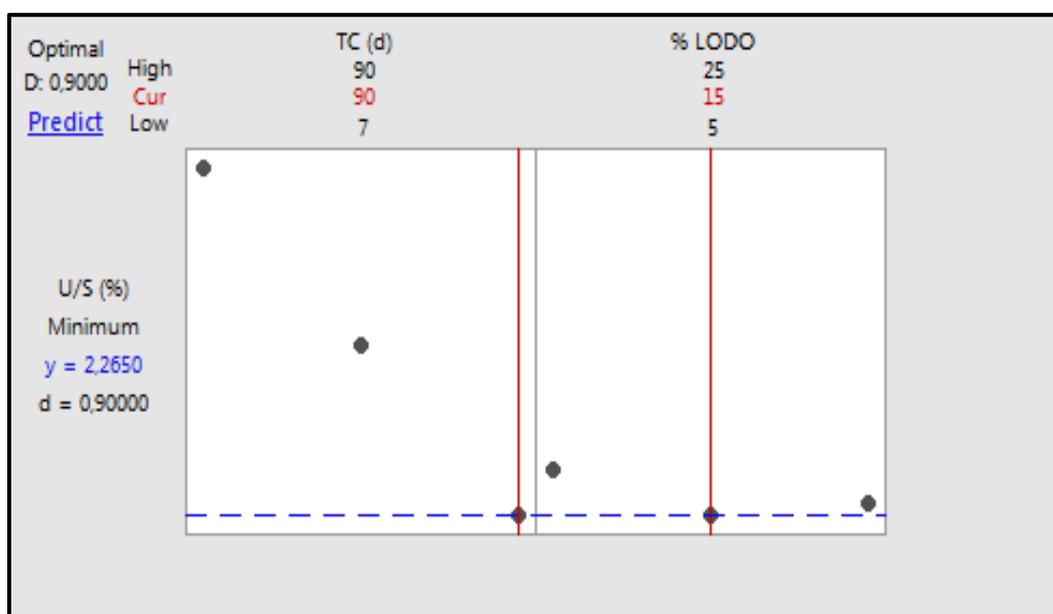


Fonte: Dados da pesquisa (2017)

De acordo com a Figura 18 observou-se que os valores ajustados e os resíduos distribuem-se aleatoriamente em torno da média zero. Tendo em vista que, de acordo com ANOVA a variação máxima explicável do modelo foi de 92,09%. Neste sentido, observa-se que os resíduos caem numa faixa de, aproximadamente, -0,6 e + 0,6.

Na Figura 19 encontra-se à otimização do processo de estabilização por solidificação das matrizes cimentícias para o ensaio umidificação e secagem.

Figura 17. Otimização do ensaio de U/S versus TC e % Lodo.



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior
Fonte: Dados da pesquisa (2017)

De acordo com o software MINITAB[®] 17.0 (2014), a função desejável comprova a otimização do processo de E/S, cujo valor foi igual a 0,900.

Constatou-se na Figura 19 que, os melhores resultados referentes à umidificação e secagem, foram melhorados para o tempo de cura de 90 dias e 5% de lodo de curtume. Diante disso, foi possível obter um valor estimado (Y) de 2,2650% de perda de massa.

4.4 AVALIAÇÃO AMBIENTAL

Nesta pesquisa a avaliação ambiental se deu em função das concentrações dos contaminantes: demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+), metais pesados alumínio e cromo presentes nos extratos lixiviados e solubilizados seguindo recomendações da Portaria 2914 (2011) do Ministério da Saúde (MS), da Resolução nº 430 (2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e da ABNT NBR 10004 (2004).

Na Tabela 24 encontram-se o resumo dos limites máximos permissíveis (LMP) dos parâmetros para avaliação ambiental levando em consideração os extratos lixiviados e solubilizados.

Tabela 24. Valores dos LMP para avaliar DQO, N-NH_4^+ , Alumínio e Cromo.

PARÂMETROS	LIXIVIAÇÃO		SOLUBILIZAÇÃO	
	(mg.L^{-1})	(mg.kg^{-1})	(mg.L^{-1})	(mg.kg^{-1})
DQO ⁽¹⁾	1000	20000	10	40
N-NH₄⁺ ⁽²⁾	20	400	20	80
ALUMÍNIO ^{(3)e(4)}	0,20	40	0,20	0,80
CROMO ^{(5)e(6)}	5	100	0,05	0,20

LEGENDA: (1) e (2): Organização Mundial da Saúde (OMS) Portaria nº 2914 (2011) e Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 430 (2011); (3) e (4): ABNT NBR – 10004 e 10005 Extrato lixiviado; (5)e(6): ABNT NBR – 10004 e 10006 Extrato solubilizado.

De acordo com Dias (2015), a concentração de DQO para o extrato lixiviado deverá estar em torno de 1000 mg.L^{-1} . E o MS Portaria Nº 2914 (2011) recomenda para o extrato lixiviado, dos demais contaminantes, as seguintes concentrações: N-NH_4^+ ; $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$; Al $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e Cr $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Já para o extrato solubilizado não dispomos de LMP para DQO e N-NH_4^+ mas sugere para os metais alumínio e cromo, respectivamente, as concentrações de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ e de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ segundo a ABNT NBR 10004 (2004). Desse modo, para que o lodo seja considerado um resíduo Classe II, todas as concentrações advindas do extrato lixiviado deverão ser menores que $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Em relação aos metais, nos extratos lixiviados e solubilizados, a concentração do cromo, segundo a ABNT NBR 10004 (2004), é respectivamente de 5 mg.L^{-1} e de $0,05$

mg.L⁻¹, valor este estipulado mediante a Portaria N° 2914 (2011), cujo limite máximo permitido (LMP) de cromo para água potável é de 0,05 mg.L⁻¹.

4.4.1 Avaliação Ambiental da Demanda Química de Oxigênio: Extrato Lixiviado

A demanda química de oxigênio está relacionada à quantidade de matéria orgânica. Esse contaminante apresenta-se em concentrações elevadas no lodo de curtume, em virtude da constituição química das peles e dos couros bem como dos produtos químicos usados no curtume.

É importante reforçar que o Ministério da Saúde sob a Portaria n° 2914(2011) e o CONAMA Resolução 430 (2011) estabelecem como limite máximo permissível para a DQO concentração de 1000 mg.L⁻¹ em efluentes para serem dispostos no meio ambiente, conforme consta na Tabela 28.

Na Tabela 25 encontram-se os resultados para o ensaio da demanda química de oxigênio para o extrato lixiviado das matrizes cimentíceas, constituídas com tempo de cura variando de 7, 28 e 90 dias e porcentagem de lodo de 5, 15 e 25%.

Tabela 25. Respostas do ensaio de DQO do extrato lixiviado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	Massa dos Corpos de Prova (g)	DQO mg.L ⁻¹	DQO mg.kg ⁻¹	LMP ⁽¹⁾ (mg.L ⁻¹)
Lodo¹	-	-	-	5308	106.160	1000
T1	7	5	450	118	2360	1000
T2	7	15	450	354	7080	1000
T3	7	25	450	477	9540	1000
T4	28	5	450	365	7300	1000
T5	28	15	450	950	19000	1000
T6	28	25	450	1374	27480	1000
T7	90	5	450	382	7640	1000
T8	90	15	450	523	10460	1000
T9	90	25	450	1459	29180	1000
T10	7	5	450	153	3060	1000
T11	7	15	450	382	7640	1000
T12	7	25	450	469	9380	1000
T13	28	5	450	384	7680	1000
T14	28	15	450	469	9380	1000
T15	28	25	450	1450	29000	1000
T16	90	5	450	99,3	1986	1000
T17	90	15	450	477	9540	1000
T18	90	25	450	1474	29480	1000

LEGENDA: 1: Lodo de curtume DQO: demanda química de oxigênio; LMP: Limite máximo permissível; Dias (2015)

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Observou-se na Tabela 25 que, à medida que a porcentagem de lodo aumentava, no mesmo tempo de cura, obteve-se um acréscimo na concentração de DQO. Desse modo, os melhores resultados foram apresentados pelos tratamentos utilizando tempo de cura de 7 dias e porcentagem de lodo de 5% trata-se, portanto, dos tratamentos codificados em T1 e T10. Tendo em vista que os fatores, tempo de cura e porcentagem de lodo, incorporado nas matrizes influenciaram elevando a concentração de DQO do extrato lixiviado, fato este também citado por Dias (2015) e Rojas et al., (2007).

Nos tratamentos T6 e T15 (28d; 25%) assim como, os tratamentos T9 e T18 (90d; 25%) foram reprovados quanto ao contaminante DQO, uma vez que apresentaram concentração acima do LMP de 1000 mg.L⁻¹ estipulados por Dias (2015), pelo MS Portaria 2914 (2011) e pela Resolução CONAMA N° 430 (2011), sendo classificados como resíduos perigosos. Já os demais tratamentos foram aprovados e, portanto classificados como resíduos não perigosos.

Vale salientar que a concentração de DQO para o lodo de curtume “in natura” foi de 5308 mg.L⁻¹, conforme encontra-se na Tabela 24. Desse modo, pode-se afirmar que ao submeter o lodo de curtume ao tratamento de estabilização por solidificação (E/S) a concentração deste contaminante foi diminuindo quando comparada à concentração de DQO no lodo de curtume “in natura”.

Os melhores resultados para a concentração de DQO foram atribuídos aos tratamentos com menor porcentagem de lodo de curtume e menor tempo de cura (Tabela 25). Nesse sentido Swarnalatha et al., (2006) afirmam que, quando ocorre diminuição dos contaminantes do material depois de estabilizados esse fato deve-se à eficiência do processo de E/S.

Na Tabela 26, encontram-se os valores dos coeficientes do modelo linear para o ensaio de DQO do extrato lixiviado das matrizes cimentíceas.

Tabela 26. Coeficientes do modelo linear para o ensaio de DQO do extrato lixiviado.

Termos	Coeficientes	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Significância ($\alpha = 0,05$)
Bo (Constante)	620	40,97	3,63	0,000	Significativo
β_1 (TC - d)	115,8	24,00	4,26	0,003	Significativo
β_2 (%Lodo)	497,2	57,93	4,26	0,026	Significativo
β_3 (TCx%Lodo)	-103,3	6,10	3,63	0,002	Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo.

Segundo os dados apresentados na Tabela 26 observou-se que, ao nível de 95% de confiança, os fatores tempo de cura e porcentagem de lodo das matrizes cimentíceas apresentaram efeito significativo. Neste caso, pode-se afirmar que os fatores tempo de cura e porcentagem de lodo influenciaram nas concentrações de DQO no extrato lixiviado.

Tendo em vista que todos os coeficientes do modelo linear apresentaram efeitos significativos, os mesmos participaram do modelo que descreveu satisfatoriamente os dados conforme está apresentado na Equação 24.

$$\hat{Y}(\text{DQO}) = 620 + 115,8\text{TC} + 497,2\%L - 103,3\text{TC},\%L \quad (24)$$

Em que:

DQO: Demanda Química de Oxigênio, (mg.kg^{-1});

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo;

TC.%L: Interação, TC%lodo.

Na Tabela 27 encontram-se os valores da Análise de Variância para o ensaio de DQO do extrato lixiviado.

Tabela 27. ANOVA para o ensaio de DQO do extrato lixiviado.

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	3901333	487667	40,97	3,63	0,000	Significativo
Linear	4	3395878	848970	24,00	4,26	0,000	Significativo
TC (d)	2	994854	497427	57,93	4,26	0,000	Significativo
% Lodo	2	2401024	1200512	6,10	3,63	0,012	Significativo
Interação	4	505455	126364			0,012	Significativo
Erro Puro	9	186516	20724				
Total	17	4087848					
$R^2 = 95,44$ $R_{\text{max}}^2 = 91,38$ $R = 0,818$							

LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo

A análise de variância (Tabela 27) nos forneceu, com exatidão, as variáveis que exerceram influência na eficiência do processo de estabilização por solidificação aplicada ao lodo de curtume. Desse modo, pode-se concluir que os fatores tempo de

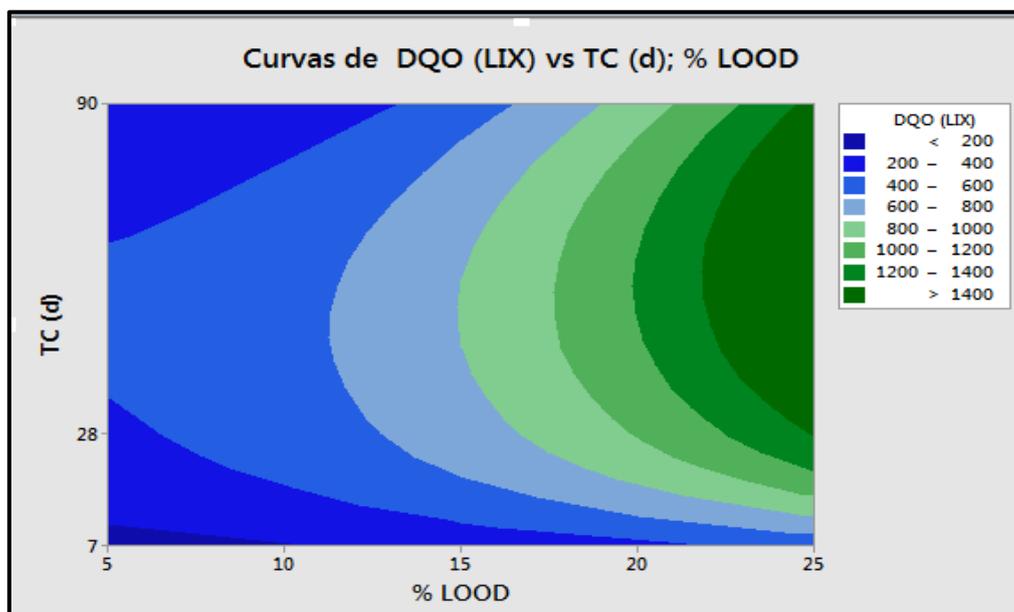
cura e porcentagem de lodo influenciaram positivamente para a lixiviação da concentração de DQO, comprovando assim adequação do modelo.

E ainda de acordo com a Tabela 27, é possível observar que os valores relacionados ao F tabelado (F_{tab}), ao nível de significância de 95%, foram menores que o F calculado (F_{cal}). Isso implica dizer que existem diferenças significativas entre as médias das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo para a concentração de DQO do extrato lixiviado.

A adequação do modelo, também, foi atribuída ao coeficiente de regressão (R^2) o qual foi de 95,44%. Isto implica dizer que, o modelo explica 95,44% dos dados e que a variação máxima explicável foi de 91,38%.

Na Figura 20 encontram-se as curvas de contorno para o ensaio de DQO do extrato lixiviado.

Figura 20. Curvas de contorno para DQO do extrato lixiviado.

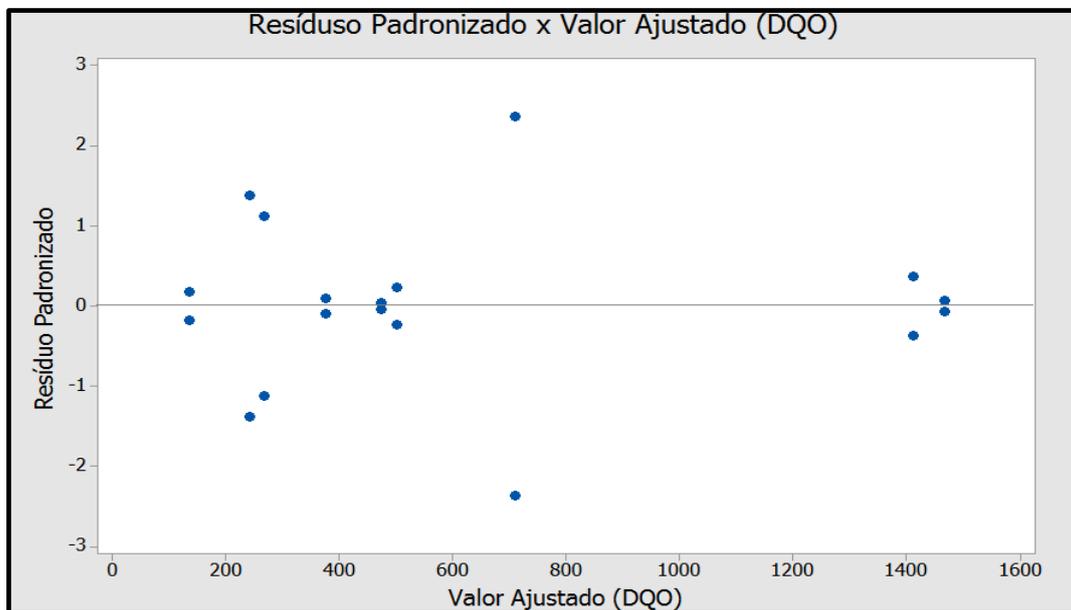


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Avaliando as curvas de contorno apresentadas na Figura 20 constatou-se que o melhor desempenho foi apresentado para um menor tempo de cura e uma menor porcentagem de lodo, conforme mostra os tons de azul mais escuro na parte inferior da figura. Ainda analisando a Figura 20, observou-se que as curvas nos tons verde representam as piores respostas para a concentração de DQO.

Na Figura 21 encontram-se os resultados obtidos para o resíduo e para os valores ajustados da concentração de DQO para o extrato lixiviado.

Figura 21. Valores ajustados para o ensaio de DQO:TC x %lodo do extrato lixiviado.

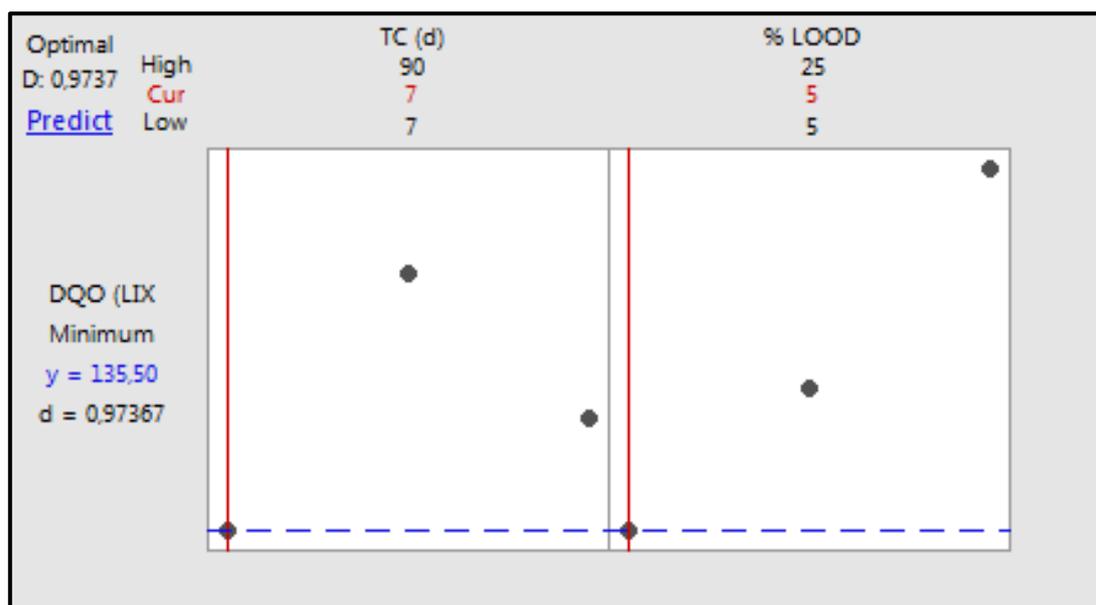


FONTE: dados da pesquisa (2017)

De acordo com o comportamento da Figura 21, observou-se que houve uma acentuada normalidade entre os dados, fato este verificado em virtude da maioria dos dados estarem dispostos sobre a média zero, atestando assim a adequação do modelo linear. Neste sentido, observou-se que os resíduos caem numa faixa de, aproximadamente, - 1,5 e + 1,5.

Já na Figura 22 encontra-se à otimização do processo de estabilização por solidificação das matrizes cimentícias frente ao ensaio DQO. No entanto, o gráfico de otimização mostra o efeito de cada fator, neste caso, tempo de cura e porcentagem de lodo, na função de desejabilidade, neste caso a trataremos de variáveis respostas.

Figura 22. Otimização do ensaio de DQO: TC e % L do extrato lixiviado



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

De acordo com o comportamento apresentado pela Figura 22, observou-se que os melhores valores referentes à concentração de DQO foram atribuídos ao menor tempo de cura e a menor porcentagem de lodo, corresponde à média dos ao tratamentos T1 e T10 (7d; 5% de lodo de curtume). Diante disso, foi possível obter um valor estimado (Y) de 135,50 mg.L⁻¹ de DQO.

Vale salientar que a otimização (Figura 22) do tratamento utilizando a técnica de E/S foi comprovada de acordo com a função desejável (D) do processo, a qual foi de 0,97367. Harrington (1995) e Urquidi (2015), afirmam que, a função desejável de um processo é medida em termos de faixa, nesse sentido a otimização apresentado-se na faixa de 0,80 a 1 implica dizer que as respostas do tratamento estão excelente.

4.4.2 Avaliação Ambiental do Nitrogênio Amoniacal: Extrato Lixiviado

A disposição de resíduo sólidos industriais “in natura” no meio ambiente é uma preocupação das empresas e da comunidade científica. Nesta pesquisa, o foco foi direcionado a lodo de curtume oriundo da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) do curtume Albano Franco e, que elimina para o meio ambiente altas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e de metais pesados.

De acordo com Mota e Von Sperling (2009), além da matéria orgânica e dos metais, uma preocupação também deve ser atribuída à alta concentração de nitrogênio amoniacal existentes nas amostras de lodo de curtume. Esta, por sua vez, pode contaminar o lençol freático e as águas dos rios, promovendo alto consumo de oxigênio dissolvido nas águas pela conversão de amônia em nitrito e, posteriormente em nitrato.

Na Tabela 28 encontram-se os valores da concentração de nitrogênio amoniacal do extrato lixiviado de acordo com a Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 2011.

Tabela 28. Respostas do ensaio de $N-NH_4^+$ do extrato lixiviado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	N – $NH_4^{+(1)}$ $mg.L^{-1}$	N – $NH_4^{+(1)}$ $mg.kg^{-1}$	LMP ⁽²⁾ $(mg.L^{-1})$
Lodo¹	-	-	28	560	-
T1	7	5	5,6	112	20
T2	7	15	7,0	140	20
T3	7	25	8,4	168	20
T4	28	5	5,6	112	20
T5	28	15	8,4	168	20
T6	28	25	11,2	224	20
T7	90	5	5,6	112	20
T8	90	15	8,7	174	20
T9	90	25	16,8	336	20
T10	7	5	4,8	96	20
T11	7	15	5,6	112	20
T12	7	25	8,4	168	20
T13	28	5	5,6	112	20
T14	28	15	7,0	140	20
T15	28	25	12,6	252	20
T16	90	5	5,6	112	20
T17	90	15	11,2	224	20
T18	90	25	15,4	308	20

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; NH_4^+ : Nitrogênio amoniacal; LMP: Limite máximo permissível.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Observou-se na Tabela 28 que todos os tratamentos obtiveram concentrações de nitrogênio amoniacal inferiores ao LMP, o qual é de $20 mg.L^{-1}$ a Resolução 430 (2011) do CONAMA conforme consta na Tabela 27. Uma vez que o lodo de curtume estabilizado apresentou, no seu extrato lixiviado, uma concentração de nitrogênio amoniacal em torno de $28 mg.L^{-1}$, o que o caracteriza como sendo, de fato, um resíduo perigoso.

Tendo em vista que, os melhores resultados observados foram atribuídos aos tratamentos com menor tempo de cura e menor porcentagem de lodo incorporado, que neste caso, foram os tratamentos T1, T4, T7, T10, T13 e T16, conforme a Tabela 28.

Na Tabela 29 encontram-se os valores dos coeficientes do modelo linear adotado para o ensaio do nitrogênio amoniacal do extrato lixiviado.

Tabela 29. Coeficientes do modelo linear para o ensaio de N-NH₄⁺ do extrato lixiviado.

Termos	Coeficientes	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Significância (α = 0,05)
Bo (Constante)	8,417	41,63	3,23	0,000	Significativo
β1 (TC - d)	-2,116	22,24	3,63	0,000	Significativo
β2 (% Lodo)	-3,284	61,02	4,26	0,000	Significativo
β3 (TCx% Lodo)	0,186	4,40	4,26	0,327	Não Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo

É pertinente afirmar com certeza de 95% de confiança que os fatores tempo de cura e porcentagem de lodo influenciaram nas concentrações de N-NH₄⁺ no extrato lixiviado (Tabela 28). De modo que, apenas o fator interação entre as variáveis não apresentou efeito significativo, ou seja, o valor de p ao nível de 95% foi maior que 0,05. Logo, o modelo será melhor representado pela Equação 25.

$$\hat{Y}(\text{N-NH}_4^+) = 8,417 - 2,116\text{TC} - 3,284\%L \quad (25)$$

Em que:

N-NH₄⁺: Nitrogênio Amoniacal, (mg.kg⁻¹);

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo.

Já na Tabela 30 encontram-se os valores da análise de variância (ANOVA) para o ensaio de nitrogênio amoniacal do extrato lixiviado.

Observou-se na Tabela 30, que os valores relacionados ao F tabelado (F_{tab}), ao nível de significância de 95%, foram menores que o F calculado (F_{cal}). Isso implica dizer que existem diferenças significativas entre as médias das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo para a concentração de nitrogênio amoniacal.

Tabela 30. ANOVA para o ensaio de NH_4^+ do extrato lixiviado.

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	224,32	28,040	41,63	3,23	0,000	Significativo
Linear	4	202,88	50,720	22,24	3,63	0,000	Significativo
TC (d)	2	54,19	74,345	61,02	4,26	0,000	Significativo
% Lodo	2	148,69	5,360	4,40	4,26	0,030	Significativo
Interação	4	21,44	1,218			0,573	Não Significativo
Erro	9	10,96					
Puro							
Total	17	235,29					

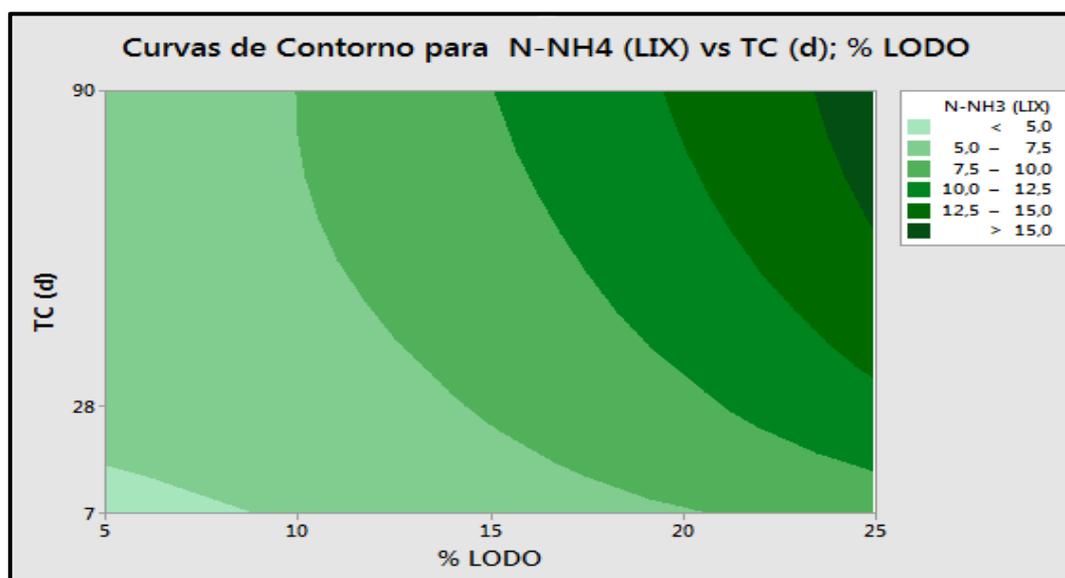
$R^2 = 95,34$ $R_{\text{max}}^2 = 91,20$ $R = 0,814$

LEGENDA: G.L: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo

De acordo com ANOVA (Tabela 30), pode-se concluir que os fatores tempo de cura e porcentagem de lodo influenciaram positivamente para a lixiviação da concentração de N-NH_4^+ , comprovando assim adequação do modelo. Outro fator que comprova adequação do modelo foi atribuída ao coeficiente de regressão (R^2). Isto implica dizer que, o modelo explica 95,34% dos dados.

De acordo com Mota e Von Sperling (2009) elevada concentração de nitrogênio amoniacal acarreta alto consumo de oxigênio dissolvido nas águas em virtude da reação de conversão da amônia à nitrito e nitrato.

Na Figura 23 encontram-se as curvas de contorno para o ensaio de N-NH_4^+ do extrato lixiviado.

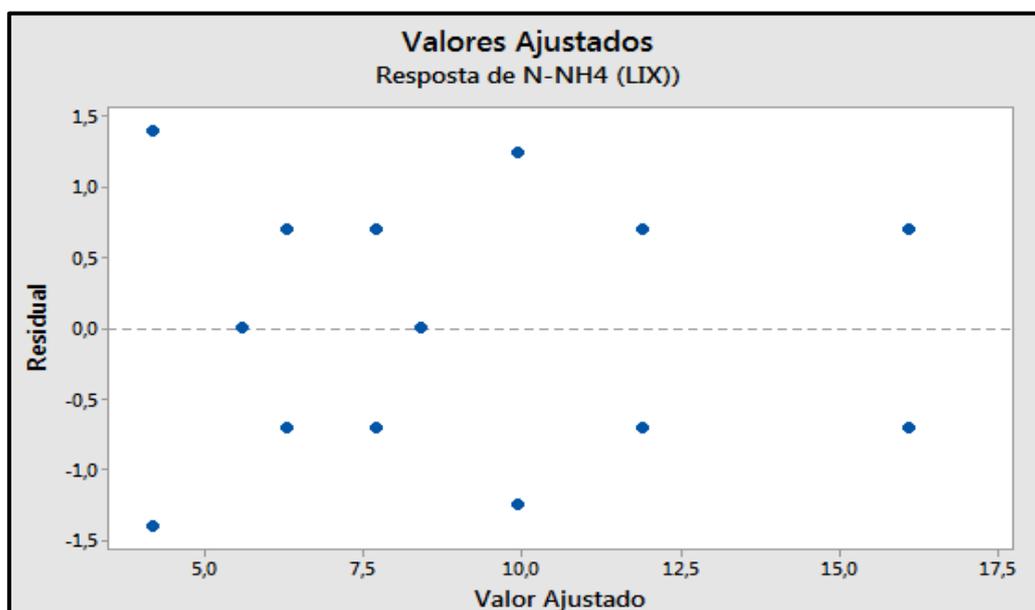
Figura 23. Curvas de contorno para o N-NH_4^+ do extrato lixiviado.

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

O comportamento apresentado na Figura 23 evidencia que os melhores resultados para a concentração de nitrogênio amoniacal foram atribuídos aos tratamentos T1, T4, T7, T10, T13 e T16 os quais incorporaram nas matrizes cimentíceas a menor porcentagem de lodo, a qual foi de 5% variando nos tempos de cura de 7, 28 e 90 dias. Fato este verificado na menor curva localizada na parte inferior esquerda do gráfico.

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos frente aos valores ajustados para o ensaio de nitrogênio amoniacal do extrato lixiviado.

Figura 24. Valores ajustados do resíduo para o ensaio do $N-NH_4^+$ do extrato lixiviado.

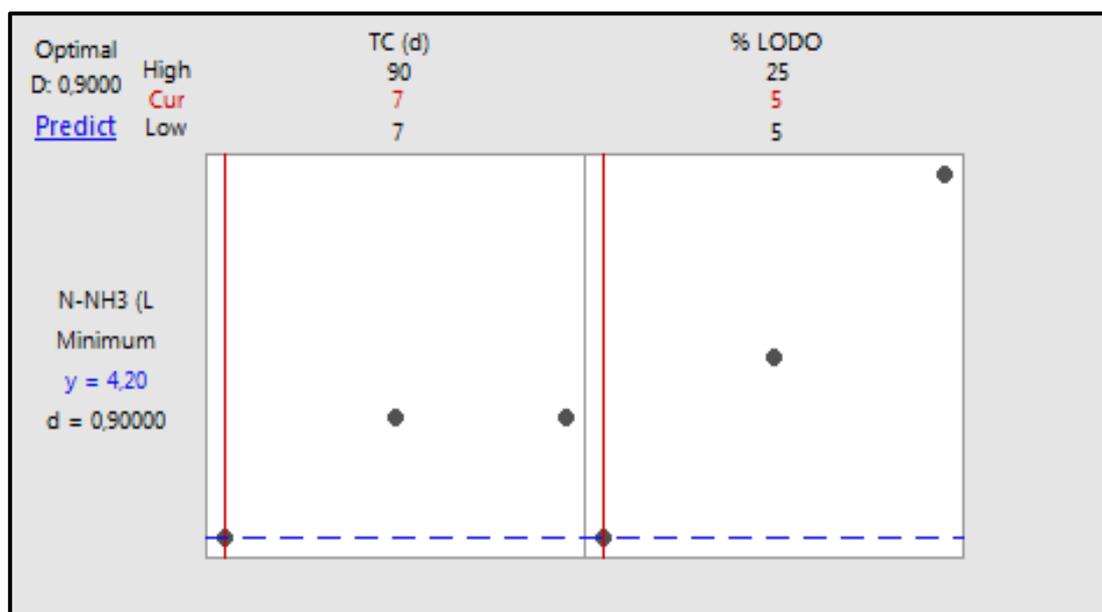


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Ao observar o comportamento da Figura 24, constatou-se que os valores ajustados e os resíduos seguem uma distribuição aleatória em torno da média zero. Desse modo, a mesma figura mostra que o comportamento dos resíduos indica que o erro é bem pequeno pois, os resíduos caem numa faixa, aproximadamente, de -1,4 e +1,4.

Já na Figura 25 encontra-se à otimização do processo de estabilização por solidificação das matrizes cimentícias frente ao ensaio nitrogênio amoniacal. Nesse sentido, o gráfico de otimização mostra o efeito de cada tempo de cura e porcentagem de lodo na função desejável, ou seja, na concentração de nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$).

Figura 25. Otimização do ensaio de N-NH_4^+ :TC e % no extrato lixiviado.



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

De acordo com o comportamento apresentado pela Figura 25, observou-se que os melhores valores referentes à concentração de N-NH_4^+ foram atribuídos ao menor tempo de cura e a menor porcentagem de lodo, correspondendo ao tratamento T1 (7d; 5% de lodo) e a sua repetição T10.

Observou-se que nos tratamentos (T1 e T10) foi encontrado o ponto ótimo do processo de E/S do lodo de curtume no que diz respeito à concentração de nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+), ou seja, é o ponto onde foi observado a menor concentração deste contaminante. Diante disso, foi possível obter um valor estimado (Y) de 4,20 na concentração de nitrogênio amoniacal.

Para Suich (1980) e Conlon (1981), a otimização da estabilização de resíduos perigosos foi comprovado pela função desejável do processo (D) e/ou da variação individual (d), as quais mantiveram mesma magnitude, ou seja, 0,90.

Tendo a otimização obtida na faixa de 0,80 a 1,0 isso implica dizer que, as respostas dos tratamentos encontram-se satisfatório conforme afirmam Montgomery e Runger (2003).

4.4.3 Avaliação Ambiental do Alumínio: Extrato Lixiviado

De acordo com o Ministério da Saúde Portaria N° 36 de 1990, os metais pesados por serem constituintes químicos quando presentes no meio ambiente são responsáveis por inúmeras doenças provocadas ao ser humano.

A toxicidade dos metais pesados depende consideravelmente da forma química do elemento, desse modo às formas mais devastadoras dos metais são aquelas que causam doenças imediatas como uma simples alergia, problemas respiratórios e até cancerígenos levando o indivíduo à morte (GIANNETTI et al, 2002).

Diante da periculosidade de um resíduo sólido industrial, muitos autores afirmam que o processo de E/S é uma técnica viável para tratar resíduos sólidos industriais perigosos (Classe I) convertendo-o a uma classe de menor periculosidade, ou seja, (Classe II), comprovado por Guimarães (2008) ao tratar lodo da indústria de curtume e Dias (2015) e Karamalidis et al., (2007) ao tratar borra oleosa de petróleo.

Assim sendo, nesta pesquisa e de acordo com Manahan (2013), o processo de E/S utiliza como agente aglomerante o cimento Portland cujos principais compostos são: silicato tricálcio; silicato dicálcio; aluminato tricálcio e alumino ferrite de cálcio.

Na Tabela 31 encontram-se as concentrações do metal alumínio no extrato lixiviado. Nessa tabela observou-se que todos os tratamentos com 5% e 15% de lodo de curtume foram aprovados no tratamento de E/S no que diz respeito à concentração do metal alumínio no extrato lixiviado. Desse modo, pode-se afirmar que as matrizes cimentíceas confeccionadas com 5% de lodo tiveram seus tratamentos aprovados.

Tabela 31. Resposta do ensaio do alumínio do extrato lixiviado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	Alumínio (mg.L ⁻¹)	LMP (mg.L ⁻¹)	Alumínio (mg.kg ⁻¹)
Lodo¹	-	-	0,80	-	16,0
T1	7	5	0,10	0,20	2,00
T2	7	15	0,10	0,20	2,00
T3	7	25	0,40	0,20	8,00
T4	28	5	0,15	0,20	3,00
T5	28	15	0,20	0,20	4,00
T6	28	25	0,74	0,20	14,8
T7	90	5	0,10	0,20	2,00
T8	90	15	0,14	0,20	2,80
T9	90	25	0,76	0,20	15,2
T10	7	5	0,10	0,20	2,00
T11	7	15	0,51	0,20	10,2
T12	7	25	0,61	0,20	12,2
T13	28	5	0,19	0,20	3,80
T14	28	15	0,77	0,20	15,4
T15	28	25	0,63	0,20	12,6
T16	90	5	0,17	0,20	3,4
T17	90	15	0,54	0,20	10,8
T18	90	25	0,87	0,20	17,4

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; LMP: Limite máximo permissível.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Na Tabela 31 constatou-se, que a interação entre a porcentagem de lodo de curtume variando o tempo de cura de 7, 28 e 90 dias resultou em tratamentos cujos valores obtidos foram satisfatórios, pois os valores ficaram abaixo do LMP que é de 0,20 mg.L⁻¹ ou 40 mg.kg⁻¹ (T1, T2, T7, T10 e T16), conforme a Tabela 24.

Na Tabela 32 encontram-se os valores do modelo linear proposto para as concentrações do metal alumínio no extrato lixiviado.

Tabela 32. Coeficientes do modelo linear para o alumínio do extrato lixiviado.

Termos	Coeficientes	Valor de f _{cal}	Valor de f _{tab}	Valor de p	Significância (α = 0,05)
β₀ (Constante)	1,234	4,89	3,63	0,000	Significativo
β₁ (TC - d)	- 0,756	3,82	4,26	0,036	Significativo
β₂ (% Lodo)	- 0,982	9,97	4,26	0,011	Significativo
β₃ (TCx% Lodo)	0,607	2,32	3,63	0,047	Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; α = nível de significância; 0,05: Valor de p≤0,05

De acordo com os dados apresentados na Tabela 32 observou-se que, ao nível de 95% de significância, os fatores tempo de cura, porcentagem de lodo e interação entre os fatores das matrizes cimentíceas apresentaram efeitos significativos. Neste caso, é pertinente afirmar com certeza de 95% de significância que os fatores tempo de cura e porcentagem de lodo influenciaram nas concentrações do metal alumínio no extrato lixiviado.

Diante do exposto, encontram-se no modelo todos os coeficientes haja vista que apresentaram efeitos significativos conforme a Equação 26.

$$\hat{Y}(Al_{Lix}) = 1,234 - 0,756TC - 0,982\%L + 0,607TC.\%L \quad (26)$$

Em que:

$Al_{(lix)}$: Concentração do metal Alumínio no extrato lixiviado, (mg.kg⁻¹);

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo;

TC.%L: Interação entre TCx% Lodo.

Já na Tabela 33 encontram-se os valores da análise de variância (ANOVA) para as concentrações do metal alumínio do extrato lixiviado.

Tabela 33. ANOVA para o ensaio do alumínio do extrato lixiviado.

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	31,421	3,9276	4,89	3,63	0,017	Significativo
Linear	4	23,499	5,8749	3,82	4,26	0,008	Significativo
TC (d)	2	6,517	3,2583	9,97	4,26	0,063	Significativo
% Lodo	2	16,983	8,4914	2,32	3,63	0,005	Significativo
Interação	4	7,922	1,9804			0,135	Significativo
Erro Puro	9	7,669	0,8521				
Total	17	30,090					
$R^2=80,37\%$		$Rmax^2=62,94\%$		$R = 0,63$			

LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo

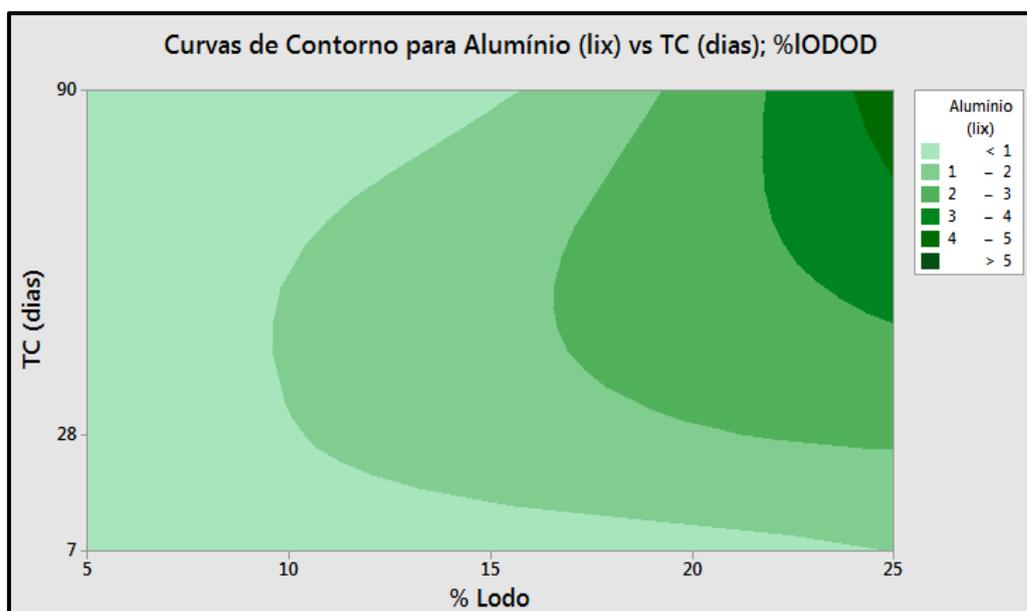
De acordo com a ANOVA (Tabela 33), o modelo proposto foi ajustado em 80,37%, conforme o coeficiente de determinação (R^2). Isso implica dizer que 80,37% dos dados são explicados pelo modelo, tendo em vista ainda que a porcentagem máxima explicável ($Rmax^2$) foi de 62,94% e o coeficiente de correlação (R) foi de igual a 63%. Pode-se então, concluir que os fatores tempo de cura e porcentagem de lodo apresentam

uma correlação média conforme afirmam Montgomery & Rungr (2009). Já com relação ao erro puro, apesar de pouca magnitude estima-se que houve erros ao caso durante o processo.

Ainda em relação à Tabela 33 foi possível observar, também, que os valores relacionados ao F tabelado (F_{tab}), ao nível de significância de 95%, foram menores que o F calculado (F_{cal}) apenas para a constante do modelo e o fator interação entre TC e % de lodo. Isso implica dizer que não existem diferenças significativas entre as médias das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo para a concentração do metal alumínio no extrato lixiviado.

Na Figura 26 encontra-se o comportamento das curvas de contorno em relação as concentrações do metal alumínio no extrato lixiviado.

Figura 26. Curvas de contorno em relação as concentrações do metal alumínio no extrato lixiviado.

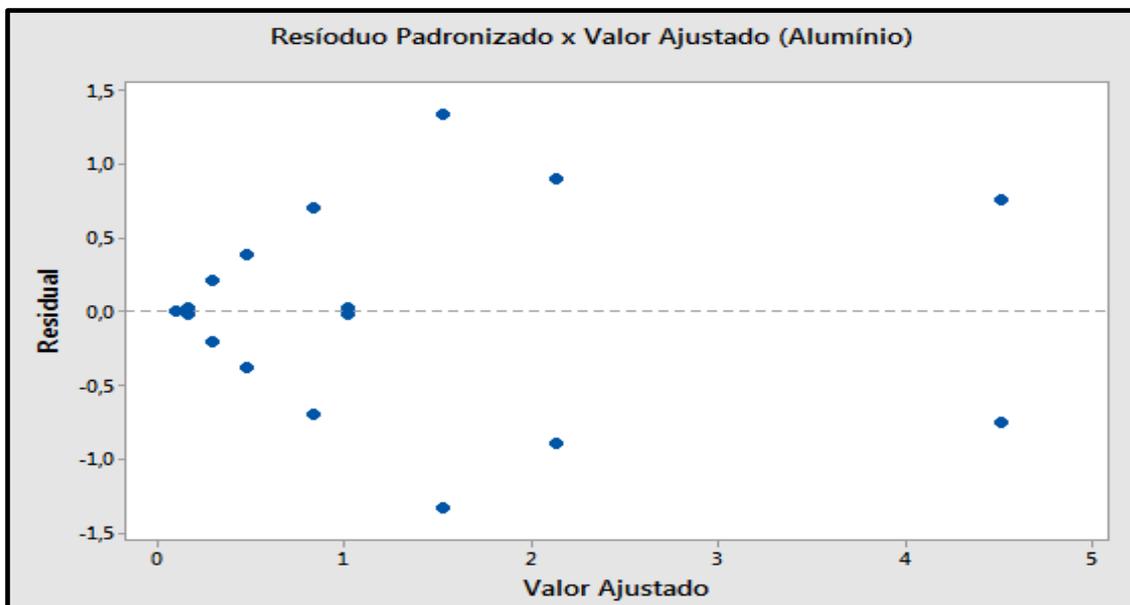


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

De acordo com o comportamento apresentado na Figura 26 observou-se que, ao aumentar a porcentagem de lodo incorporada nas matrizes cimentíceas houve um aumento na lixiviação do metal alumínio. Observou-se ainda que o valor de maior lixiviação deste metal encontra-se na parte inferior esquerda desta figura.

A Figura 27 apresenta os valores ajustados das concentrações do metal alumínio no extrato lixiviado.

Figura 27. Valores ajustados: Alumínio do extrato lixiviado.

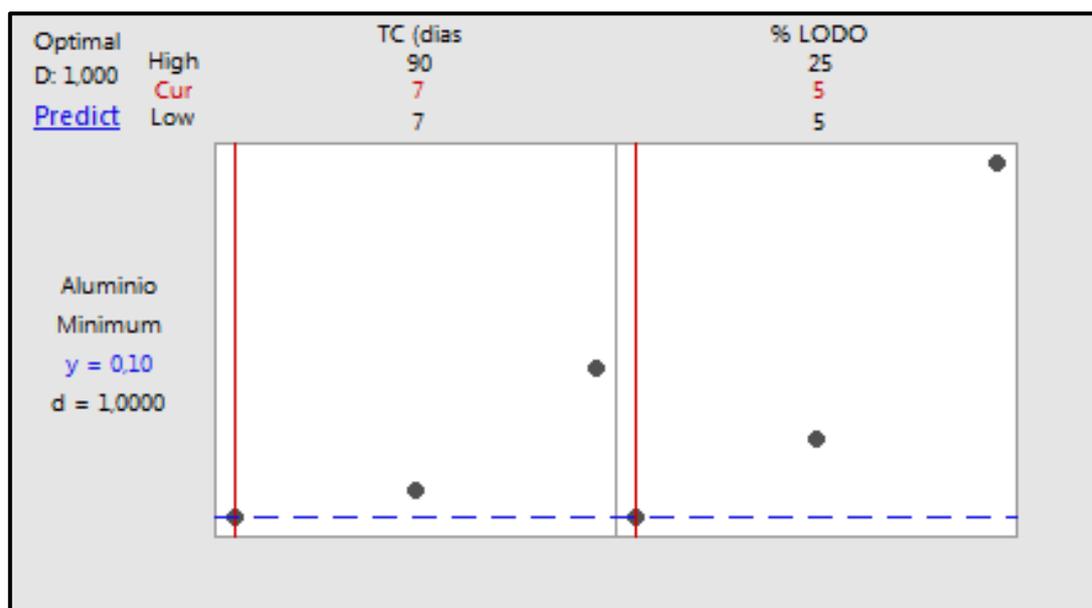


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

O comportamento exibido pela Figura 27 evidenciou uma acentuada normalidade das respostas para a lixiviação do metal alumínio em torno da média zero. Isso implica dizer que, o modelo linear adotado descarta a possibilidade de testar outros modelos, pois os resíduos estão na faixa, aproximadamente, de $-1,4$ e $+1,4$.

Na Figura 28 encontra-se à otimização do processo de estabilização por solidificação das matrizes cimentícias frente às concentrações do metal alumínio no extrato lixiviado para todos os 18 tratamentos.

Figura 28. Otimização do ensaio do alumínio no extrato lixiviado.



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior

Na Figura 28 observou-se que, a otimização do modelo referente à lixiviação do metal alumínio, foi melhorada para o tratamento utilizando o tempo de cura de 7 dias e 5% de porcentagem de lodo, o que possibilitou obter um valor estimado de 0,10% de lixiviação.

De acordo com Suich (1980) e Conlon (1981), a função desejada comprova a otimização do tratamento de estabilização por solidificação aplicado ao lodo de curtume, tendo em vista que a função desejável manteve-se igual a 1,00.

4.4.4 Avaliação Ambiental do Cromo: Extrato Lixiviado

Tendo em vista que os resíduos da indústria de curtume comprometem o meio ambiente em virtude das altas concentrações de cromo no solo devido, sobretudo, às grandes quantidades de retalhos de couro dispostas nos aterros (NUNES, 2012).

A presença, em excesso, do cromo no solo, nas águas subterrâneas e superficiais e no ar afeta o meio ambiente e a saúde dos seres vivos causando inúmeras doenças (BARROS, 2012).

Na Tabela 34 encontram-se dispostos os resultados quantificados das concentrações do metal cromo no extrato lixiviado dos tratamentos incorporando nas matrizes cimentícias porcentagens de 5, 15 e 25% de lodo de curtume nos tempos de cura de 7, 28 e 90 dias. Foi observado que todos os tratamentos foram aprovados no

ensaio de lixiviação com relação à concentração do metal cromo, uma vez que apresentaram concentrações menores que o LMP.

Tabela 34. Resposta do ensaio do cromo no extrato lixiviado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	Cromo Total (mg.L⁻¹)	LMP (mg.L⁻¹)	Cromo Total (mg.kg⁻¹)
Lodo¹	-	-	2,68	5,00	53,6
T1	7	5	0,05	5,00	1,00
T2	7	15	0,32	5,00	6,40
T3	7	25	0,50	5,00	10,0
T4	28	5	0,46	5,00	9,20
T5	28	15	0,57	5,00	11,4
T6	28	25	1,22	5,00	22,4
T7	90	5	0,67	5,00	13,4
T8	90	15	0,91	5,00	18,2
T9	90	25	1,45	5,00	29,0
T10	7	5	0,11	5,00	2,20
T11	7	15	0,36	5,00	7,20
T12	7	25	0,47	5,00	9,40
T13	28	5	0,40	5,00	8,00
T14	28	15	0,67	5,00	13,4
T15	28	25	1,22	5,00	24,4
T16	90	5	0,52	5,00	10,4
T17	90	15	0,86	5,00	17,2
T18	90	25	1,37	5,00	27,4

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; LMP: Limite máximo permissível.

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Verificou-se na Tabela 34 que a maior concentração de cromo lixiviada foi atribuída aos tratamentos com maior incorporação de porcentagem de lodo de curtume, ou seja, os que introduziram em suas matrizes cimentíceas 15% e 25% de lodo. Já a menor quantidade lixiviada foi apresentada para os tratamentos com menor porcentagem de lodo de curtume que foi de 5%.

Na Tabela 34 observou-se ainda que, mantendo-se fixa a porcentagem de lodo de curtume e variando o tempo de cura houve um aumento na concentração do metal cromo porém, permanecendo abaixo do LMP que é 5,0 mg.L⁻¹, conforme a ABNT NBR 10004 (2004) e Tabela 24. Desse modo, constatou-se que todas as matrizes cimentíceas foram classificadas como sendo materiais E/S e pertencentes aos resíduos sólidos não perigosos, Classe II (ABNT NBR - 10004/2004).

Na Tabela 35 encontram-se dispostos os coeficientes do modelo obtido para a concentração de cromo lixiviada.

Tabela 35. Coeficientes do modelo linear para o cromo no extrato lixiviado.

Termos	Coeficientes	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Significância ($\alpha = 0,05$)
Bo (Constante)	0,6739	242,44	3,63	0,000	Significativo
β_1 (TC - d)	-0,2894	242,19	4,26	0,000	Significativo
β_2 (%Lodo)	-0,3645	28,68	4,26	0,000	Significativo
β_3 (TCx%Lodo)	0,1033	13,50	2,63	0,001	Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; α = nível de significância; 0,05: Valor de $p \leq 0,05$

Observou-se na Tabela 35 que todos os valores de p foram menores que 0,05, ao nível de 95% de significância. Desse modo, vale salientar que houve diferenças significativas entre as médias dos fatores e, conseqüentemente, houve efeitos significativos dos fatores tempo de cura e porcentagem de lodo de curtime com as concentrações do metal cromo presente nos tratamentos. Logo, supõe-se que o modelo favoreceu ao experimento sendo, portanto, representado pela Equação 27.

$$\hat{Y}(\text{Cr}) = 0,6739 - 0,2894\text{TC} - 0,3645\%L + 0,1033\text{TC}.\%L \quad (27)$$

Em que:

$\text{Cr}_{(lix)}$: Concentração do metal Cromo no extrato lixiviado, (mg.kg^{-1});

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo;

TC.%L: Interação entre TCx% Lodo.

Já na Tabela 36 encontram-se os valores da análise de variância (ANOVA) para as concentrações do metal cromo do extrato lixiviado.

Tabela 36. ANOVA para o ensaio do cromo no extrato lixiviado.

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	2,9063	0,3633	242,44	3,63	0,000	Significativo
Linear	4	2,7530	0,6882	242,19	4,26	0,000	Significativo
TC (d)	2	1,3751	0,6875	28,68	4,26	0,000	Significativo
% Lodo	2	1,3780	0,6890	13,50	2,63	0,000	Significativo
Interação	4	0,1533	13,50			0,000	Significativo
Erro Puro	9	0,0256	0,003			0,001	
Total	17	2,9318					
$R^2 = 99,13\%$ $R_{max} = 98,35\%$ $R = 0,97$							

LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo

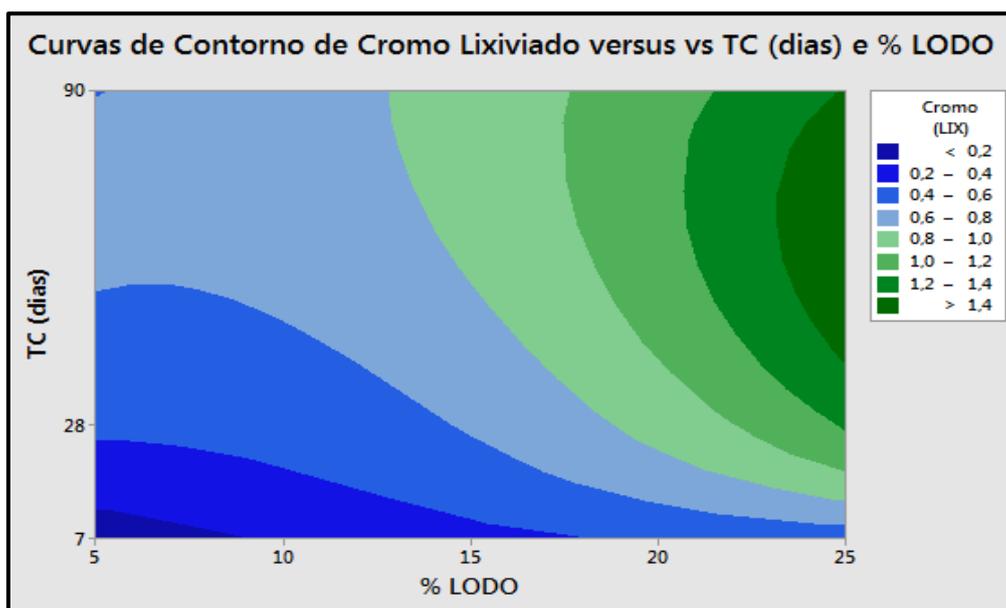
Tendo em vista os resultados da ANOVA (Tabela 36), foi possível observar que os valores relacionados ao F tabelado (F_{tab}), ao nível de significância de 5%, foram menores que o F calculado (F_{cal}) em todos os termos. Isso implica dizer que existem diferenças significativas entre as médias das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo para a concentração do metal cromo no extrato lixiviado.

O modelo proposto (Tabela 36) foi ajustado em 98,13%, conforme o coeficiente de determinação (R^2). Isso implica dizer que 90,13% dos dados são explicados pelo modelo, tendo em vista ainda que a porcentagem máxima explicável (R_{max}^2) foi de 98,35% e o coeficiente de correlação (R) foi de igual a 96,51% podendo, então concluir que os fatores tempo de cura e porcentagem de lodo apresentam uma correlação excelente conforme afirmam Montgomery e Runger (2009).

Em função do coeficiente de correlação, pode-se ressaltar que os fatores envolvidos no tratamento apresentam uma correlação perfeita. E de acordo com o erro puro pode-se afirmar que, ocorreu erros ao acaso durante o processo.

Na Figura 29 encontra-se o comportamento das curvas de contorno relacionadas às concentrações do metal cromo no extrato lixiviado das matrizes cimentícias.

Figura 29. Curvas de contorno para o ensaio do cromo no extrato lixiviado.



FONTE: Dados da pesquisa (2017)

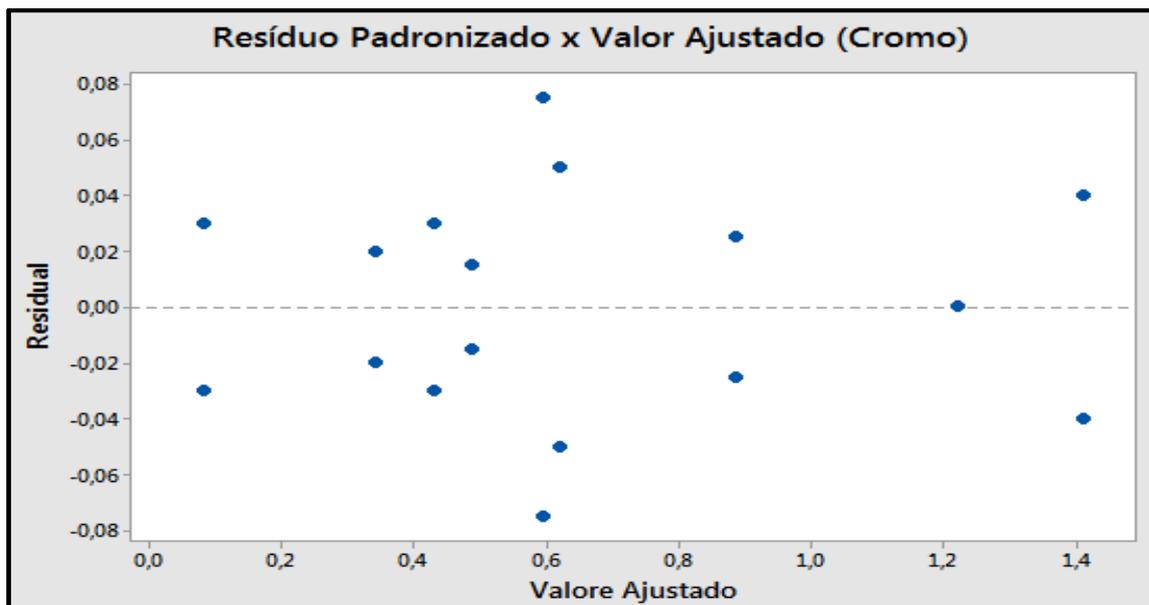
De acordo com o comportamento das curvas de contorno na Figura 29, ao adicionar uma maior porcentagem de lodo de curtume às matrizes cimentícias observou-se um elevado aumento na concentração do metal cromo no extrato lixiviado, fato este verificado na parte inferior esquerda da figura citada anteriormente.

Guimarães (2008), afirma que ao aumentar a porcentagem de lodo nas matrizes cimentícias no mesmo tempo de cura tem-se elevação da concentração do metal cromo no extrato lixiviado, o que reforça o comportamento desenvolvido nos tratamentos das matrizes cimentícias conforme a Tabela 34.

Corroborando com a ideia de Guimarães (2008), Pablos et al., (2009) afirmam que ao utilizarem resíduo sólido industrial constituído por areia de fundição, após ser submetido ao processo de E/S, obtiveram concentração de cromo lixiviado de $0,034 \text{ mg.L}^{-1}$ o que corresponde a $0,68 \text{ mg.kg}^{-1}$ podendo, desse modo, classificar o material cimentício aprovado no teste de lixiviação conforme consta na ABNT NBR 10004 (2004).

Na Figura 30 encontra-se os valores ajustados das concentrações do metal cromo no extrato lixiviado.

Figura 30. Valores ajustados das concentrações do metal cromo no extrato lixiviado.

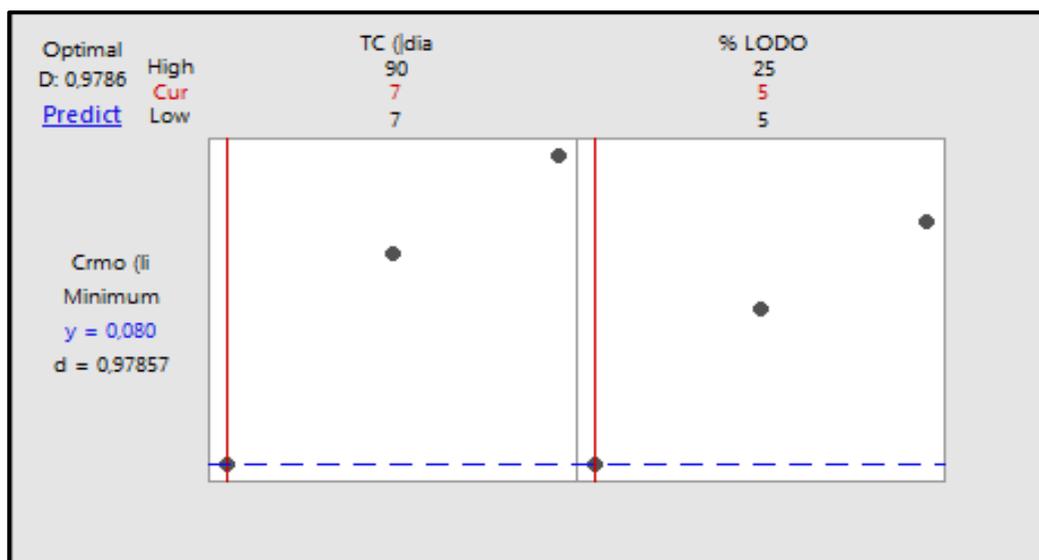


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Constatou-se na Figura 30 que os valores ajustados e os resíduos seguem uma distribuição aleatória em torno da média zero. Desse modo, a mesma figura mostra que o comportamento dos resíduos indica que o modelo adotado é, de fato, linear pois os resíduos caem numa faixa, aproximadamente, de - 0,08 e + 0,08.

Já na Figura 31 encontra-se à otimização do processo de estabilização por solidificação das matrizes cimentícias frente às concentrações do metal cromo no extrato lixiviado.

Figura 31. Otimização das concentrações lixiviada do metal cromo: TC e % de lodo.



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior

De acordo com o comportamento apresentado pela Figura 31, observou-se que os valores referentes à lixiviação do metal cromo foram melhorados para o tratamento utilizando o tempo de cura for de 7 dias e porcentagem de lodo igual a 5%, o que possibilitou obter um valor estimado (Y) de 0,08% de lixiviação.

Analisando a Figura 31 foi possível observar que, mesmo havendo uma porcentagem maior de lodo, os resultados obtidos ainda encontram-se abaixo dos LMP. Nesse sentido é conveniente ressaltar que, a otimização do processo de E/S foi atribuída à função desejável cujo valor foi igual 0,9786.

Vale ressaltar que a avaliação ambiental no extrato lixiviado foi satisfatória, fato este verificado em função da otimização do processo de E/S tratando lodo de curtume e, cuja função desejável para os contaminantes analisados situou numa faixa de 0,80 a 1,0 (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

4.5 AVALIAÇÃO AMBIENTAL NO EXTRATO SOLUBILIZADO

Visando classificar o material estabilizado como Classe IIA (Não Inertes) e IIB (Inertes) em conformidade à ABNT NBR 10004 (2004). Essa norma, portanto, não dispõem de LMP para as concentrações dos contaminantes DQO e $N-NH_4^+$ para o extrato solubilizado, sendo necessário dispor dos padrões de potabilidade da água estipulados na Portaria do MS nº 2914 (2011) e a Resolução CONAMA Nº 430 (2011) e que encontram-se apresentados na Tabela 24.

4.5.1 Avaliação Ambiental da Demanda Química de Oxigênio: Extrato Solubilizado

De acordo com Dias (2015), OMS sob a Portaria 2914 (2011), CONAMA sob a Resolução nº 430 (2011) e ABNT NBR 10004 (2004) cujos LMP encontram-se dispostos na Tabela 24, para que o material seja classificado como resíduo inerte, o mesmo deverá apresentar no extrato solubilizado o LMP da concentração de DQO de 10 $mg.L^{-1}$. Desse modo, observou-se que todos os tratamentos das matrizes cimentícias os quais foram submetidos ao ensaio de solubilização foram classificados como resíduos pertencentes a Classe IIA, ou seja, não inertes.

Na Tabela 37 encontram-se os resultados das concentrações de DQO no extrato solubilizados das matrizes cimentícias.

Tabela 37. Respostas do ensaio de DQO do extrato solubilizado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	DQO mg.L ⁻¹	DQO mg.kg ⁻¹	LMP (mg.L ⁻¹)
Lodo¹	-	-	317	1269	10
T1	7	5	103	412	10
T2	7	15	104	416	10
T3	7	25	261	1044	10
T4	28	5	85	340	10
T5	28	15	156	624	10
T6	28	25	291	1164	10
T7	90	5	150	600	10
T8	90	15	165	660	10
T9	90	25	425	1700	10
T10	7	5	118	472	10
T11	7	15	154	616	10
T12	7	25	216	864	10
T13	28	5	109	432	10
T14	28	15	193	772	10
T15	28	25	384	1536	10
T16	90	5	173	692	10
T17	90	15	193	772	10
T18	90	25	441	1746	10

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; DQO: demanda química de oxigênio; LMP: Limite máximo permissível; NR: não realizou o ensaio de solubilização

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Na Tabela 37 observou-se que todos os tratamentos das matrizes submetidas ao ensaio de solubilização apresentaram concentrações de DQO superiores ao LMP sendo, poranto, classificados como resíduos não inertes (Classe IIA), de forma a apresentar como características combustibilidade, biodegradabilidade e solubilidade em água conforme a ABNT NBR 10004 (2004).

Ao submeter os dados referentes às concentrações solubilizadas de DQO à tratamentos estatísticos e utilizando software MINITAB[®] 17 (2014), foi possível obter valores para os coeficientes que explicará o processo conforme consta na Tabela 38.

Tabela 38. Coeficientes do modelo linear para a concentração de DQO no extrato solubilizado.

Termos	Coeficientes	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Significância ($\alpha = 0,05$)
Bo (Constante)	206,22	47,48	3,63	0,000	Significativo
β_1 (TC - d)	- 46,9	14,54	4,26	0,002	Significativo
β_2 (%Lodo)	130,1	80,40	4,26	0,001	Significativo
β_3 (TCx%Lodo)	39,2	4,35	3,63	0,031	Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; α = nível de significância; 0,05: Valor de $p \leq 0,05$.

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Conforme a Tabela 38 foi possível observar que, ao nível de 5% de probabilidade de erro, houve diferenças significativas entre as médias, havendo assim efeitos significativos dos fatores tempo de cura e porcentagem de lodo com a concentração de DQO no extrato solubilizado dos tratamentos. Logo, supõe-se que o modelo favoreceu ao experimento sendo, portanto, representado pela Equação 28.

$$\hat{Y}(DQO_{(Sol)}) = 206,22\beta_0 - 46,9\beta_1 + 130,1\beta_2 + 39,2\beta_3 \quad (28)$$

Em que:

$(DQO_{(Sol)})$: Concentração de DQO no extrato solubilizado, $(mg.kg^{-1})$;

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo;

TC.%L: Interação.

Já na Tabela 39 encontram-se os resultados da ANOVA para as respostas das concentrações de DQO solubilizada.

Na Tabela 39 verificou-se que os dados obtidos se ajustam ao modelo proposto em 92,14% e o modelo consegue explicar 83,36% dos dados, desse modo o modelo linear é o que melhor representa a solubilização das concentrações de DQO.

Tabela 39. ANOVA para o ensaio de DQO no extrato solubilizado.

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	201544	25193	47,48	3,63	0,000	Significativo
Linear	4	184641	46160,2	14,54	4,26	0,000	Significativo
TC (d)	2	28320	14160,2	80,40	4,26	0,002	Significativo
% Lodo	2	156320	78160,2	4,35	3,63	0,000	Significativo
Interação	4	16903	4225,8			0,003	Significativo
Erro Puro	9	8749	792,1				
Total	17	210293					
$R^2=95,84\%$ $R_{max^2}=92,14\%$ $R=0,8336$							

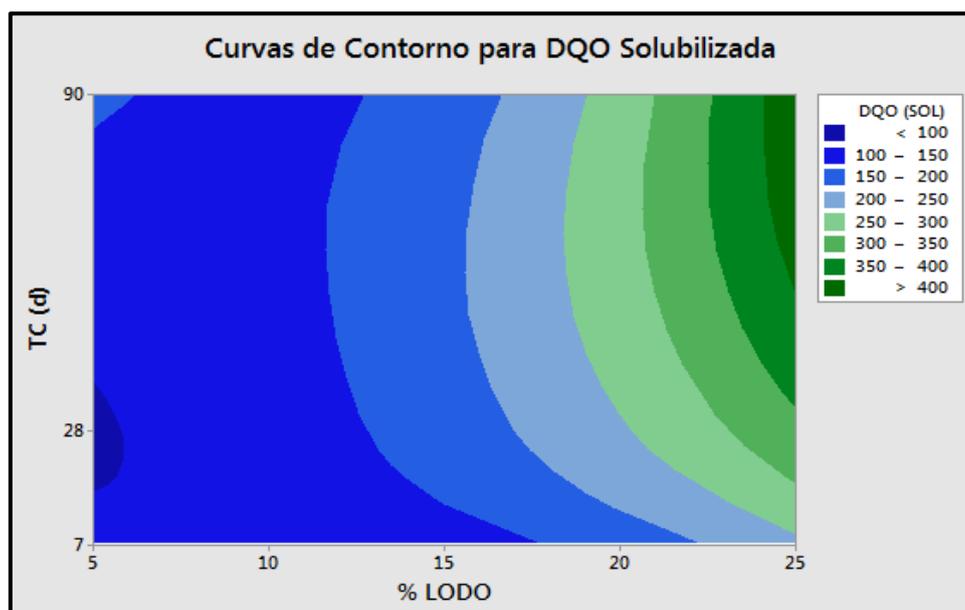
LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; Sig: significativo; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo.

De acordo com a ANOVA (Tabela 39) observou-se que os valores relacionados ao F tabelado (F_{tab}), ao nível de significância de 95%, foram menores que o F calculado (F_{cal}) em todos os termos. Isso implica dizer que existem diferenças significativas entre as médias das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo para a concentração do metal cromo no extrato lixiviado.

E ainda analisando a Tabela 39, observou-se que houve interação entre as variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo pois, à medida que aumentava a incorporação de lodo de curtume variando o tempo de cura tinha-se um aumento na concentração de DQO.

Na Figura 32 encontram-se as curvas de contornos para as concentrações de DQO no extrato solubilizados das matrizes cimentícias.

Figura 32. Curvas de Contorno para ensaio de DQO no extrato solubilizado.

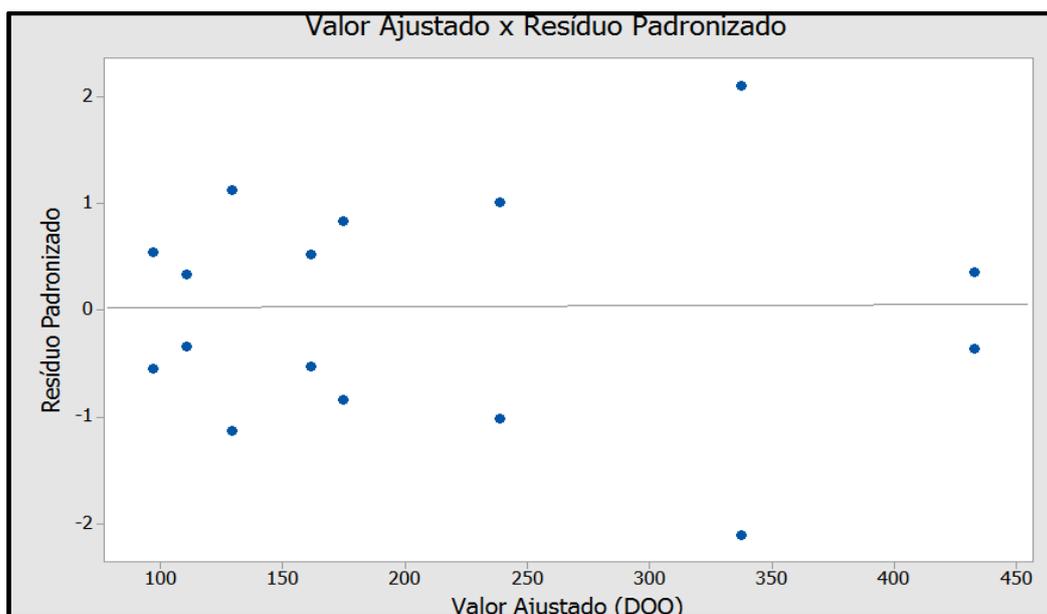


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Na Figura 32 verificou-se que os melhores resultados para a concentração de DQO solubilizada foram atribuídos aos tratamentos incorporados com a menor porcentagem de lodo e um menor tempo de cura. Fato este, portanto, relacionado aos menores valores da concentração de DQO solubilizada, verificado pelos tratamentos T1 e T10, ambos com tempo de cura de 7 dias e 5% de lodo.

Na Figura 33 encontra-se os resultados obtidos para o resíduo e os valores ajustados para as concentrações de DQO do extrato solubilizado.

Figura 33. Valores ajustados para o ensaio de DQO no extrato solubilizado.

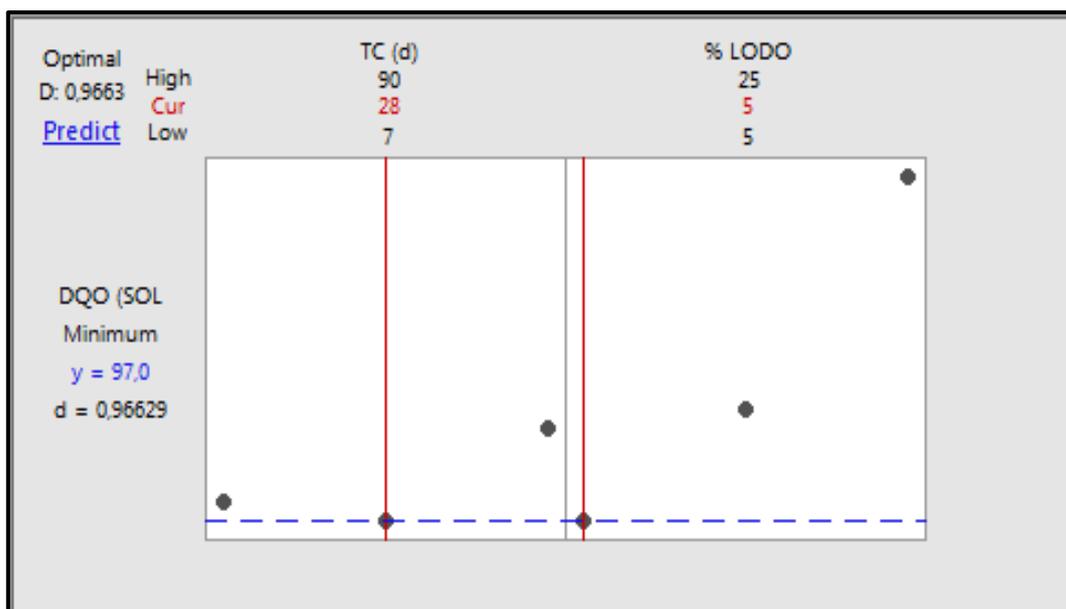


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Na Figura 33, observou-se que tanto os valores dos resíduos quanto dos valores ajustados apresentaram-se aleatoriamente em torno da média zero. Confirmando, nesse sentido, que o modelo linear adotado encontra-se adequado uma vez que os resíduos caem numa faixa, de aproximadamente, - 2 e + 2.

Já na Figura 34 encontra-se à otimização do processo de E/S das matrizes cimentícias para as concentrações de DQO do extrato solubilizado.

Figura 34. Otimização do ensaio de DQO no extrato solubilizado.



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior

Na Figura 34, observou-se que a otimização do processo de E/S teve como ponto ótimo para as concentrações solubilizadas de DQO os tratamentos incorporando 5 % de lodo de curtume e empo de cura de 28 dias. Desse modo, o valor ótimo (\hat{Y}_s) das concentrações de DQO no extrato solubilizado foi igual a 97. E a função desejável nesse processo foi de, aproximadamente, 0,97, o que corresponde a uma adequação do modelo.

4.5.2 Avaliação Ambiental do Nitrogênio Amoniacal: Extrato Solubilizado

Vale salientar que, tendo as respostas das concentrações de nitrogênio amoniacal das matrizes cimentíceas sido aprovadas no ensaio de lixiviação apresentando valores inferiores ao LMP de 20 mg.L⁻¹ estabelecidos pela Portaria n° 2914 do MS (2011), Resolução CONAMA n° 430 (2011) da ABNT NBDR 10006 (2004), todos os tratamentos foram submetidos ao ensaio de solubilização com o objetivo de classificá-los em inérgos ou não inérgos.

Na Tabela 40 encontram-se as respostas da concentração de nitrogênio amoniacal solubilizado das matrizes cimentíceas, após tratamento de E/S do lodo de curtume.

Tabela 40. Respostas do ensaio do N-NH₄⁺ do extrato solubilizado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	N – NH ₄ ⁺ mg.L ⁻¹	N – NH ₄ ⁺ mg.kg ⁻¹	LMP (mg.L ⁻¹)
Lodo¹	-	-	22,4	89,6	-
T1	7	5	5,60	22,4	20
T2	7	15	7,00	28,0	20
T3	7	25	8,40	33,6	20
T4	28	5	8,40	33,60	20
T5	28	15	11,20	44,8	20
T6	28	25	16,80	67,2	20
T7	90	5	8,40	33,60	20
T8	90	15	11,20	44,8	20
T9	90	25	14,00	56,0	20
T10	7	5	5,80	23,3	20
T11	7	15	8,40	33,6	20
T12	7	25	9,80	39,2	20
T13	28	5	8,40	33,6	20
T14	28	15	9,80	39,2	20

“continua”

Tabela 40. Respostas do ensaio do N-NH₄⁺ do extrato solubilizado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	N – NH ₄ ⁺ mg.L ⁻¹	N – NH ₄ ⁺ mg.kg ⁻¹	LMP (mg.L ⁻¹)
Lodo ¹	-	-	22,4	89,6	-
T15	28	25	14,00	56,0	20
T16	90	5	8,40	33,6	20
T17	90	15	12,60	50,4	20
T18	90	25	14,00	56,0	20

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; NH₄⁺: Nitrogênio amoniacal; LMP: Limite máximo permissível
 FONTE: Dados da pesquisa, (2017)

Observou-se na Tabela 40 que todas as respostas dos tratamentos das matrizes cimentícias apresentaram concentrações de nitrogênio amoniacal inferiores ao LMP, o que segundo o ANEXO G da ABNT NBR 10006 (2004), classifica os resíduos como pertencente à Classe IIA, ou seja, apresentam propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade e solubilização em água.

Na Tabela 41 encontram-se dispostos os coeficientes do modelo linear obtido para as concentrações de nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺) do extrato solubilizado.

Tabela 41. Coeficientes do modelo linear para a concentração de N-NH₄⁺ no extrato solubilizado.

Termos	Coeficientes	Valor de f _{cal}	Valor de f _{tab}	Valor de p	Significância (α = 0,05)
Bo (Constante)	9,956	34,58	3,63	0,000	Significativo
β1 (TC - d)	- 2,956	30,08	4,26	0,000	Significativo
β2 (%Lodo)	2,878	39,08	4,26	0,000	Significativo
β3 (TCx%Lodo)	0,156	1,33	3,63	0,329	Não Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; α = nível de significância; 0,05: Valor de p≤0,05, NSignificativo: não significativo

Com relação à Tabela 41 foi possível observar, que os valores relacionados ao F tabelado (F_{tab}), ao nível de significância de 5%, foram menores que o F calculado (F_{cal}) com exceção apenas do fator interação entre tempo de cura e porcentagem de lodo. Isso implica dizer que existem diferenças significativas entre as médias das variáveis tempo

de cura e porcentagem de lodo para a concentração nitrogênio amoniacal no extrato solubilizado.

Ainda de acordo com a Tabela 41 apenas o fator intreração entre as variáveis não apresentou efeito significativos ao nível de significância de 95%. Assegurando dessa forma, que a concentração de nitrogênio amoniacal no extrato solubilizado apresentou influência das variáveis tempo de cura e da porcentagem de lodo. Sendo assim, participaram do modelo linear apenas os coeficientes que apresentaram efeitos significativos conforme a Equação 29.

$$\hat{Y}(\text{N-NH}_4^+) = 9,956 - 2,956\text{TC} + 2,878\%L \quad (29)$$

Em que:

$\text{N-NH}_4^+_{(\text{sol})}$: Concentração de nitrogênio amoniacal no extrato solubilizado, (mg.kg^{-1});

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo.

Na Tabela 42 encontram-se os resultados da análise de variância (ANOVA) para as respostas de nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) do extrato solubilizado.

Tabela 42. ANOVA para o ensaio de N-NH_4^+ do extrato solubilizado.

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	187,724	187,724	34,58	3,63	0,000	Significativo
Linear	4	180,756	180,756	30,08	4,26	0,000	Significativo
TC (d)	2	78,618	78,618	39,08	4,26	0,000	Significativo
% Lodo	2	102,138	39,309	1,33	3,63	0,000	Significativo
Interação	4	6,969	1,742			0,329	Não Significativo
Erro Puro	9	11,760	1,307				
Total	17	199,484					
$R^2=94,10\%$ $R_{\text{max}}^2=88,86\%$ $R = 0,76$							

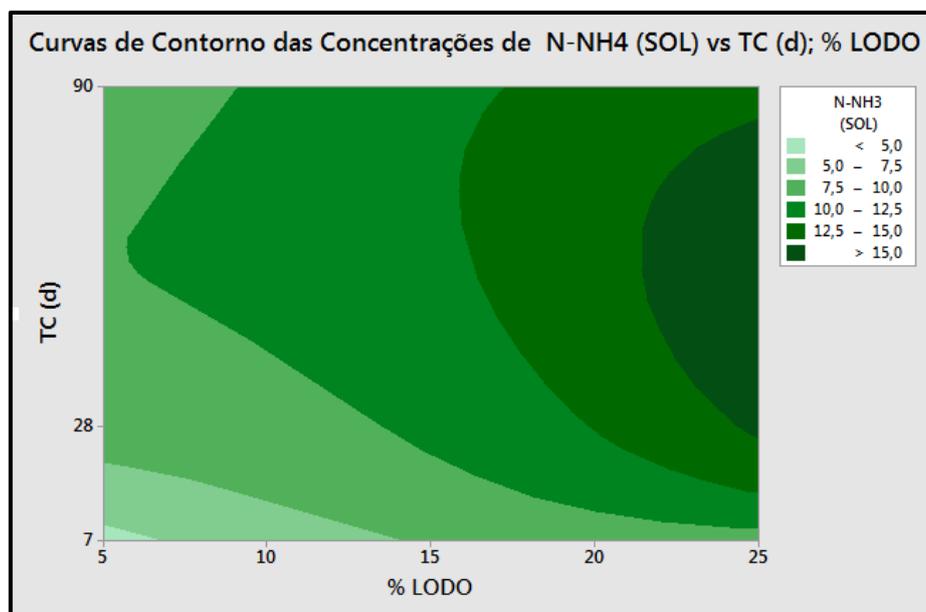
LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; NSignificativo: não significativo; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo

Observando a Tabela 42, verificou-se que os dados obtidos se ajustam ao modelo proposto tendo, portanto, uma variabilidade explicável de 94,10%. E neste caso, o modelo obtido explica 88,86% de variabilidade dos dados, desse modo o modelo

linear é o que melhor representa a solubilização das concentrações de nitrogênio amoniacal.

Na Figura 35 encontram-se as curvas de contornos para as concentrações de $N-NH_4^+$ no extrato solubilizados das matrizes cimentícias.

Figura 35. Curvas de contornop para o ensaio de $N-NH_4^+$ do extrato solubilizado.



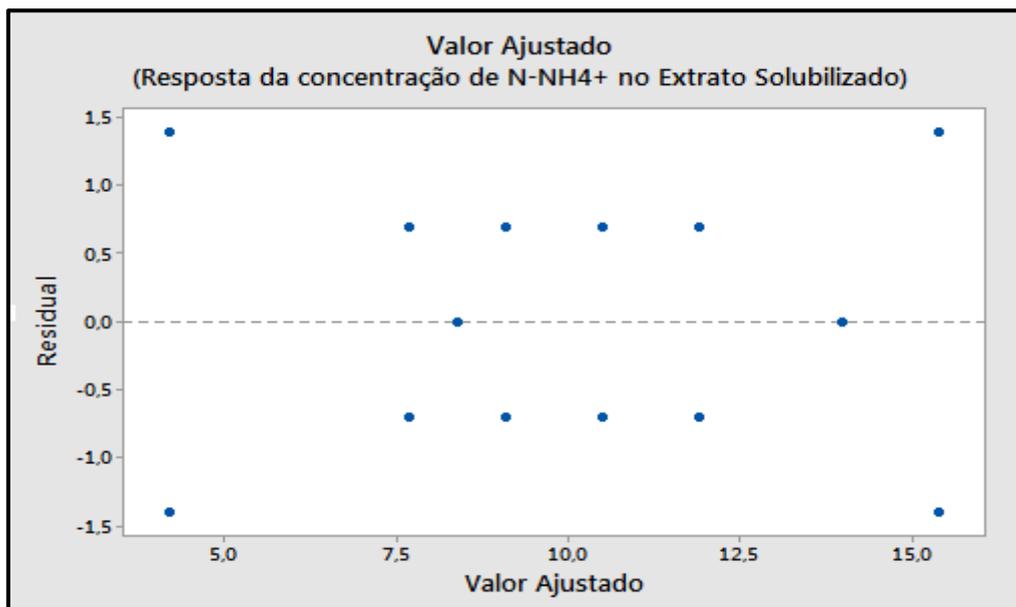
FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Analisando a Figura 35, verificou-se que os melhores resultados para a concentração de nitrogênio amoniacal solubilizada foram atribuídos aos tratamentos incorporados com a menor porcentagem de lodo de curtume e o menor tempo de cura. Fato este, verificado nos tratamentos T1 e T10, ambos com tempo de cura de 7 dias e 5% de lodo de curtume. Desse modo, a região que evidencia este fato encontra-se representada pela menor curva localizada na parte inferior desta figura.

Observou-se na Figura 35 que, à medida que aumentava a incorporação de lodo de curtume e variava o tempo de cura tinha-se um aumento na concentração de nitrogênio amoniacal. Dias (2015), confirma que um nível baixo de resíduo e um nível alto de tempo de cura ou vice versa obtém-se resultados mais otimizados para resíduos tratados por E/S.

A Figura 36 mostra os resíduos contra os valores ajustados para as respostas da concentração de nitrogênio amoniacal no extrato solubilizado.

Figura 36. Valores ajustados para o ensaio de nitrogênio amoniacal solubilizado.

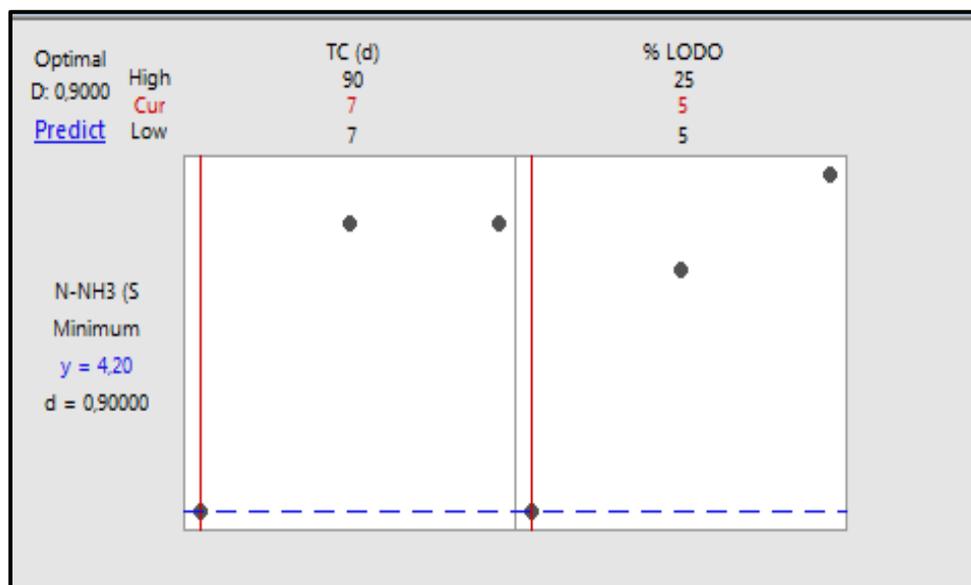


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Observou-se que, no comportamento dos resíduos na Figura 36, os valores ajustados e os resíduos apresentaram-se distribuídos aleatoriamente em torno da média zero. Cofirmando nesse sentido que, o modelo linear adotado encontra-se adequado, uma vez que os resíduos caem numa faixa de -1,5 e +1,5.

Já na Figura 37 encontra-se a otimização do ponto ótimo para o processo de estabilização por solidificação das matrizes cimentícias relacionados às concentrações de nitrogênio amoniacal do extrato solubilizado.

Figura 37. Otimização do ensaio de N-NH₄⁺ no extrato solubilizado.



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior

A otimização mostra o efeito de cada tempo de cura e porcentagem de lodo na função desejável. Desse modo, observouse na Figura 37 que os valores referentes ao ensaio de nitrogênio amoniacal solubilizado foram melhorados para os tratamentos utilizando tempo de cura de 7 dias e porcentagem de lodo igual a 5%. Dessa forma, foi possível obter um valor estimado (Y) de 4,20 na concentração de nitrogênio amoniacal solubilizada.

Ainda de acordo com a Figura 37 observou-se a eficiência desse processo de E/S tratando lodo de curtume, foi comprovada pela otimização da função desejável cujo valor foi de 0,90. havendo um processo apresentando uma faixa de otimização de 0,80 a 1,0 implica dizer que as respostas dos tratamentos encontram-se satisfatórias conforme afirmam Montgomery e Runger (2003).

4.5.3 Avaliação Ambiental do Alumínio: Extrato Solubilizado

Na Tabela 43 encontram-se as respostas para o ensaio do alumínio no extrato solubilizados das matrizes cimentícias. Vale salientar que, dos tratamentos aplicados nas matrizes cimentícia apenas os tratamentos T1, T2, T4, T7, T10, T11, T13 e T16 foram aprovados no ensaio de lixiviação sendo, portanto, submetidos ao ensaio de solubilização e assim, verificar sua classificação em resíduos Classe II A estando os demais classificados como resíduos perigosos.

Tabela 43. Respostas do ensaio do alumínio do extrato solubilizado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	Alumínio (mg.L ⁻¹)	Alumínio (mg.kg ⁻¹)	LMP (mg.L ⁻¹)
Lodo¹	-	-	2,57	10,28	0,20
T1	7	5	0,71	2,84	0,20
T2	7	15	0,40	1,60	0,20
T3	7	25	0,40	1,60	0,20
T4	28	5	1,25	5,00	0,20
T5	28	15	1,15	4,60	0,20
T6	28	25	6,47	25,9	0,20
T7	90	5	1,57	6,28	0,20
T8	90	15	1,11	4,44	0,20
T9	90	25	9,16	36,6	0,20
T10	7	5	0,76	3,04	0,20
T11	7	15	1,10	4,40	0,20

“continua”

Tabela 43. Respostas do ensaio do alumínio do extrato solubilizado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	Alumínio (mg.L ⁻¹)	Alumínio (mg.kg ⁻¹)	LMP (mg.L ⁻¹)
Lodo¹	-	-	2,57	10,28	0,20
T12	7	25	1,23	4,92	0,20
T13	28	5	0,56	2,24	0,20
T14	28	15	1,15	4,60	0,20
T15	28	25	8,41	33,4	0,20
T16	90	5	0,76	3,04	0,20
T17	90	15	1,96	7,84	0,20
T18	90	25	9,00	36,0	0,20

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; LMP: Limite máximo permissível.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Na Tabela 43, observou-se que todos os tratamentos das matrizes submetidas ao ensaio de solubilização apresentaram concentrações do metal alumínio superiores ao LMP que, de acordo com a ABNT NBR 10006 (2004c) é de 0,20 mg.L⁻¹ (Tabela 27) sendo, poranto, classificados como resíduos não inertes (Classe IIA), de forma a apresentar como características combustibilidade, biodegradabilidade e solubilidade em água conforme a ABNT NBR 10004 (2004).

De acordo com os valores observados do alumínio no extrato solubilizado é importante ressaltar que, a presença deste metal em amostras dispostas no meio ambiente podem contaminar as águas subterrâneas e dos mananciais causando inúmeras doenças aos seres humanos.

De acordo com Rosalino (2011), os efeitos nocivos do alumínio quando ingeridos pelos humanos são doenças neurológicas como a encefalopatia, Parkinson, esclerose lateral amiotrófica e Alzheimer.

Na Tabela 44 encontram-se os valores para os coeficientes do modelo obtido para a concentração do metal alumínio no extrato solubilizado.

Tabela 44. Coeficientes do modelo linear para o ensaio do alumínio no extrato solubilizado.

Termos	Coeficientes	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Significância ($\alpha = 0,05$)
Bo (Constante)	2,619	80,82	3,63	0,000	Significativo
β_1 (TC - d)	1,307	43,03	4,26	0,026	Significativo
β_2 (%Lodo)	3,159	118,60	4,26	0,000	Significativo
β_3 (TCx%Lodo)	1,995	29,51	3,63	0,000	Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; α = nível de significância; 0,05: Valor de $p \leq 0,05$

De acordo com a Tabela 44 todos os coeficientes apresentaram efeitos significativos, desse modo concluiu-se que a 5% de probabilidade de erro a concentração do metal alumínio no extrato solubilizado apresentou influência das variáveis tempo de cura e da porcentagem de lodo. O modelo que melhor explica esse processo para a concentração de alumínio no extrato solubilizado encontra-se representado pela Equação 30.

$$\hat{Y}(\text{Alumínio}_{\text{solubilizado}}) = 2,619 + 1,307TC + 3,159\%L + 1,995TC.\%L \quad (30)$$

Em que:

$\hat{Y}(\text{Alumínio}_{\text{solubilizado}})$: Concentração do alumínio no extrato solubilizado, (mg.kg^{-1});

TC: Tempo de cura. d;

%L: Porcentagem de lodo;

TC.%L: Interação entre TCx%Lodo.

Já na Tabela 45 encontra-se os valores da análise de variância para as concentrações do metal alumínio no extrato solubilizado.

Tabela 45. ANOVA para o ensaio do alumínio no extrato solubilizado.

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	167,337	20,9171	55,16	3,29	0,000	Significativo
Linear	4	122,575	30,6437	80,82	3,63	0,000	Significativo
TC (d)	2	32,635	16,3177	43,03	4,26	0,000	Significativo
% Lodo	2	89,940	44,9698	118,60	4,26	0,000	Significativo
Interação	4	44,762	11,1905	29,51	3,63	0,000	Significativo
Erro Puro	9	3,413	0,3792				
Total	17	170,750					
$R^2 = 98,00$ $R_{max^2} = 96,22\%$ $R = 0,920$							

LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

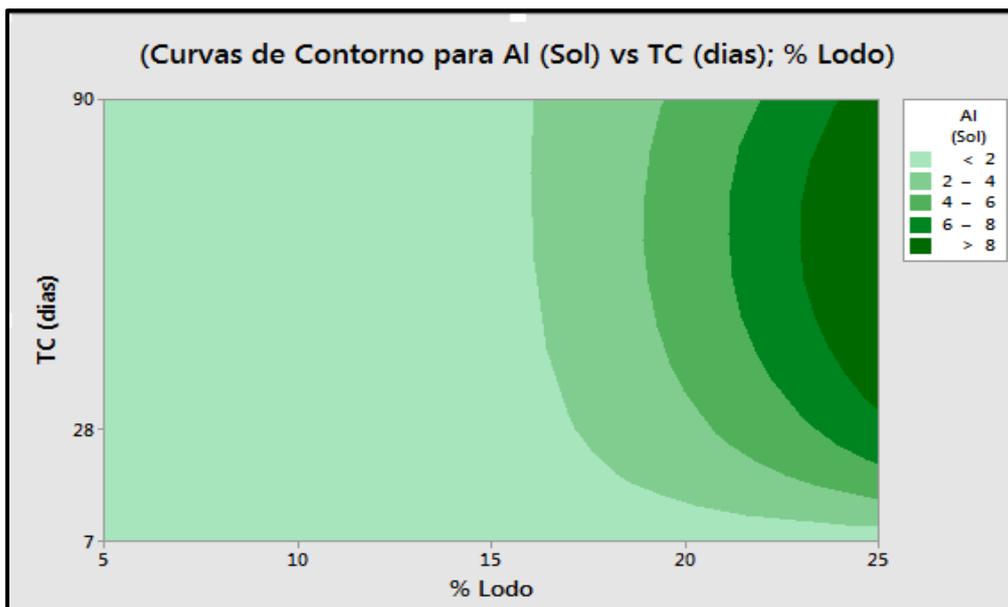
Observou-se na Tabela 45, que os valores relacionados ao F tabelado (F_{tab}), ao nível de 95% de significância foram bem menores que o F calculado (F_{cal}). Isso implica dizer que houve diferenças significativas entre as médias das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo para a concentração do metal alumínio no extrato solubilizado.

A análise de variância (Tabela 45), possibilitou afirmar que para os resultados obtidos das concentrações do metal alumínio no extrato solubilizado, os dados se ajustam ao modelo proposto em 98% e que 96,22% dos dados são explicados pelo modelo.

Ainda de acordo com a ANOVA (Tabela 45), observou-se que o coeficiente de correlação (R) foi igual a 0,92 o que nos permite concluir que a correlação entre as variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo é uma correlação média. Nesse sentido Montgomery e Runger (2003) afirmam que para uma correlação entre as variáveis considerada perfeita o coeficiente de correlação deverá está situado entre +1 ou -1.

Na Figura 38 estão presentes as curvas de contorno para as concentrações do metal alumínio do extrato solubilizado das matrizes cimentícias.

Figura 38. Curvas de contorno para o ensaio do alumínio no extrato solubilizado.

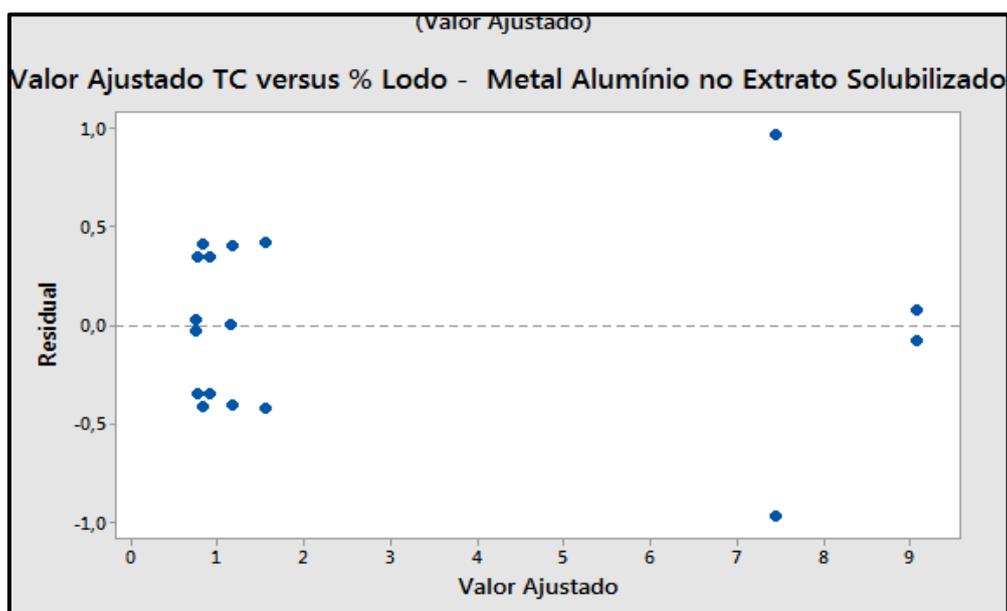


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

A Figura 38, evidencia nas curvas em verde claro, que os melhores comportamentos para as curvas de contorno referentes às concentrações do metal alumínio no extrato solubilizado foram atribuídos aos tratamentos com tempo de cura de 7 dias e 5% de porcentagem de lodo.

Na Figura 39 estão presentes os resultados obtidos para os resíduos e os valores ajustados para as concentrações do metal alumínio do extrato solubilizado das matrizes cimentícias.

Figura 39. Valores ajustados para o ensaio do alumínio no extrato solubilizado.

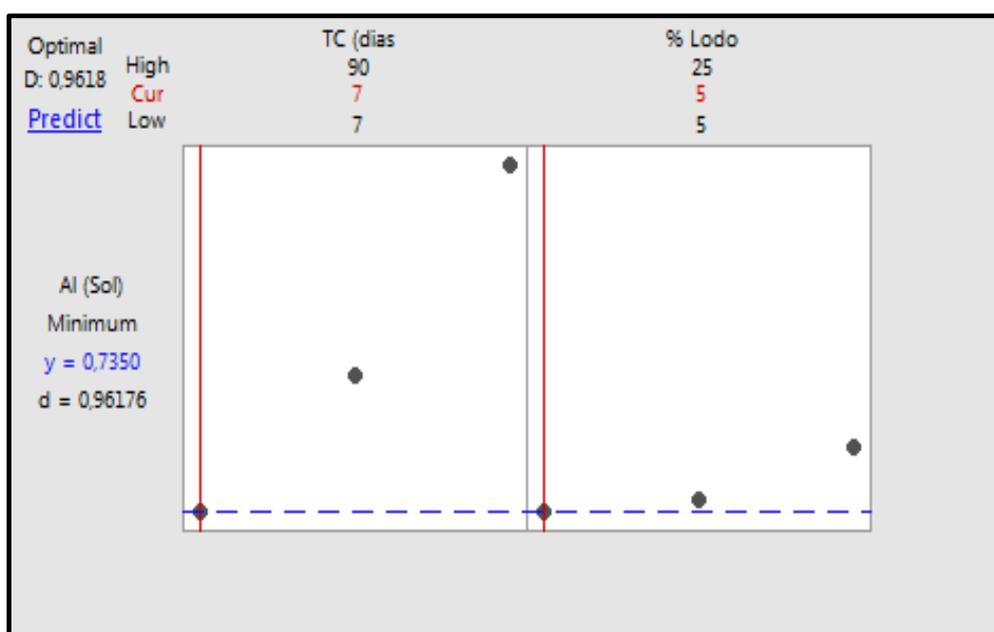


FONTE: Dados da pesquisa (2017)

O comportamento dos resíduos versus os valores ajustados para a concentração do alumínio solubilizado (Figura 39) evidenciou que, tanto os resíduos quanto os valores ajustados encontram-se distribuídos aleatoriamente em torno da média zero. Confirmando nesse sentido que, o modelo linear adotado encontra-se adequado, uma vez que os resíduos caem numa faixa de aproximadamente - 1,0 e + 1,0.

Já na Figura 40 encontra-se a otimização do processo de E/S das matrizes cimentícias para as concentrações solubilizadas do metal alumínio, mostrando o efeito das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo sob a função de desejabilidade.

Figura 40. Otimização do ensaio do alumínio no extrato solubilizado.



LEGENDA: High: superior; Cur: ponto ótimo; Low: inferior

De acordo com a Figura 40, observou-se que o ponto ótimo para as concentrações do metal alumínio no extrato solubilizado foram melhorados para o tratamento utilizando tempo de cura de 7 dias e porcentagem de lodo igual a 5%. Diante disso, foi possível obter um valor estimado (Y) de 0,735 na concentração solubilizada deste metal.

Com relação à eficiência do processo de E/S tratando lodo de curtume, a mesma foi comprovada pela otimização da função desejável (Figura 40), cujo valor foi de 0,9618. Desse modo, estando o processo na faixa de otimização de 0,80 a 1, implica dizer que as respostas dos tratamentos encontram-se satisfatórias conforme afirmam Montgomery e Runger (2003).

4.5.4 Avaliação Ambiental do Cromo: Extrato Solubilizado

O cromo é, sem dúvida um dos metais presentes em grandes concentrações no lodo de curtume, o que o caracteriza como sendo um resíduo perigoso segundo ABNT NBR 10004 (2004a).

Com relação a esta pesquisa, ao utilizar o lodo de curtume E/S obteve-se concentrações de cromo nas matrizes cimentíceas cujos tratamentos foram aprovados no ensaio de lixiviação conforme consta na Tabela 34 e de acordo com a ABNT NBR 20005 (2004) sendo os tratamentos, portanto, classificados como resíduos não perigosos (Classe IIA). Tendo em vista a aprovação nas concentrações do metal cromo no ensaio de lixiviação as matrizes cimentíceas foram submetidas ao ensaio de solubilização.

A Associação Brasileira de Normas Técnica, no seu ANEXO G, estipula que o limite máximo permissível da concentração de cromo no extrato solubilizado seja de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ (ABNT NBR 10004 (2004a)).

Na Tabela 46 encontram-se os valores da concentração de cromo no extrato solubilizado.

Observou-se na Tabela 46, que todos os tratamentos aplicados às matrizes cimentíceas foram reprovados no ensaio de solubilização possibilitando classificá-los como sendo resíduos não inertes (Classe IIB).

Tabela 46. Respostas do ensaio do cromo no extrato solubilizado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	Cromo (mg.L^{-1})	LMP (mg.L^{-1})	Cromo (mg.kg^{-1})
Lodo¹	-	-	2,57	0,05	10,28
T1	7	5	0,17	0,05	0,68
T2	7	15	0,18	0,05	0,72
T3	7	25	0,16	0,05	0,64
T4	28	5	0,18	0,05	0,72
T5	28	15	0,14	0,05	0,56
T6	28	25	0,14	0,05	0,56
T7	90	5	0,23	0,05	0,92
T8	90	15	0,12	0,05	0,48
T9	90	25	0,15	0,05	0,60
T10	7	5	0,33	0,05	1,32
T11	7	15	0,15	0,05	0,60

“continua”

Tabela 46. Respostas do ensaio do cromo no extrato solubilizado.

Tratamentos	Nível do Fator (TC/d)	Nível do Fator (% LODO)	Cromo (mg.L ⁻¹)	LMP (mg.L ⁻¹)	Cromo (mg.kg ⁻¹)
Lodo ¹	-	-	2,57	0,05	10,28
T12	7	25	0,30	0,05	1,20
T13	28	5	1,31	0,05	5,24
T14	28	15	1,18	0,05	4,72
T15	28	25	1,53	0,05	6,12
T16	90	5	1,36	0,05	5,44
T17	90	15	1,23	0,05	4,92
T18	90	25	0,72	0,05	2,88

LEGENDA: 1: Lodo de curtume; LMP: Limite máximo permissível.

FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Corroborando com os resultados da Tabela 46 Maragno (2008), ao tratar lodo de curtume por E/S também encontrou resultados semelhantes no extrato solubilizado. Dias (2016) encontrou valores das concentrações de cromo acima do limite máximo permissível, muito embora, tenha utilizado resíduo orgânico.

Na Tabela 47 encontram-se os coeficientes do modelo linear obtido para a concentração de cromo no extrato solubilizado.

Tabela 47. Coeficientes do modelo linear para o ensaio do cromo no extrato solubilizado.

Termos	Coeficientes	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Significância ($\alpha = 0,05$)
β_0 (Constante)	0,532	0,62	3,63	0,006	Significativo
β_1 (TC - d)	0,103	1,18	4,26	0,379	Não Significativo
β_2 (%Lodo)	0,032	0,05	4,26	0,843	Não Significativo
β_3 (TCx%Lodo)	0,122	0,090	3,63	0,810	Não Significativo

LEGENDA: TC: tempo de cura; α = nível de significância; 0,05: Valor de $p \leq 0,05$; NSignificativo: não significativo.

Observou-se na Tabela 47 que, apenas o coeficiente da constante do modelo apresentou efeito significativo. Desse modo, concluiu-se que, ao nível de 5% de probabilidade de erro, a concentração do metal cromo no extrato solubilizado não apresentou influência no processo de E/S. Logo, não existe um modelo que satisfaça e,

sobretudo, explique o processo de E/S para a concentração do metal cromo no extrato solubilizado.

Na Tabela 48 encontram-se os resultados da análise de variância (ANOVA) para as respostas cromo no extrato solubilizado.

De acordo com a análise de variância da Tabela 48, observou-se que os resultados obtidos das concentrações de cromo no extrato solubilizado se ajustam ao modelo proposto em apenas 23,74%. Assim sendo, não existe um modelo que venha explicar o comportamento das concentrações deste metal no extrato solubilizado.

Tabela 48. ANOVA para a concentração do metal cromo do extrato solubilizado

Fonte	g.l	SQ	MQ	Valor de f_{cal}	Valor de f_{tab}	Valor de p	Nível de Significância
Modelo	8	1,1160	0,1395	0,350	3,63	0,923	Não Significativo
Linear	4	0,9805	0,2451	0,620	4,26	0,663	Não Significativo
TC (d)	2	0,9431	0,4715	1,180	4,26	0,350	Não Significativo
% Lodo	2	0,0374	0,0187	0,05	3,63	0,954	Não Significativo
Interação	4	0,1356	0,0339	0,09	4,26	0,985	Não Significativo
Erro Puro	9	3,5853					
Total	17	4,7013					
$R^2=23,74\%$	$R_{max}^2=0\%$	$R=0,00$					

LEGENDA: g.l: grau de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; TC: tempo de cura; %: porcentagem de lodo; N-Significativo: não significativo.

Na Tabela 48, o coeficiente de correlação (R), possibilitou observar que não existe uma correlação entre as variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo com as concentrações de cromo. Nesse sentido Montgomery e Runger (2003) afirmam que para uma correlação entre as variáveis considerada perfeita o coeficiente de correlação deverá está situado entre +1 ou -1.

4.6. CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS E/S

O lodo de curtume bem como os aglomerantes utilizados nesta pesquisa foram submetidos ao ensaio de lixiviação e, posteriormente classificados conforme a ABNT NBR 10004 (2004a), como sendo resíduos sólidos perigosos (Classe I) em virtude de

apresentarem concentrações dos contaminantes DQO, N-NH₄⁺, alumínio e cromo superiores aos limites máximos permissíveis.

A partir das respostas dos contaminantes presentes no extrato lixiviado, tanto o lodo de curtume quanto os aglomerantes foram submetidos ao ensaio de solubilização. Desse modo, com as respostas das concentrações dos contaminantes presentes nos extratos lixiviados e solubilizados, os materiais foram classificados em resíduos sólidos não perigosos (Classe II). Esta, por sua vez, podendo ser subdividida em Classe II A (Não Inertes) e Classe IIB (Inertes), seguindo recomendações da ABNT NBR 10004 (2004a), 10005 (2004b), 10006 (2004c) e do Protocolo de Avaliação de Material Estabilizado por Solidificação (BRITO, 2007) conforme consta no ANEXO A desta tese.

Na Tabela 49 encontram-se a classificação dos materiais E/S levando em consideração as médias das concentrações dos contaminantes presentes nos extratos lixiviados e solubilizados dos tratamentos das matrizes cimentíceas.

Tabela 49. Classificação dos materiais E/S.

MATERIAL	PERIGOSO	NÃO PERIGOSO	CLASSE
	LIXIVIAÇÃO	SOLUBILIZAÇÃO	
LODO*	Reprovado ⁽¹⁾	-	Classe I
CPC	Reprovado ⁽¹⁾	-	Classe I
AREIA	Reprovado ⁽¹⁾	-	Classe I
T1 e T10 (7 dias e 5%)	Aprovado ⁽¹⁾	Reprovado ⁽²⁾	Classe II A
T2 e T11 (7 dias e 15%)	Aprovado ⁽¹⁾	Reprovado ⁽²⁾	Classe II A
T3 e T12 (7 dias e 25%)	Reprovado ⁽¹⁾	-	Classe II B ⁽³⁾
T4 e T13 (28 dias e 5%)	Aprovado ⁽¹⁾	Reprovado ⁽²⁾	Classe II A
T5 e T14 (28 dias e 15%)	Aprovado ⁽¹⁾	Reprovado ⁽²⁾	Classe II A
T6 e T15 (28 dias e 25%)	Aprovado ⁽¹⁾	Reprovado ⁽²⁾	Classe II A
T7 e T16 (90 dias e 5%)	Aprovado ⁽¹⁾	Reprovado ⁽²⁾	Classe II A
T8 e T17 (90 dias e 15%)	Aprovado ⁽¹⁾	Reprovado ⁽²⁾	Classe II A
T9 e T18 (90 dias e 25%)	Reprovado ⁽¹⁾	-	Classe II B ⁽³⁾

LEGENDA: *: Lodo de curtume; 1: Classe I (Perigoso: ABNT NBR 10004/2004a); 2: Classe II A (Não Perigoso - Não inerte: IIB (Não Perigoso – Inerte/10006/2004c).

FONTE: Dados da pesquisa, 2017.

De acordo com a Tabela 49 foi possível observar que, com exceção das médias dos tratamentos T3 e T9 todas as demais médias dos tratamentos permitiram classificá-los como sendo resíduos sólidos não inertes, ou seja, Classe IIA. Diante disso, vale ressaltar que submeter tanto o lodo de curtume quanto o cimento e a areia previamente classificados como sendo resíduos perigosos (Classe I) a tratamento de E/S é, sem dúvida uma prática eficiente, uma vez que possibilitou converter o material perigoso para material não perigoso. Essa confirmação também foi observada por Dias (2015) ao tratar resíduo sólido industrial orgânico.

4.7 BALANÇO DE MASSA E EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE E/S

4.7.1 Balanço de Massa

O balanço de massa de processo químico baseia-se na Lei das Conservações das Massas, de Lavoisier. O balanço de massa foi, portanto, aplicado a todos os tratamentos das matrizes cimentícias, as quais foram submetidas ao ensaio de lixiviação e, assim avaliar a eficiência do processo de E/S tratando o lodo de curtume.

O ensaio de lixiviação utilizado como ferramenta de avaliação do processo de estabilização por solidificação tem, de acordo com Crispim (2015) e Brito e Soares (2009), a finalidade de avaliar o grau de eficiência do processo em fixar os contaminantes presentes nos resíduos após E/S.

Para verificar a estabilidade dos contaminantes existentes nas matrizes cimentícias bem como a avaliação química das matrizes solidificadas, utilizou-se do balanço de massa. Este, por sua vez, foi realizado para os contaminantes DQO, $N-NH_4^+$, metal alumínio e o metal cromo nos extratos lixiviados e solubilizados. De acordo com Leite (1997) e Brito (1999), para obter a eficiência do processo de E/S busca-se, inicialmente, o balanço de massa. Este, por sua, é realizado conhecendo a massa aplicada e a massa atenuada conforme a Equação 30.

$$Massa_{Contam.Retida} = Massa_{Contam.(RSI\ bruto)} - Massa_{Contam.Tratado} \quad (30)$$

Em que:

$Massa_{Contam.Retida}$ = Massa do contaminante retida na matriz de cimento, g;

$Massa_{Contam.(RSI\ BRUTO)}$: Massa do contaminante presente no RSI antes do tratamento, kg;

Massa_{Contam.Tratado} : Massa do contaminante presente no material E/S após tratamento, kg.

4.7.2 Eficiência do Processo de E/S

A eficiência do processo é baseada em termos de retenção desses contaminantes nas matrizes cimentíceas, e foi calculada a partir da Equação 31.

$$[\text{Eficiência}](\%) = \left[1 - \left(1 + \frac{\text{MRSI (Bruto)}}{\text{MCPC}} \right) \frac{[\text{Conc.Contam.mg.kg}^{-1}]_{\text{Tratado}}}{[\text{Conc.Contammg.kg}^{-1}]_{\text{Bruto}}} \right] \times 100 \quad (31)$$

Em que:

[Eficiência](%) = Eficiência de retenção dos contaminantes, %;

MRSI (BRUTO): Massa do contaminante presente no RSI bruto sem tratamento, g;

M_{CPC}: Massa do cimento Portland comum, g;

[Conc.Contam.]_{Tratado}: concentração do contaminante após o tratamento por E/S, mg.kg⁻¹;

[Conc.Contam.]_{Bruto}: concentração do contaminante antes do tratamento por E/S, mg.kg⁻¹.

4.7.3 Avaliação da Eficiência de Retenção dos Contaminantes no Extrato Lixiviado

Na Tabela 50, encontram-se os valores médios das massas do processo de E/S das matrizes cimentíceas de todos os tratamentos, com relacionados às concentrações de DQO no extrato lixiviado para obter o balanço de massa e eficiência do processo.

Tabela 50. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para DQO no extrato lixiviado.

Tratamentos	Massa do RSI Bruto ¹ (g)	Massa do Contam. Tratado ² (g)	Massa do Contam. Ret ³ . (g)	Eficiência da Transformação (%)
T1 e T10 (7 dias e 5%)	10,43	0,27	10,16	96,9
T2 e T11 (7 dias e 15%)	10,43	0,52	9,90	94,3
T3 e T12 (7 dias e 25%)	10,43	0,92	9,50	88,8
T4 e T13 (28 dias e 5%)	10,43	0,73	9,70	92,7
T5 e T14 (28 dias e 15%)	10,43	1,38	9,04	85,1
T6 e T15 (28 dias e 25%)	10,43	2,75	7,70	66,3

“continua”

Tabela 50. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para DQO no extrato lixiviado.

Tratamentos	Massa do RSI Bruto ¹ (g)	Massa do Contam. Tratado ² (g)	Massa do Contam. Ret ³ . (g)	Eficiência da Transformação (%)
T7 e T16 (90 dias e 5%)	10,43	0,47	9,95	94,8
T8 e T17 (90 dias e 15%)	10,43	0,80	9,44	89,7
T9 e T18 (90 dias e 25%)	10,43	2,90	7,60	65,0

LEGENDA: (1): Massa do resíduo sólido industrial bruto; (2): Massa do contaminante tratado; (3): massa do contaminante retida na matriz.

Fonte: Dados da pesquisa, 2017

De acordo com a Tabela 50, observou-se que os menores valores para a DQO tratada no extrato lixiviado foram atribuídos às médias dos tratamentos (T1 e T10; T4 e T13; T7 e T16). Já os melhores resultados apresentados para a massa retida de contaminante bem como, a eficiência do processo de E/S foram, também, apresentados pela média dos tratamentos (T1 e T10). Neste caso, esse tratamento utilizando um tempo de cura de 7 dias e 5% de lodo de curtume conseguiu reter na matriz cimentícia 10,16 g do contaminante DQO o que possibilitou uma eficiência de 96,9% do processo.

Com exceção das médias dos tratamentos (T6 e T15; T9 e T18), os demais tratamentos apresentaram pouca variação na eficiência do balanço de massa quando comparado às médias dos tratamentos (T1 e T10). Isso implica dizer que o processo é satisfatório ao tratar resíduos perigosos.

Na Tabela 51 encontram-se os valores médios das massas envolvidas no processo de E/S das matrizes cimentícias de todos os tratamentos relacionados às médias das concentrações de $N-NH_4^+$ no extrato lixiviado para obter o balanço de massa e eficiência do processo.

Tabela 51. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o N –NH₄⁺ no extrato lixiviado.

Tratamentos	Massa do RSI Bruto ¹ (g)	Massa do Contam. Tratado ² (g)	Massa do Contam. Ret ³ . (g)	Eficiência da Transformação (%)
T1 e T10 (7 dias e 5%)	5,50	1,10	4,40	79,0
T2 e T11 (7 dias e 15%)	5,50	1,22	4,30	73,6
T3 e T12 (7 dias e 25%)	5,50	1,64	3,86	62,5
T4 e T13 (28 dias e 5%)	5,50	1,10	4,40	79,0
T5 e T14 (28 dias e 15%)	5,50	1,50	4,00	67,8
T6 e T15 (28 dias e 25%)	5,50	2,32	3,20	46,3
T7 e T16 (90 dias e 5%)	5,50	1,10	4,40	79,0
T8 e T17 (90 dias e 15%)	5,50	1,95	3,55	58,6
T9 e T18 (90 dias e 25%)	5,50	3,14	2,36	27,5

LEGENDA: (1): Massa do resíduo sólido industrial bruto; (2): Massa do contaminante tratado; (3): massa do contaminante retida na matriz.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Observou-se na Tabela 51 que os tratamentos (T3 e T12; T6 e T15; T9 e T18), por apresentarem maior porcentagem de lodo, foram os que exibiram menor valor de massa de contaminante retida nas matrizes cimentíceas com relação às concentrações de nitrogênio amoniacal do extrato lixiviado.

Com relação à eficiência do processo de E/S tratando nitrogênio amoniacal do lodo de curtume, os tratamentos (T3 e T12; T6 e T15; T9 e T18) foram os que apresentaram baixo desempenho, sobretudo, para os tratamentos T9 e T18 cuja eficiência foi de 27,5%. Ainda assim, é possível ressaltar que a melhor eficiência foi apresentada para as médias dos tratamentos com menor porcentagem de lodo, independente da variação do tempo de cura. Corroborando nesse sentido, com uma eficiência de 79% fato este verificado após aumentar a concentração de lodo nas matrizes cimentíceas, comportamento semelhante aos das concentrações de DQO.

Na Tabela 52 encontram-se os valores das massas envolvidas no processo de E/S das matrizes cimentíceas de todos os tratamentos relacionados às médias das concentrações de alumínio no extrato lixiviado para obter o balanço de massa e eficiência do processo.

Tabela 52. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o alumínio no extrato lixiviado.

Tratamentos	Massa do RSI Bruto ¹ (g)	Massa do Contam. Tratado ² (g)	Massa do Contam. Ret ³ . (g)	Eficiência da Transformação (%)
T1 e T10 (7 dias e 5%)	1,57	0,20	1,37	86,9
T2 e T11 (7 dias e 15%)	1,57	0,98	0,59	56,3
T3 e T12 (7 dias e 25%)	1,57	1,20	0,37	23,6
T4 e T13 (28 dias e 5%)	1,57	0,33	1,24	78,0
T5 e T14 (28 dias e 15%)	1,57	0,55	1,02	58,6
T6 e T15 (28 dias e 25%)	1,57	0,83	0,24	33,8
T7 e T16 (90 dias e 5%)	1,57	0,16	1,41	89,5
T8 e T17 (90 dias e 15%)	1,57	0,26	1,31	80,4
T9 e T18 (90 dias e 25%)	1,57	0,47	1,10	62,3

LEGENDA: (1): Massa do resíduo sólido industrial bruto; (2): Massa do contaminante tratado; (3): massa do contaminante retida na matriz.

Fonte: Dados da pesquisa, 2017

De acordo com a Tabela 52, observou-se que os tratamentos (T3 e T12) foram os que apresentaram maior quantidade de massa de contaminante tratada, porém, uma menor quantidade de massa de contaminante retida no interior das matrizes cimentícias e uma menor eficiência do processo de E/S para tratamento do lodo de curtime.

Verificou-se ainda na Tabela 52 que, as médias dos tratamentos (T1 e T10; T4 e T13; T7 e T16) demonstraram maior quantidade de massa retida do metal alumínio no interior das matrizes cimentícias e as eficiências apresentadas por esses tratamentos foram, respectivamente, 86,9%; 78,0% e 89,5%.

Vale ressaltar que as concentrações do metal alumínio sofreu influência do tempo de cura quando comparado aos demais contaminantes. É possível ressaltar que a melhor eficiência foi apresentada para os tratamentos com menor porcentagem de lodo com o maior tempo de cura. Nesse sentido, a eficiência foi de 89,5%.

Comportamento frente a uma menor eficiência do processo de E/S foi observada por Melchert (2012) ao tratar resíduos de catalizadores. Nesse sentido, quanto maior a quantidade de resíduo incorporado nas matrizes maior a concentração do metal alumínio observada.

Na Tabela 53 encontram-se os valores das massas envolvidas no processo de E/S das matrizes cimentíceas de todos os tratamentos relacionados às médias das concentrações do cromo no extrato lixiviado para obter o balanço de massa e eficiência do processo.

Tabela 53. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o cromo no extrato lixiviado.

Tratamentos	Massa do RSI Bruto ¹ (g)	Massa do Contam. Tratado ² (g)	Massa do Contam. Ret ³ . (g)	Eficiência da Transformação (%)
T1 e T10 (7 dias e 5%)	5,50	1,10	4,40	96,9
T2 e T11 (7 dias e 15%)	5,50	1,22	4,30	85,1
T3 e T12 (7 dias e 25%)	5,50	1,64	3,86	77,0
T4 e T13 (28 dias e 5%)	5,50	1,20	4,30	83,2
T5 e T14 (28 dias e 15%)	5,50	1,50	4,00	73,6
T6 e T15 (28 dias e 25%)	5,50	2,32	3,20	45,0
T7 e T16 (90 dias e 5%)	5,50	1,10	4,40	76,9
T8 e T17 (90 dias e 15%)	5,50	1,95	3,55	62,1
T9 e T18 (90 dias e 25%)	5,50	3,14	2,36	33,8

LEGENDA: (1): Massa do resíduo sólido industrial bruto; (2): Massa do contaminante tratado; (3): massa do contaminante retida na matriz.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Observou-se na Tabela 53, que a menor quantidade de massa retida de cromo no interior das matrizes cimentíceas, foi atribuída às médias dos tratamentos T9 e T18, comportamento semelhante destes em relação aos parâmetros de DQO, N-NH₄⁺ e Al.

Para reforçar a viabilidade do processo de E/S realizou-se a eficiência de retenção dos contaminantes neste processo e, de acordo com a Tabela 53 verificou-se que a menor eficiência do processo E/S foi também, atribuída à média dos tratamentos T9 e T18, com apenas 33,8%.

Vale ressaltar que para o metal cromo a interação entre porcentagem de lodo de curtume e tempo de cura influencia demasiadamente na eficiência do processo de E/S. Muito embora, a eficiência de retenção do metal cromo foi bastante satisfatória para os tratamentos T1 e T10, em torno de 96,9%, confirmando a eficácia do processo de tratamento de lodo de curtume através do processo de E/S.

4.7.4 Avaliação da Eficiência de Retenção dos Contaminantes no Extrato Solubilizado

Na Tabela 54 encontram-se os valores médios das massas de DQO envolvidas no processo de E/S das matrizes cimentíceas de todos os tratamentos no extrato solubilizado para obter o balanço de massa e eficiência do processo.

Tabela 54. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para DQO no extrato solubilizado.

Tratamentos	Massa do RSI Bruto ¹ (g)	Massa do Contam. Tratado ² (g)	Massa do Contam. Ret ³ . (g)	Eficiência da Transformação (%)
T1 e T10 (7 dias e 5%)	0,125	0,04	0,09	66,4
T2 e T11 (7 dias e 15%)	0,125	0,05	0,08	52,9
T3 e T12 (7 dias e 25%)	0,125	0,09	0,03	6,25
T4 e T13 (28 dias e 5%)	0,125	0,04	0,09	68,5
T5 e T14 (28 dias e 15%)	0,125	0,07	0,06	36,8
T6 e T15 (28 dias e 25%)	0,125	0,10	0,02	13,0
T7 e T16 (90 dias e 5%)	0,125	0,06	0,06	46,5
T8 e T17 (90 dias e 15%)	0,125	0,07	0,05	35,6
T9 e T18 (90 dias e 25%)	0,125	0,11	0,02	16,3

LEGENDA: (1): Massa do resíduo sólido industrial bruto; (2): Massa do contaminante tratado; (3): massa do contaminante retida na matriz.

Fonte: Dados da pesquisa, 2017

Conforme a Tabela 54 observou-se que, para todos os tratamentos foi demasiadamente pequena a quantidade de contaminante retida no interior das matrizes cimentíceas. Podendo ainda afirmar que, ao adicionar uma maior porcentagem de lodo de curtume para um maior tempo de cura essa retenção foi ainda muito menor. Fato este, também observado com relação ao comportamento da eficiência de retenção do contaminante DQO no processo de E/S.

O processo de estabilização por solidificação foi eficiente na tratabilidade da DQO tanto no extrato lixiviado comportamento, também, confirmado por Crispim (2015) e Dias (2015).

Na Tabela 55, encontram-se os valores médios das massas de nitrogênio amoniacal no extrato solubilizado para obtenção do balanço de massa e eficiência do processo de E/S.

Tabela 55. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o N-NH₄⁺ no extrato solubilizado.

Tratamentos	Massa do RSI Bruto ¹ (g)	Massa do Contam. Tratado ² (g)	Massa do Contam. Ret ³ . (g)	Eficiência da Transformação (%)
T1 e T10 (7 dias e 5%)	8,80	2,20	6,60	72,7
T2 e T11 (7 dias e 15%)	8,80	2,93	5,90	60,9
T3 e T12 (7 dias e 25%)	8,80	3,50	5,30	48,9
T4 e T13 (28 dias e 5%)	8,80	3,30	5,50	61,2
T5 e T14 (28 dias e 15%)	8,80	4,10	4,70	46,0
T6 e T15 (28 dias e 25%)	8,80	6,00	2,80	13,8
T7 e T16 (90 dias e 5%)	8,80	3,30	5,50	60,1
T8 e T17 (90 dias e 15%)	8,80	4,64	4,16	39,1
T9 e T18 (90 dias e 25%)	8,80	5,50	3,30	21,3

LEGENDA: (1): Massa do resíduo sólido industrial bruto; (2): Massa do contaminante tratado; (3): massa do contaminante retida na matriz.

Fonte: Dados da pesquisa, 2017

De acordo com os valores observados na Tabela 55, verificou-se que os maiores valores para o contaminante nitrogênio amoniacal no extrato solubilizado foram atribuídos às médias dos tratamentos (T3 e T12, T6 e T15; T9 e T18). Logo, os melhores resultados apresentados para a massa retida de contaminante bem como, a eficiência do processo de E/S foram apresentadas pelos pares de tratamentos (T1 e T10; T4 e T13; T7 e T16). Neste caso, esses tratamentos utilizaram 5% de porcentagem de lodo de curtume variando o tempo de cura, possibilitou obter eficiência, respectivamente, de 72,7%, 61,2 % e 60,1% comprovando assim a eficiência do processo de E/S tratando lodo de curtume.

É importante ressaltar que, à medida que se adicionou mais lodo de curtume observou-se uma diminuição acentuada tanto no que diz respeito à massa retida do contaminante quanto na eficiência tanto no extrato lixiviado quanto no extrato solubilizado do contaminante nitrogênio amoniacal, evidenciando influência do lodo incorporado nas matrizes cimentíceas.

Na Tabela 56, encontram-se os valores médios das massas envolvidas no processo de E/S das matrizes cimentíceas de todos os tratamentos relacionados às

médias das concentrações de alumínio no extrato solubilizado para obter o balanço de massa e eficiência do processo.

Tabela 56. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o alumínio no extrato solubilizado.

Tratamentos	Massa do RSI Bruto¹ (g)	Massa do Contam. Tratado² (g)	Massa do Contam. Ret³. (g)	Eficiência da Transformação (%)
T1 e T10 (7 dias e 5%)	1,00	0,29	0,71	69,6
T2 e T11 (7 dias e 15%)	1,00	0,30	0,70	66,7
T3 e T12 (7 dias e 25%)	1,00	0,32	0,68	60,0
T4 e T13 (28 dias e 5%)	1,00	0,35	0,65	63,3
T5 e T14 (28 dias e 15%)	1,00	0,50	0,50	48,3
T6 e T15 (28 dias e 25%)	1,00	0,55	0,45	31,3
T7 e T16 (90 dias e 5%)	1,00	0,45	0,55	52,8
T8 e T17 (90 dias e 15%)	1,00	0,60	0,40	31,0
T9 e T18 (90 dias e 25%)	1,00	0,75	0,15	6,00

LEGENDA: (1): Massa do resíduo sólido industrial bruto; (2): Massa do contaminante tratado; (3): massa do contaminante retida na matriz.

Fonte: Dados da pesquisa, 2017

Verificou-se na Tabela 56, que a maior quantidade de massa tratada do metal alumínio nas matrizes cimentíceas, foi apresentada para as médias dos tratamentos (T3 e T12; T6 e T15; T9 e T18), todos utilizando 25% de lodo de curtume e tempo de cura de 90 dias.

Já com relação à massa de alumínio retida no interior das matrizes cimentíceas e a eficiência do processo de E/S foram evidenciadas nos tratamentos utilizando menor porcentagem de lodo e menor tempo de cura. Desse modo, pode-se afirmar que tanto o tempo de cura quanto a porcentagem de lodo de curtume influenciam no material estabilizado. Porém, constata-se que o processo de E/S é eficiente no tratamento de resíduos sólidos industriais, conforme afirma Dias (2015).

Na Tabela 57 encontram-se os valores médios das massas envolvidas no processo de E/S das matrizes cimentíceas de todos os tratamentos relacionados às médias das concentrações do cromo no extrato solubilizado para obter o balanço de massa e eficiência do processo.

Tabela 57. Balanço de massa e eficiência do processo de E/S para o contaminante metal cromo no extrato solubilizado.

Tratamentos	Massa do RSI Bruto ¹ (g)	Massa do Contam. Tratado ² (g)	Massa do Contam. Ret ³ . (g)	Eficiência da Transformação (%)
T1 e T10 (7 dias e 5%)	10,10	0,55	9,55	94,8
T2 e T11 (7 dias e 15%)	10,10	0,06	10,04	93,1
T3 e T12 (7 dias e 25%)	10,10	0,10	10,00	92,0
T4 e T13 (28 dias e 5%)	10,10	0,06	10,04	94,1
T5 e T14 (28 dias e 15%)	10,10	0,16	10,04	93,1
T6 e T15 (28 dias e 25%)	10,10	0,38	9,72	52,5
T7 e T16 (90 dias e 5%)	10,10	0,10	10,0	91,6
T8 e T17 (90 dias e 15%)	10,10	0,29	9,81	66,7
T9 e T18 (90 dias e 25%)	10,10	0,56	9,54	30,0

LEGENDA: (1): Massa do resíduo sólido industrial bruto; (2): Massa do contaminante tratado; (3): massa do contaminante retida na matriz.

Fonte: Dados da pesquisa, 2017

Verificou-se na Tabela 57 que, o comportamento do extrato solubilizado obtido para a massa tratada nas matrizes cimentíceas, apresentaram valores variados para todos os tratamentos. Neste caso, os tratamentos que confirmam uma regularidade nos valores da massa tratada de cromo, encontram-se associados às médias dos tratamentos (T7 e T16; T8 e T17; T9 e T18), os quais utilizaram de variação na porcentagem de lodo de curtume e um tempo de cura de 90 dias.

A melhor eficiência do processo de E/S foi atribuída às médias dos tratamentos que utilizaram menor porcentagem de lodo de curtume, independentemente do tempo de cura. Portanto, vale ressaltar que o aumento da porcentagem de lodo de curtume influencia no aumento da concentração do contaminante cromo no extrato solubilizado conforme afirmam Brito e Soares (2009) e Dias (2015).

4.8 AVALIAÇÃO CINÉTICA DOS CONTAMINANTES NO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO

De acordo com Suzuki e Ono (2008), a avaliação das matrizes cimentíceas após E/S fica evidenciada pelas concentrações dos contaminantes presentes no extrato

lixiviado das matrizes. Nesse sentido, o estudo cinético tem como principal objetivo determinar a velocidade de decaimento dos contaminantes presentes nas matrizes.

Na presente pesquisa, para estudar o comportamento cinético dos contaminantes presentes nas matrizes cimentícias estabilizadas, utilizou-se das variáveis porcentagem de lodo (5%, 15% e 25%) e tempos de cura (7d, 28d e 90d) de duas formas distintas: i) fixando o tempo e variando a porcentagem de lodo de curtime, ii) fixando a porcentagem de lodo e variando o tempo de cura. Estas variáveis possibilitou a obtenção de matrizes cimentícias as quais foram submetidas aos ensaios de lixiviação e solubilização de acordo com a ABNT NBR 10005 (2004) e ABNT NBR 10006 (2004).

4.8.1 Avaliação Cinética da DQO: Extratos Lixiviado e Solubilizado

Na Tabela 58 encontram-se os valores da velocidade de decaimento cinético de DQO para os tratamentos das matrizes cimentícias estabilizadas com relação à porcentagem de lodo de curtime presentes nos extratos lixiviado e solubilizados das matrizes cimentícias.

Tabela 58. Velocidade de decaimento cinético da DQO nos extratos lixiviados e solubilizados.

% de RSI	TC (dias)	DQO (Lix) ⁽¹⁾	DQO (Sol) ⁽²⁾
		k (d ⁻¹) ⁽³⁾	
5	7	0,52200	0,16278
5	28	0,42837	0,13090
5	90	0,34687	0,04693
15	7	0,09498	0,04069
15	28	0,07224	0,02071
15	90	0,04761	0,00691
25	7	0,03444	0,00761
25	28	0,02853	0,00691
25	90	0,01422	0,00162

LEGENDA: RSI: Resíduo sólido industrial; TC: tempo de cura; DQO 1: demanda química de oxigênio lixiviada; DQO 2: demanda química de oxigênio solubilizada;(3) k: velocidade de decaimento cinético.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Observou-se na Tabela 58, que ao fixar 5% de lodo de curtume nos tempos de cura de 7, 28 e 90 dias, constatou-se que o melhor resultado para a velocidade de decaimento cinético para DQO do extrato lixiviado foi de $0,52200\text{d}^{-1}$ atribuído à média dos tratamentos T1 e T10. E ao comparar a combinação de 5% com 28 e 90 dias, verificou-se uma diminuição da velocidade de decaimento de DQO lixiviada de $0,42837\text{d}^{-1}$ para $0,34678\text{d}^{-1}$ correspondendo a uma eficiência do processo, respectivamente, de 17,94% e 35,55%.

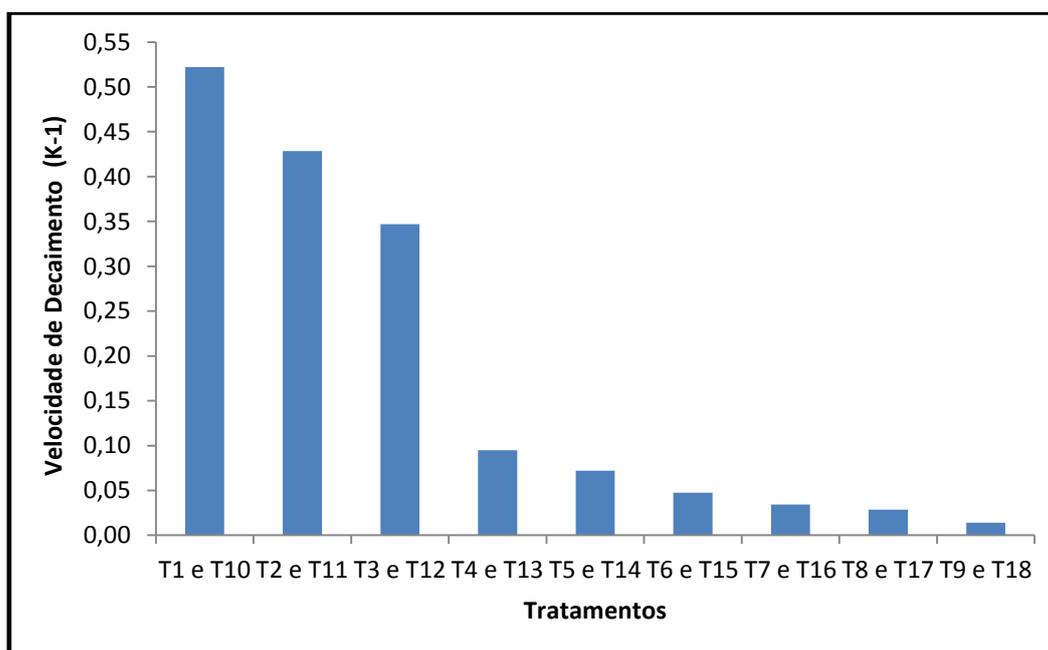
Para 15% de lodo de curtume, verificou-se na Tabela 58 que nos tratamentos combinando com 5, 28 e 90 dias houve também, diminuição da velocidade de decaimento para DQO no extrato lixiviado.

Todavia, o melhor valor da velocidade de decaimento cinético para DQO lixiviada apresentado para os tratamentos combinando 15% de lodo de curtume com 7, 28 e 90 foi atribuído ao tempo de cura de 7 dias cujo valor foi de $0,09498\text{d}^{-1}$. Nesse sentido, comparando os tempos de cura de 7 e 28 dias com 7 e 90 dias a eficiência dos tratamentos foi, respectivamente, de 23,94% e 49,9%.

Já com relação a 25% de lodo de curtume, observou-se na Tabela 57 que a redução na velocidade de decaimento cinético da DQO lixiviada foi de $0,01422\text{d}^{-1}$, atribuída à média dos tratamentos T9 e T18. E ao comparar os tempos de cura de 7 e 28 dias com 7 e 90 dias a eficiência dos tratamentos foi, respectivamente, de 17,2% e 58,7%.

A Figura 41 representa a velocidade de decaimento cinético da DQO lixiviada em todos os tratamentos cujas matrizes cimentíceas foram incorporadas com tempos de cura de 7, 28 e 90 dias e porcentagem de lodo de curtume variando de 5%, 15% e 25%.

Figura 41. Velocidade de decaimento cinético de DQO lixiviada para todos os tratamentos.



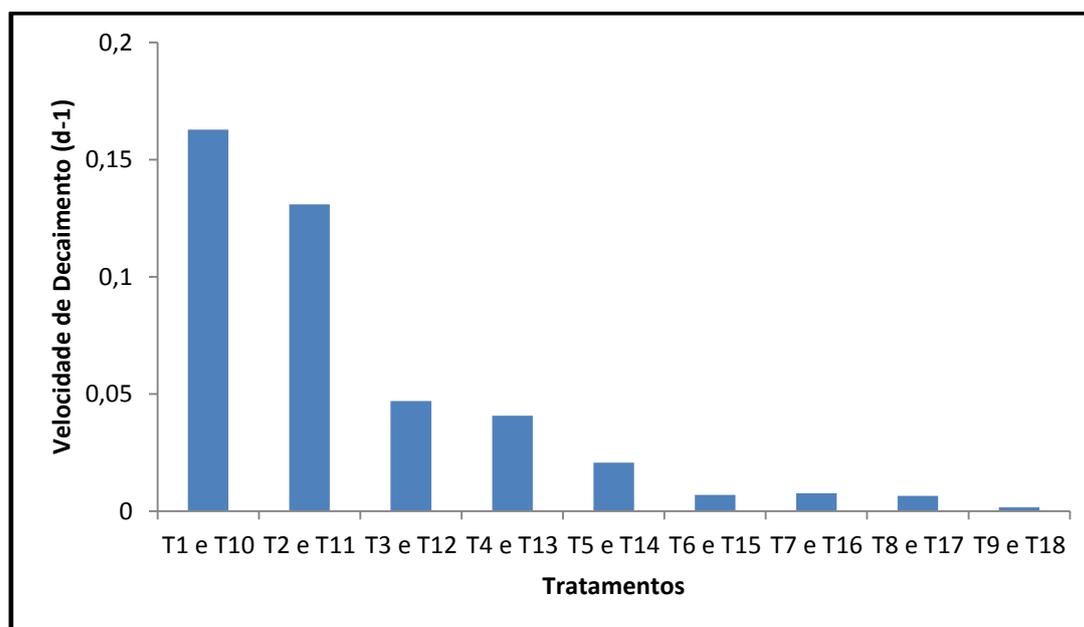
FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Na Figura 41 está apresentado o desempenho da velocidade de decaimento cinético da DQO lixiviada. Observou-se nesta figura que, o melhor desempenho da velocidade de decaimento cinético foi atribuído às médias dos tratamentos (T1 e T10; T2 e T11 e T3 e T12) que combinaram 5%, 15% e 25% de lodo de curtume com o tempo de cura de 7 dias. Nesse sentido, a redução do valor da velocidade de decaimento (k) apresentado é influenciada tanto pelo tempo de cura quanto pelo o percentual de lodo de curtume. Comportamento semelhante foi, também, encontrado por Andrade et al, (2014) ao tratar lodo de curtume pelo processo de E/S.

O comportamento da velocidade de decaimento da DQO no extrato solubilizado (Tabela 58) evidenciou que, ao combinar a porcentagem de lodo de curtume com os tempos de cura de 7, 28 e 90 dias, constatou-se comportamento similar quando comparado ao extrato lixiviado possibilitando assim, as seguintes avaliações: (i) ao combinar 5% de lodo de curtume com os tempos de cura de 28 e 90 a redução na velocidade de decaimento foi, respectivamente, de 19,6% e 71,2%; (ii) ao combinar 15% de lodo de curtume com tempos de cura de 28 e 90 dias a redução da velocidade de decaimento foi, respectivamente, de 42,3% e 83,0% e, (iii) ao combinar 25% de lodo de curtume com tempos de cura de 28 e 90 dias a redução da velocidade de decaimento foi, respectivamente, de 15,4% e 78,8%.

A Figura 42 representa o comportamento da velocidade de decaimento cinético da DQO do extrato solubilizado em todos os tratamentos combinando os tempos de cura de 7, 28 e 90 dias e porcentagem de lodo de curtume de 5, 15 e 25%.

Figura 42. Velocidade de decaimento cinético da DQO solubilizada para todos os tratamentos.



FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Observou-se na Figura 42, que o melhor desempenho da velocidade de decaimento cinético para a DQO solubilizada foi atribuído aos valores médios dos tratamentos (T1 e T10; T2 e T11) que combinaram 5% e 15% de lodo de curtume com tempo de cura de 7 dias.

Nesse sentido, a redução do valor da velocidade de decaimento cinético (k) para DQO no extrato solubilizado também sofreu influência do tempo de cura quanto e do percentual de lodo de curtume.

4.8.2 Avaliação Cinética de $N-NH_4^+$: Extratos Lixiviado e Solubilizado

Na Tabela 59 encontram-se os valores das velocidades de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal para os tratamentos das matrizes cimentíceas estabilizadas com relação à porcentagem de lodo de curtume presentes nos extratos lixiviado e solubilizados das matrizes cimentíceas.

Tabela 59. Velocidade de decaimento cinético: Nitrogênio amoniacal nos extratos lixiviados e solubilizados.

% RSI	TC (dias)	N-NH ₄ ⁺ (Lix) ⁽¹⁾	N-NH ₄ ⁺ (Sol) ⁽²⁾
		k (d ⁻¹) ⁽³⁾	
5	7	0,22992	0,19804
5	28	0,21513	0,15711
5	90	0,17286	0,13171
15	7	0,05745	0,03503
15	28	0,04640	0,02728
15	90	0,03083	0,01368
25	7	0,01788	0,01090
25	28	0,01152	0,00711
25	90	0,01049	0,00522

LEGENDA: RSI: Resíduo sólido industrial; TC: tempo de cura; N-NH₄⁺(1): nitrogênio amoniacal lixiviado; N-NH₄⁺(2): nitrogênio amoniacal solubilizado; (3) k: velocidade de decaimento cinético.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Observou-se na Tabela 59 que, ao combinar 5% de lodo de curtume com os tempos de cura de 7, 28 e 90 dias, o melhor resultado para a velocidade de decaimento cinético para o nitrogênio amoniacal foi atribuído a media dos tratamentos com 5% de lodo de curtume e tempo de cura de 7 dias (T1 e T10), cujo valor da velocidade foi de 0,2292d⁻¹.

E ao comparar a combinação de 5% com 28 e 90 dias, verificou-se uma diminuição da velocidade de decaimento do nitrogênio amoniacal lixiviado de 0,21513d⁻¹ para 0,17286d⁻¹ correspondendo a uma eficiência do processo, respectivamente, de 6,43% e 24,82%.

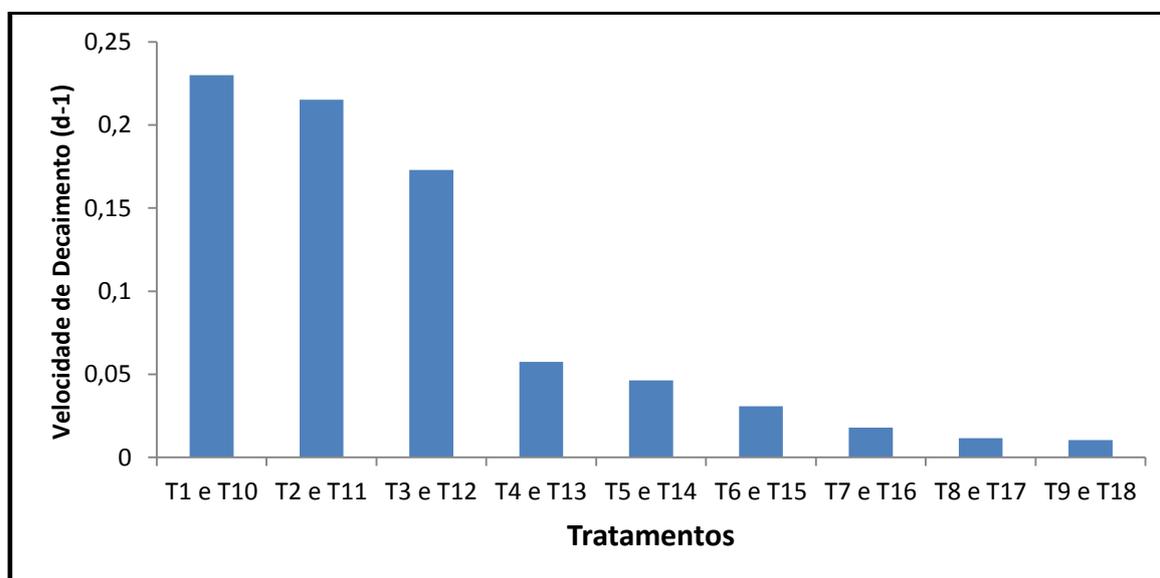
Para 15% de lodo de curtume, verificou-se na Tabela 59 que nos tratamentos combinando com 5, 28 e 90 dias houve também, diminuição da velocidade de decaimento para o nitrogênio amoniacal no extrato lixiviado.

Todavia, o melhor valor da velocidade de decaimento cinético para o N-NH₄⁺ lixiviado apresentado para os tratamentos combinando 15% de lodo de curtume com 7, 28 e 90 foi atribuído ao tempo de cura de 7 dias e cujo valor foi de 0,05745d⁻¹. Nesse sentido, comparando os tempos de cura de 7 e 28 dias com 7 e 90 dias o valor da constante de decaimento cinético do N-NH₄⁺ foi, respectivamente, de 0,04640d⁻¹ e 0,03083d⁻¹, resultando numa eficiência dos tratamentos de 19,28% e 46,36%.

E com relação a 25% de lodo de curtume, observou-se na Tabela 59 que a redução mais baixa para a velocidade de decaimento cinético do N-NH_4^+ lixiviado foi de $0,01049\text{d}^{-1}$ atribuída à média dos tratamentos T9 e T18. E ao combinar 25% de lodo de curtume com tempo de cura de 7 e 28 dias, observou-se que os valores da constante de decaimento para o nitrogênio amoniacal foram, respectivamente, de $0,01788\text{d}^{-1}$ e $0,01152\text{d}^{-1}$, resultando numa eficiência dos tratamentos de 35,63% para 41,33%.

A Figura 43 representa a velocidade de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal no extrato lixiviado das matrizes cimentíceas cujos tratamentos incorporaram tempos de cura de 7, 28 e 90 dias e porcentagem de lodo de 5, 15 e 25%.

Figura 43. Velocidade de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal lixiviado para todos os tratamentos.



FONTE: Dados da pesquisa (2017)

Observou-se na Figura 43 que, o comportamento da velocidade de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal no extrato lixiviado apresentou comportamento semelhante ao da DQO do extrato lixiviado. Confirmando dessa forma, que os melhores resultados da velocidade de decaimento para ambos contaminantes no extrato lixiviado foram atribuídos às médias dos tratamentos: T1 e T10; T2 e T11; T3 e T12, todos utilizando tempo de cura de 7 dias e porcentagem de lodo de curtume de 5%, 15% e 25%.

Andrade et al., (2014) ressalta que a constante de decaimento cinético sofre influência das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo de curtume.

Observou-se na Tabela 59, que ao avaliar a porcentagem de lodo de curtume com os tempos de cura 7, 28 e 90 dias obtiveram-se melhores resultados para a velocidade de decaimento do nitrogênio amoniacal no extrato solubilizado quando comparado às médias dos tratamentos do extrato lixiviado.

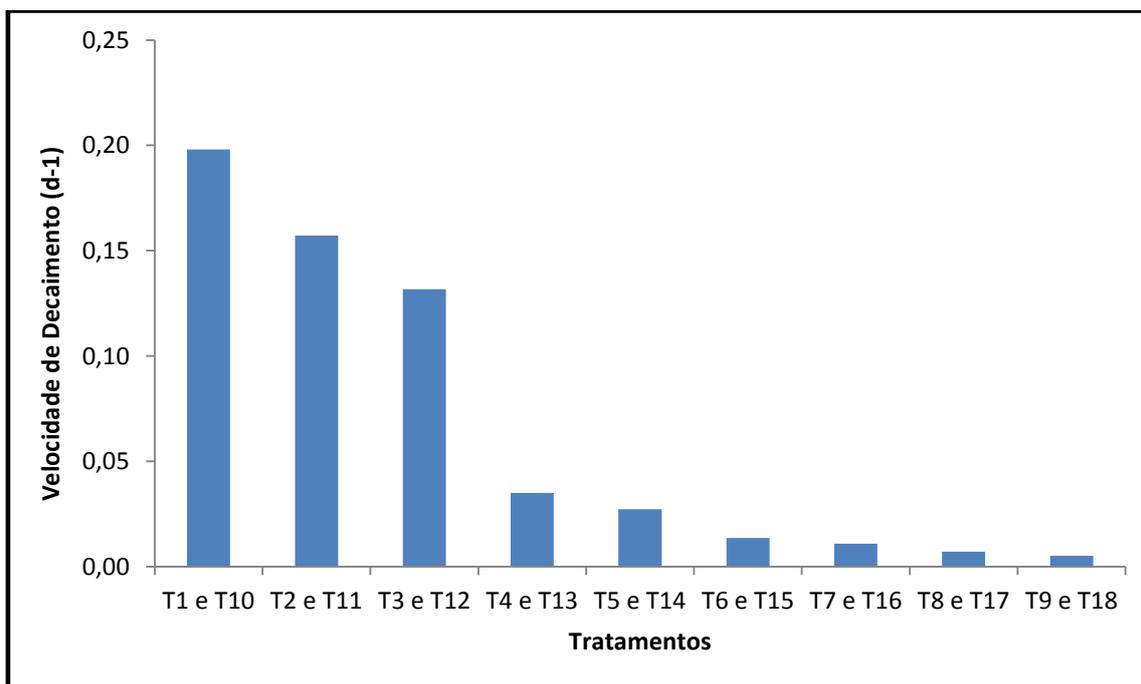
Ainda de acordo com a Tabela 59, observou-se que a média da velocidade de decaimento cinética para os tratamentos T1 e T10 foi de $0,19804 \text{ d}^{-1}$. E ao comparar os tratamentos com combinações de 5% e 28 dias e, 5% e 90 dias a diminuição da constante de decaimento foi, respectivamente, de $0,15711 \text{ d}^{-1}$ e $0,13171 \text{ d}^{-1}$, resultando assim numa redução na eficiência dos tratamentos de 20,67% para 33,49%.

Com a utilização de 15% de lodo de curtume (Tabela 59), observou-se que nos tratamentos utilizando tempos de cura de 7, 28 e 90 dias também foi observada uma diminuição da velocidade de decaimento para o nitrogênio amoniacal do extrato solubilizado. Fato este, confirmado ao comparar a média dos tratamentos utilizando 15% de lodo e 7 dias com velocidade de decaimento de $0,03503 \text{ d}^{-1}$ com os demais tratamentos de 15% e 28 dias e, 15% e 90 dias, cujas as velocidades de decaimento cinético assumiram, respectivamente, os seguintes valores médios $0,02728 \text{ d}^{-1}$ e $0,01368 \text{ d}^{-1}$. Nesse sentido, a redução da velocidade de decaimento do N-NH_4^+ no extrato solubilizado foi, respectivamente, de 22,12% e 60,95%.

Para 25% de lodo de curtume, nos tempos de 7, 28 e 90 dias também apresentou diminuição na velocidade de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal do extrato solubilizado. Nesses tratamentos verificaram-se os menores valores médios para a constante de decaimento cinético, sobretudo, para os tratamentos T9 e T18, cuja constante foi de $0,00522 \text{ d}^{-1}$. E comparando os tratamentos combinando 25% de lodo de curtume com 7 e 28 dias, a velocidade de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal solubilizado assumiram os valores de $0,01090 \text{ d}^{-1}$ e $0,00711 \text{ d}^{-1}$, resultando numa redução na eficiência dos tratamentos de 34,77% e 52,10%.

A Figura 44 representa o valor da velocidade de decaimento cinético do N-NH_4^+ solubilizado em todos os tratamentos cujas matrizes cimentíceas foram incorporadas com tempos de cura de 7, 28 e 90 dias e porcentagem de lodo de curtume variando de 5%, 15% e 25%.

Figura 8. Velocidade de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal solubilizado em todos os tratamentos.



FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Observou-se na Figura 44, que as médias dos tratamentos (T1 e T10; T2 e T11; T3 e T12) desempenharam as velocidades de decaimento cinético do nitrogênio amoniacal solubilizado mais rápido do que as médias dos tratamentos que utilizaram tempos de cura de 28 e 90 dias e porcentagem de lodo de 5%, 15% e 25%. Fato este, também observado para o nitrogênio amoniacal lixiviado e a DQO em ambos os extratos.

4.8.3 Avaliação Cinética do Alumínio: Extratos Lixiviado e Solubilizado

Na Tabela 60 encontram-se os valores das velocidades de decaimento cinético do alumínio para os tratamentos das matrizes cimentíceas estabilizadas com relação à porcentagem de lodo de curtime e tempo de cura nos extratos lixiviados e solubilizados.

Tabela 60. Velocidade de decaimento cinético: Alumínio nos extratos lixiviados e solubilizados.

%RSI	TC (dias)	Alumínio (Lix) ⁽¹⁾	Alumínio (Sol) ⁽²⁾
		k (d ⁻¹) ⁽³⁾	
5	7	0,29436	0,17684
5	28	0,06733	0,17200
5	90	0,03839	0,16278
15	7	0,05570	0,03749
15	28	0,03746	0,02852
15	90	0,02276	0,02135
25	7	0,02537	0,00887
25	28	0,01998	0,00568
25	90	0,01340	0,00320

LEGENDA: RSI: Resíduo sólido industrial; TC: tempo de cura; (1): alumínio extrato lixiviado; (2): alumínio solubilizado; k: velocidade de decaimento cinético.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017

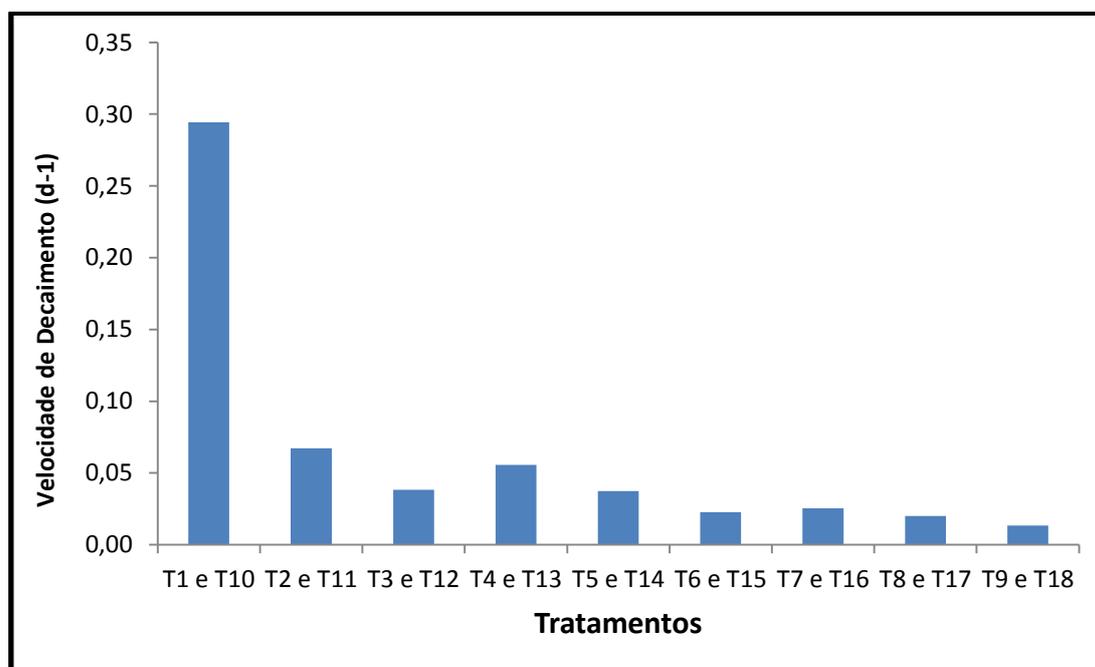
Observou-se que o melhor resultado para a velocidade de decaimento cinético do alumínio, no extrato lixiviado, dos tratamentos combinando tempo de cura de 7, 28 e 90 dias com 5%, 15% e 25% de lodo de curtume, foi de 0,29436 d⁻¹ atribuída às médias dos tratamentos T1 e T10 (Tabela 60). E ao comparar a combinação de 5% de lodo de curtume com os tempos de cura de 28 e 90 dias, verificou-se uma acentuada diminuição da constante de decaimento cinético cujos valores foram, respectivamente, 0,05570d⁻¹ e 0,02537d⁻¹. Nesse sentido, Andrade et al., (2014) corrobora afirmando que, a velocidade de decaimento sofre influência das variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo.

Para a porcentagem de lodo de 15% verificou-se (Tabela 60) que nos tratamentos combinados com tempo de cura de 7, 28 e 90 dias também houve diminuição da velocidade de decaimento do alumínio no extrato lixiviado, conforme os valores médios da constante de decaimento para os tratamentos (T2 e T11; T5 e T14; T8 e T90) os quais foram, respectivamente, 0,06733d⁻¹; 0,03746d⁻¹ e 0,01998d⁻¹.

E com relação à porcentagem de 25% lodo de curtume, observou-se que a redução mais baixa na velocidade de decaimento para o alumínio foi de 0,01340d⁻¹ atribuída às médias dos tratamentos (T9 e T18).

A Figura 45 representa o decaimento cinético do alumínio no extrato lixiviado em função dos tratamentos das matrizes cimentíceas combinando tempo de cura de 7, 28 e 90 dias com porcentagem de lodo de 5%, 15% e 25%.

Figura 9. Velocidade de decaimento cinético do alumínio lixiviado para todos os tratamentos.



FONTE: Dados da pesquisa, 2017

Analisando a Figura 45, verificou-se que o melhor desempenho da velocidade de decaimento cinético do alumínio lixiviado foi atribuído à média do tratamento T1 e T10, o qual combinou 5% de lodo de curtume e tempo de cura de 7 dias.

Andrade et al., (2014) e Crispim (2015) corroboram da ideia de que a velocidade de decaimento cinético é de fato influenciada pelas variáveis tempo de cura e porcentagem de lodo de curtume.

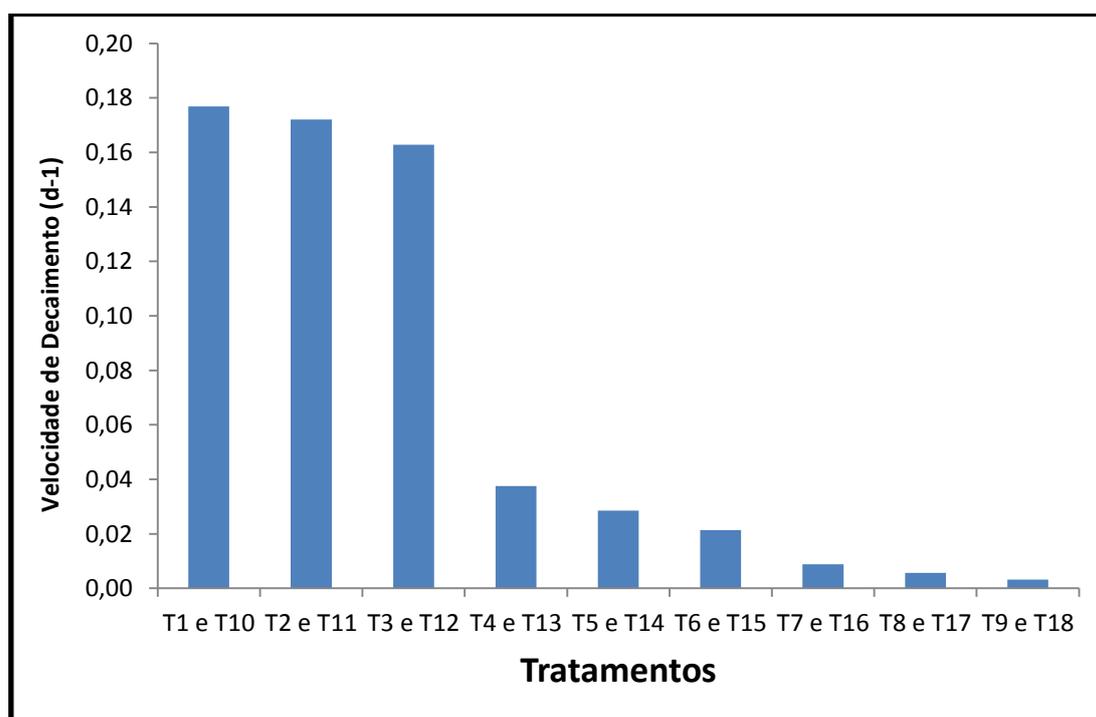
Com relação ao comportamento do alumínio no extrato solubilizado, observou-se na Tabela 63 que, ao avaliar a combinação do tempo de cura de 7, 28 e 90 dias com 5%, 15% e 25% de lodo de curtume constatou-se uma diminuição na velocidade de decaimento. Nesse sentido, os melhores resultados da velocidade foram atribuídos às médias dos tratamentos (T1 e T10; T2 e T11; T3 e T12). E os menores resultados dos valores da velocidade de decaimento foram atribuídos às médias dos tratamentos (T7 e

T16; T8 e T17; T9 e T18), todos com tempo de cura de 90 dias e porcentagem de lodo de curtume de 5%, 15% e 25%.

Segundo a Tabela 60 foi possível fazer as seguintes considerações: (i) ao combinar a porcentagem de lodo de curtume de 5% com tempo de cura de 7, 28 e 90 dias a diminuição na velocidade de decaimento para o alumínio solubilizado foi, respectivamente, de $0,17684d^{-1}$, $0,17200d^{-1}$ e $0,16278d^{-1}$, resultando numa redução da eficiência dos tratamentos (T2 e T11; T3 e T12) de 2,74% para 7,95%; (ii) ao combinar 15% de lodo de curtume com 7, 28 e 90 dias a diminuição na velocidade de decaimento cinético do alumínio solubilizado foi, respectivamente, de $0,03749d^{-1}$, $0,02852d^{-1}$ e $0,02135d^{-1}$ resultando numa redução da eficiência dos tratamentos (T5 e T14; T6 e T15) de 23,93% para 43,10% (iii) e por fim, combinando 25% de lodo de curtume com 7, 28 e 90 dias a diminuição na velocidade de decaimento cinético foi, respectivamente, de $0,00887d^{-1}$, $0,00568d^{-1}$ e $0,00320d^{-1}$ resultando numa redução da eficiência dos tratamentos de 35,96% para 63,92%.

A Figura 46 representa a velocidade de decaimento cinético do alumínio solubilizado em função dos tratamentos das matrizes cimentíceas combinando tempo de cura de 7, 28 e 90 dias com porcentagem de lodo de 5%, 15% e 25%.

Figura 10. Velocidade de decaimento cinético do alumínio solubilizado para todos os tratamentos.



FONTE: Dados da pesquisa, 2017.

Analisando a Figura 46 verificou-se que, à medida que variava o tempo de cura e a porcentagem de lodo de curtume, tinha-se uma diminuição acentuada da velocidade de decaimento cinético do alumínio solubilizado. Desse modo, constatou-se que as maiores velocidades de decaimento cinético do alumínio solubilizado foram atribuídas aos tratamentos com 5%, 15% e 25% de lodo de curtume combinado com tempo de cura de 7 dias.

4.8.4 Avaliação Cinética do Cromo: Extratos Lixiviado e Solubilizado

Na Tabela 61 encontram-se os valores das velocidades de decaimento do cromo para os tratamentos das matrizes cimentíceas estabilizadas com relação à porcentagem de lodo de curtume e tempo de cura nos extratos lixiviados e solubilizados.

Tabela 61. Velocidade de decaimento cinético: Cromo nos extratos lixiviados e solubilizados

% RSI	TC (dias)	Cromo (Lix) ⁽¹⁾	Cromo (Sol) ⁽²⁾
		k (d ⁻¹) ⁽³⁾	
5	7	0,22992	0,41577
5	28	0,21513	0,73228
5	90	0,17286	0,71026
15	7	0,05437	0,18307
15	28	0,04640	0,14804
15	90	0,03083	0,11715
25	7	0,01788	0,05128
25	28	0,01152	0,03945
25	90	0,00623	0,03214

LEGENDA: RSI: Resíduo sólido industrial; TC: tempo de cura; (1): cromo extrato lixiviado; (2): cromo solubilizado; k: constante de decaimento cinético.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017.

Observou-se na Tabela 61, que as médias da velocidade de decaimento cinético (k) do cromo lixiviado foram atribuídos às médias dos tratamentos (T1 e T10; T2 e T11; T3 e T12), combinados com tempo de cura de 7 dias e porcentagem de lodo de curtume de 5%, 15% e 25% de lodo de curtume apresentaram os melhores resultados na faixa, respectivamente, de 0,22992d⁻¹, 0,21513d⁻¹ e 0,17286d⁻¹.

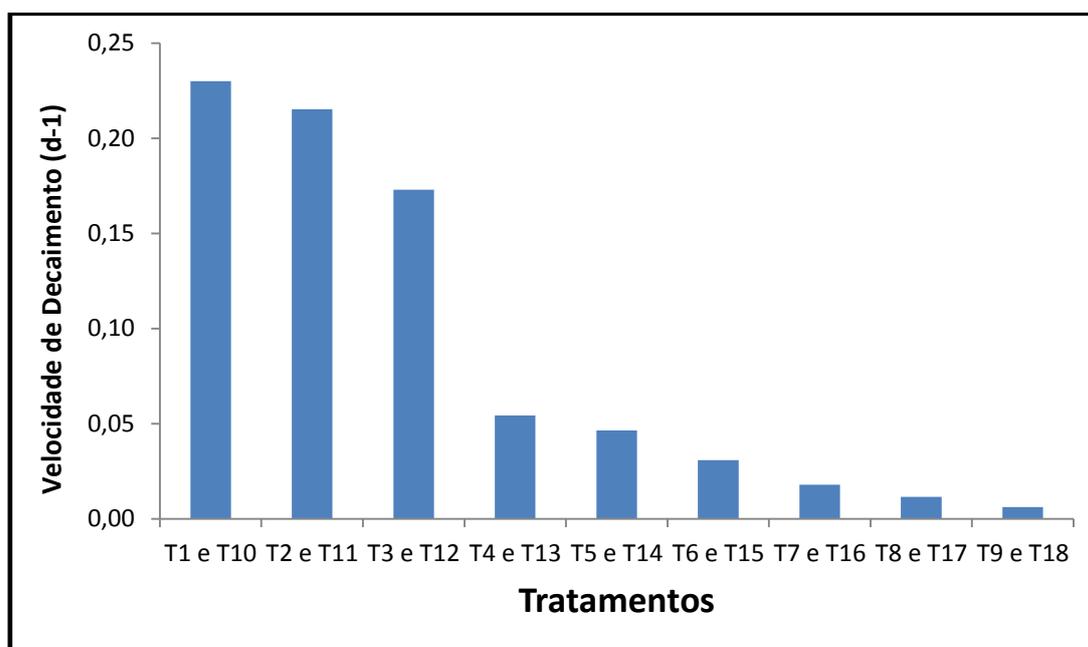
Desse modo, ao comparar as médias da velocidade de decaimento cinético dos tratamentos incorporados com 5% de lodo de curtume e tempo de cura de 28 e 90 dias observou-se uma diminuição da velocidade de decaimento cinético cujos valores foram,

respectivamente, $0,21513d^{-1}$ e $0,17286d^{-1}$ resultando assim, numa redução na eficiência do tratamento de 6,43% para 24,82%.

Segundo a Tabela 61, observou-se ainda que ao combinar 15% e 25% de lodo de curtume e tempo de cura de 7, 28 e 90 dias houve também diminuição na média das velocidades de decaimento cinético do cromo lixiviado. Nesse sentido, o menor valor deste parâmetro foi associado à média dos tratamentos (T9 e T18), ambos utilizando 25% de lodo de curtume e tempo de cura de 90 dias.

A Figura 47 representa a velocidade de decaimento cinético do cromo lixiviado em todos os tratamentos das matrizes cimentícias incorporadas com porcentagem de lodo de curtume de 5%, 15% e 25% e tempo de cura de 7, 28 e 90 dias.

Figura 11. Velocidade de decaimento cinético do cromo lixiviado para todos os tratamentos.



FONTE: Dados da pesquisa, 2017

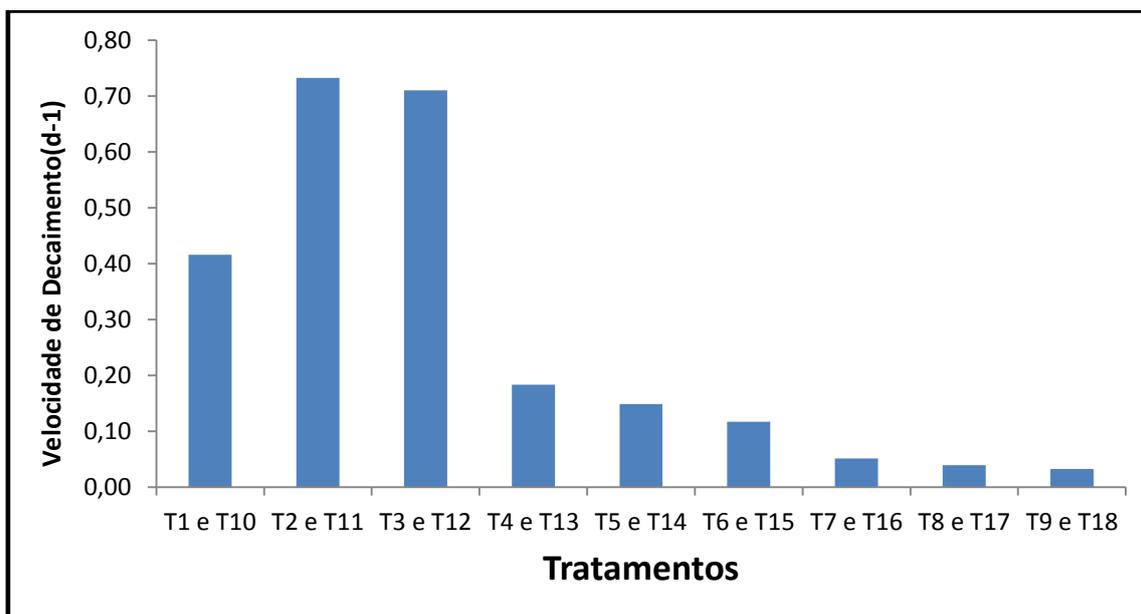
Analisando a Figura 47, verificou-se que à medida que variava o tempo de cura e a porcentagem de lodo de curtume, observou-se uma diminuição da velocidade de decaimento cinético do cromo lixiviado. Desse modo, as maiores médias da velocidade de decaimento cinético do cromo lixiviado, foram atribuídas aos tratamentos incorporados com porcentagem de lodo de curtume de 5%, 15% e 25% e tempo de cura de 7 dias. Comportamento esse apresentado para todos os contaminantes no extrato lixiviado.

Com relação ao comportamento do cromo solubilizado, observou-se na Tabela 61 que, ao avaliar as combinações dos tempos de cura de 7, 28 e 90 dias com as porcentagens de lodo de curtume de 5%, 15% e 25% constatou-se uma oscilação da velocidade de decaimento. Nesse sentido, os melhores resultados deste parâmetro foram atribuídos às médias dos tratamentos (T1 e T10; T2 e T11; T3 e T12; T4 e T13; T5 e T14; T6 e T15), sobretudo, para os tratamentos (T2 e T11; T3 e T12), com tempo de cura de 7 dias e porcentagem de lodo de 15% e 25%. E os menores resultados da velocidade de decaimento foram atribuídos às médias dos tratamentos (T7 e T16; T8 e T17; T9 e T18), todos com tempo de cura de 90 dias e porcentagem de lodo de curtume de 5%, 15% e 25%.

Ainda analisando a Tabela 61 foi possível fazer as seguintes considerações: (i) ao combinar a porcentagem de lodo de curtume de 5% com os tempos de cura de 28 e 90 dias a média da velocidade de decaimento cinético para esses tratamentos foi, respectivamente, $0,18307d^{-1}$ e $0,05128d^{-1}$, havendo redução na velocidade de decaimento para o cromo solubilizado de 56,97% para 87,67%; (ii) ao combinar a porcentagem de lodo de curtume de 15% com os tempos de cura de 28 e 90 dias a média da velocidade de decaimento cinético para esses tratamentos foi, respectivamente, $0,14804d^{-1}$ e $0,03945d^{-1}$ implicando numa redução na velocidade de decaimento, respectivamente, de 79,78% e 94,61% e (iii) combinando 25% de lodo de curtume com os tempos de cura de 28 e 90 dias a média da velocidade de decaimento cinético para esses tratamentos foi, respectivamente, de $0,11715d^{-1}$ e $0,03214d^{-1}$, de modo a estabelecer uma redução na velocidade de decaimento do cromo no extrato solubilizado de 83,51% para 95,47%.

A Figura 48 representa a velocidade de cinético do cromo solubilizado em todos os tratamentos das matrizes cimentícias incorporadas com porcentagem de lodo de curtume de 5%, 15% e 25% e tempo de cura de 7, 28 e 90 dias.

Figura 12. Velocidade de decaimento cinético do cromo solubilizado para todos os tratamentos.



FONTE: Dados da pesquisa, 2017.

Analisando a Figura 48, verificou-se que à medida que variava o tempo de cura e a porcentagem de lodo de curtume, tinha-se uma diminuição da velocidade de decaimento cinético do cromo solubilizado.

Na Figura 48, foi possível fazer as seguintes observações: (i) as maiores médias da velocidade de decaimento cinético do cromo solubilizado, foram atribuídas aos tratamentos incorporados com porcentagens de lodo de curtume de 15% e 25% e tempo de cura de 7 dias, principalmente, para a média dos tratamentos (T2 e T11); (ii) as médias da velocidade de decaimento cinético para os tratamentos incorporados com porcentagens de lodo de curtume de 5%, 15% e 25% e tempos de cura de 28 dias, também demonstraram diminuição da velocidade de decaimento cinético cujos valores foram: $0,18307d^{-1}$, $0,14804d^{-1}$ e $0,11715d^{-1}$ e (iii) a maior redução na média da velocidade de decaimento cinético foram atribuída aos tratamentos com 5%, 15% e 25% de lodo de curtume e tempo de cura de 90 dias.

Diante da variabilidade dos valores das velocidades de decaimento cinético dos contaminantes presentes nas matrizes cimentícias, verificou-se que as variáveis aqui utilizadas influenciaram na velocidade de estabilização do material cimentício conforme afirmam Crispim (2015) e Andrade et al., (2014).

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões:

O presente trabalho de tese teve como proposta determinar a velocidade de decaimento cinético dos contaminantes presentes no lodo de curtume, otimizar o processo de estabilização por solidificação, determinar o ponto ótimo e por fim, realizar o balanço de massa e a eficiência do processo de estabilização por solidificação. Sendo assim, realizou-se avaliação do lodo de curtume quando incorporado nas matrizes cimentíceas sob dois importantes critérios: i) integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes e ii) avaliação ambiental dos contaminantes. Dessa forma, pode-se concluir que:

- De acordo com a função desejável todos os tratamentos aplicados ao lodo de curtume foram aprovados quanto ao critério integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes podendo, dessa forma, ser utilizado de acordo com as rotas de disposição de resíduos tratados por E/S.
- A otimização das respostas foi à maneira de minimizar e/ou maximizar as variáveis respostas do processo de estabilização por solidificação, cujas variáveis envolvidas, tempo de cura e porcentagem de lodo de curtume, satisfizeram o parâmetro integridade/durabilidade.
- Os parâmetros relacionados à integridade/durabilidade obtiveram sua otimização com pontos ótimos atribuídos aos tratamentos incorporados com a menor porcentagem de lodo de curtume e menor tempo de cura.
- De acordo com a função desejável, a otimização das variáveis nos tratamentos foram satisfatórias para todas as variáveis ambientais investigadas no processo de estabilização por solidificação.
- A melhor resposta para as concentrações dos contaminantes DQO, N-NH_4^+ , alumínio e cromo no extrato lixiviado, foram atribuídas aos tratamentos utilizando o menor tempo de cura e a menor porcentagem de lodo de curtume. Já no extrato

solubilizado esse comportamento foi obtido com a menor porcentagem de lodo de curtume, porém tempos de cura variado.

- A maior quantidade de massa do contaminante retida no interior das matrizes cimentíceas estabilizadas, tanto no extrato lixiviado quanto solubilizado, foi atribuída aos tratamentos incorporados com o menor tempo de cura e a menor porcentagem de lodo de curtume;
- A menor eficiência de retenção dos contaminantes no extrato lixiviado foi atribuída aos tratamentos combinados com maior tempo de cura e maior porcentagem de lodo de curtume e, a maior eficiência foi atribuída aos tratamentos que incorporaram menor tempo de cura e menor porcentagem de lodo de curtume;
- A diminuição da velocidade cinética de decaimento dos contaminantes das matrizes cimentíceas está associada tanto ao aumento da porcentagem de lodo incorporada como também a variação do tempo de cura;
- A ordem de reação para os parâmetros ambientais, após o processo de estabilização por solidificação, obedeceu a uma cinética de Primeira Ordem já que os valores da velocidade de decaimento cinético apresentaram comportamento linear.
- O melhor resultado da velocidade de decaimento cinético para a DQO e o nitrogênio amoniacal, nos extratos lixiviado e solubilizado, foi atribuído ao tratamento combinando o menor tempo de cura e a menor porcentagem de lodo de curtume.
- Com relação aos metais, alumínio e cromo, o melhor resultado da velocidade de decaimento cinético nos extratos, lixiviado e solubilizado, foi atribuído ao tratamento combinando o menor tempo de cura e a menor porcentagem de lodo de curtume. Havendo redução da velocidade de decaimento para os tratamentos combinados com a menor porcentagem de lodo de curtume e tempos de cura de 28 e 90 dias.
- Por fim, o processo de E/S tratando o lodo de curtume foi eficiente uma vez que, promoveu atenuação dos contaminantes e a conversão da classe perigosa para a não perigosa.

5.2 Sugestões Futuras:

- Realizar avaliação ambiental dos contaminantes ampliando os níveis das variáveis (tempo de cura e porcentagem de lodo de curtume).
- Verificar a viabilização de confeccionar matrizes cimentíceas com os mesmos fatores utilizados acrescentando a brita como aglomerante para testar aplicabilidade na construção civil.
- Propor estudo cinético, dos parâmetros ambientais, das matrizes cimentíceas com os mesmos fatores utilizados, acrescentando a brita como aglomerante.

REFERÊNCIAS

ABNT - **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 10.004: Classificação de Resíduos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a.

ABNT - **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 10.005: Lixiviação de Resíduos - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b.

ABNT - **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 10.006: Solubilização de Resíduos - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2004c.

ABNT - **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 7215: Determinação da Resistência à Compressão do Cimento Portland. 1ª Ed., 1996.

ABNT - **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 9778: Argamassa e Concreto Endurecidos – Determinação da Absorção de Água por Imersão – Índice de Vazios e Massa Específica, 1987.

ABNT - **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 11578: Cimento Portland Composto: Especificações, 1991.

ABCP – **Associação Brasileira de Cimento Portland**, 2002.

ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2010**. Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/downloads/Panorama2010.pdf>>. Acesso em: 24 de dezembro de 2016.

ABREU, M. A., TOFFOLI, S. M. **Characterization of a Chromium-Rich Tannery Waste and its Potential use in Ceramics**. *Ceramics International*, v. 35, 2225 – 2234, 2006.

ABQ TIC – Associação Brasileira de Químicos e Técnicos do Couro, 2012.

AGENCE FRANÇAISE DE NORMALISATION. *AFNOR NF X 31-211*: Déchets - Essai de Lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Normalisation Française. Paris, 1994.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18 ed. New York: APHA, 1998.

ANANDKUMAR, J.; MANDAL, B. **Adsorption of Chromium (VI) and Rhodamine B by Surface Modified Tannery Waste: kinetic, mechanistic and thermodynamic studies**. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, Issues, 2 – 3, p. 1088 – 1096, 28 February, 2011.

ANANIAS, E. A.; PACCA, S.A. **Tecnologias Ambientais para Curtumes e sua Adequação como Projetos do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL)**. In:

2nd International Workshop/Advances in Cleaner Productions. São Paulo – Brazil – May 20th – 22^{ed}, 2009.

ANDRADE, M^a. R. de A. **Tratamento de Borra Oleosa de Petróleo e Estudo Cinético do Processo de Estabilização por Solidificação**. Revista Brasileira de Ciências Ambientais. Nº 31, ISSN 1808 – 4524, março/2014.

ATKINS, P. W. **Físico-Química: fundamentos**. Tradução Edilson Clemente de Silva; Marcio José Estillac de Mello Cardoso; Oswaldo Esteves Barcia. 3^a Ed. Editora LTC – Rio de Janeiro, p. 547, 2008.

ATKINSON, A. C.; DONOV, A. N.; TOBIAS, R. D. **Optimum experiments design with SAS**. Oxford Press, New York., p. 527, 2007.

AZIZ, H. A. et al., **Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes**. Bioresource Technology, v. 98 p 218 – 220, 2007.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: ed. Bookman, p. 844, 2011.

BARROS, M. A. S. D. de. **O Elemento Cromo e Suas Características** -, Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulo1.pdf>>. Acesso em 16/06/2016.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., 2005.

BASEGIO, T. et. al., **Vitrification: An alternative to minimize environmental impact caused by leather industry wastes**. Journal of Hazardous Materials 165, p 604–611, 2009.

BENNETT, C. O.; MYRES, J.E. Fenômenos de Transporte: quantidade de movimento, calor e massa. São Paulo: McGraw – Hill do Brasil, Ltda, p. 29, 1985.

BERGESCH, M.; COSTA, P. de A. **Avaliação da Efetividade das Ações de Gestão Ambiental dos Curtumes da Região dos Sinos**. Gestão Contemporânea, nº 7. Porto Alegre, p. 59 – 83, ano 7, jan/junho, 2010.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHFOOT, E. N., Fenômenos de Transporte, 2^a. Edição, Rio de Janeiro, 2004.

BRASIL, Casa Civil. Lei nº 12.305, de 2010. **Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS**. Brasília: Presidência da República. 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03_ato2007-2010/lei/112305.htm. Acesso em 23 de Julho, 2016.

BRASIL, Casa Civil. Projeto de lei nº 1991/07 do Executivo, de 6 de setembro de 2007, **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em:

http://www.projetolabirinto.com.br/vl/images/stories/doc/PROJETO_DE_LEI.pdf. Acesso em 23 de Julho, 2016.

BRITO, A. L. F; SOARES, S.R. **Avaliação da Integridade e da Retenção de Metais Pesados em Materiais Estabilizados por Solidificação**. Engenharia Sanitária Ambiental, v. 14, nº 1. p. 39 – 48. Rio de Janeiro, jan/mar, ISSN 1413 – 4152, 2009.

BRITO, A. L. F de et al., **Influência dos Fatores Tempo de Cura e Percentual de Lodo Têxtil na Estabilização por Solidificação com Cimento**. In: VII Seminário Nacional de São Paulo São Paulo/SC, v1,n.1. CD-ROM, 2004.

BRITO, A. L. F. **Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação**. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis - SC, 2007.

BRITO, A. L. F. de et al., **Processo de Codisposição de Resíduos Sólidos Industriais de Curtume**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol.7. nº 3 – jul/set e nº 4 – out/dez, p. 144 – 150, 2002.

BRITO, A. L. F. de et al., **Codisposição de Resíduo Sólido Industrial de Indústria de Curtume**. Revista do Couro, Estância Velha/RS, n.142, p. 52-57, 2000.

BRITO, A. L. F. de **Codisposição de Resíduos Sólidos Urbanos e Resíduos Sólidos de Indústria de Curtume**. Campina Grande: UFPB/UEPB, 1999.

CATHERINE, N. M. et al. **An evaluation of technologies for heavy metal remediation of dredged sediments**. J.Hazard.Mat., 85, p.145-163, 2001.

CETESB - **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**, 1993.

CICB – **Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil**, 2014.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre, SENAI, 1994.

CONAMA – **Resolução CONAMA n. 313 – Gestão de Resíduos Perigosos**. Ministério do Meio Ambiente. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Brasília: Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 22 de novembro de 2002.

CONAMA – **Resolução CONAMA n. 430 - Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes**. Ministério do Meio Ambiente, maio de 2011.

CONNER, J.R. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes**. New York. Van Nostrand Reinhold, p. 692, 1990.

CONNER, J.R. **Guide to Improving the Effectiveness of Cement-Based Stabilization/Solidification**. Portland Cement Association, EB211, Skokie, IL, 1997.

CRISPIM, A. C. **Avaliação do Tratamento de Borra Oleosa de Petróleo após Estabilização e Monitoramento do Material numa Célula de Aterro Sanitário Industrial Experimental**. 2015. 89f. Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

DIAS, J. **Otimização e Limites de Avaliação Ambiental de Materiais Estabilizados por Solidificação após a Incorporação de Borra Oleosa de Petróleo**. 2015. 184f. Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

DIAS, J. **Atenuação de Metais Pesados pelo Processo de Biossorção em Reatores e Estabilização por Solidificação de Resíduos**. 2011. 98f. Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

ENBRI. **Development of a framework for environmental assessment of building materials and components** (ENBRI Proposal to European Community BRITE EURAM Program). [S. l.]: ENBRI, 1994.

FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente – **Norma Técnica 202 R.10. Estipula os Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos**, 1996.

FERRARI, W. A. **Guia técnico ambiental de curtumes**. – 2. ed.ver. São Paulo: CETESB, 2015.

FIGUEIREDO, J.A.S; et al.,. **Impacts of the globalized economy on the environment: the tanning industry in the Vale do Rio dos Sinos**. Brazilian Journal of Biology, vol. 70, no. 4 (suppl.), p. 1231- 1243, 2010.

GAMBA, V. S. **Avaliação do Lodo de Curtume como Fonte de Nutrientes para o Crescimento Inicial de Eucalipto**. 2012. 78f. Mestrado da Universidade Paulista Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, São Paulo.

GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C.M.V.B.; BONILLA, S.H. E VENDRAMETO O. **Nosso cromo decada dia: benefícios e riscos**. Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada. (Pós-Graduação em Química Ambiental) - Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista, Brasil, 2002.

GODECKE et al., **Resíduos de Curtumes: Estudo das Tendências de Pesquisa**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, vol. 7, nº 7, Mar/Ago, p. 1357 – 1378, 2012,.

GUO, T. Z., *et al.* **Identification of Dynamic Leaching Kinetics of Stabilized, Water-Soluble Wastes**. Environ. Sci. Technol, v. 38, p. 603, 2004.

GUIMARÃES, A. V. A. et al., **Diagnóstico do Risco do Lodo de Curtume “in natura” para Exposição no Meio Ambiente e Viabilidade do Processo de Estabilização por Solidificação Visando Utilização na Construção Civil**. In 2º Congresso de Pesquisa

GUIMARÃES, D. C. **Tratamento de Lodo Primário de Estação de Tratamento de Efluentes e Aplicação de Protocolo de Avaliação**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito exigido para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Agosto, 2008.

HARRINGTON Jr, E. C. **The Desirability Function**. Industrial Quality Control. v. 21, p. 494 – 498, 1965.

HOLMAN, J. P. **Transferência de Calor**. Editora Mcgrawhili, 1983.

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent Development In The Treatment Of Oily Sludge From Petroleum Industry: A Review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 470 – 490, 2013.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada, 2012.

KARAMALIDIS, A. K.; VOUNDRIAS, E. A. **Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs**. Journal of Hazardous Materials, n. 148, p. 122 – 135, 2007.

LABGER – Laboratório de Gestão de Resíduos Sólidos, 2015.

LANGE, L.; et al., **A tecnologia da estabilização/solidificação aplicada ao tratamento de resíduos industriais**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. v.3. n.1, p.55 – 66, 1998.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 3^a ed. Ed. da Universidade de São Paulo, v. 2, 2000.

LUCAS, D.; BENATTI, C. T. **Utilização de Resíduos Industriais para a Produção de Artefatos Cimentícios e Argilosos na Construção Civil**. Revista em Agronegócios e Meio Ambiente, v. 1, n.3, p. 405-418, ISSN 1981-9951, set./dez. 2008.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9 ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2013, p. 912.

MARAGNO, A.L. F. C.; POVINELLI, J. **Solubilização De Cromo Presente Em Matrizes Confeccionadas com Lodo de Curtume e Cimento**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21., João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: ABES, 2001.

MARAGNO, A.L. F. C. et al., **Solubilização de Areal de Fundição e de Lodo de Curtume em Matrizes de Cimento**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21., João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: ABES, 2001.

MARTINES, A. M. **Impacto do Lodo de Curtume nos Atributos Biológicos e Químicos do Solo**. 2005. 62f. Mestrado em Agronomia/Solos e Nutrição de Plantas -

Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo.

MARTINES, A.M. et al. **Ammonia Volatilization in Soil Treated with Tannery Sludge**. *Bioresource Technology*, v.101, p. 4690 – 4696.

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A. **Especiação de Cromo em Cimentos e Derivados de Cimento Brasileiros**. *Química Nova*. vol. 32. Nº 8, São Paulo, 2009.

MELCHERT, M. B.M. **Solidificação e Estabilização de Catalizadores Contendo Níquel e Alumínio em Cimento Portland**. 2012. 142f. Doutorado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. Ed. rev. São Paulo.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: Pini, 2008.

MEMON, J.R.; et al., **Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater**. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 70, p. 232 – 237, 2009.

MESQUITA, L. P. **Avaliação da Fixação de Metais Pesados em Matrizes Cimentícias**. 2008. Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Civil. Florianópolis.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, **Planos de Gestão de Resíduos Sólidos: Manual de orientação**. Brasília, DF. 2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Versão pós Audiência Pública para Conselhos Nacionais. Brasília, DF, fevereiro 2012. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/E99>. Acesso em 26 de Agosto de 2014.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **MMA Resolução Nº 430**. Condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. 13/maio/2011.

MINITAB INC. **STATISTICAL SOFTWARE–Data Analysis Software**. Version 17, 2014.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº 2914 - Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 2011.

MONTAÑÉS, M.T.et al., **The Effectiveness of the Sabilization/Solidification Process on the Leachability and Toxicity of the Tannery Sludge Chromiun**. *Journal of Environmental Management*, vol. 143, 1 October, 2014p. 71 – 79.

MONTEIRO NETO, M.A.B. et al. **Frequency of chromosomal aberrations in peripheral lymphocytes of tannery workers in Brazil.** Environmental Toxicology and Pharmacology, vol.29, p. 3 – 6, 2010.

MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. **Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros.** 2º Ed. LTC Editora. São Paulo, 463p, 2003.

MOTA, S. e VON SPERLING, M. **Nutrientes de Esgoto Sanitário: Utilização e Remoção.** Rio de Janeiro, vol. 1, PROSAB/FINEP, p. 430, 2009.

MUNIZ, A. C. S; et al., **Comportamento do Lodo Primário de Indústria de Curtume no Processo de Codisposição Aeróbia.** In: VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

MUNIZ, A. C. S. ; BRITO, A. L. F. ; LEITE, V. D. ; PRASAD, S. **Estudo Físico-Químico e Ambiental de Resíduos Sólidos de Indústria de Curtume.** Revista do Couro, Novo Hamburgo - RS, n.145,p. 43 – 48, 2000.

MUNIZ, A. C. S.; LEITE, V. D. **Eficiência de Atenuação de Cromo Total no Processo de Bioestabilização Aeróbia.** Revista do Couro, Estância Velha/RS, n.138, p. 57 – 61, 1999.

NAUMOFF, A.F.; PERES, C.S. **Reciclagem de Matéria Orgânica.** In: PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas.** São Paulo: IPT, v.2, 2000.

NUNES, R. de M.; OLIVEIRA, R. M. S. de; BENINI, S. M. **Avaliação do Risco do Cromo Presente no Lodo de Indústria de Curtume.** VIII Fórum Ambiental da Alta Paulista. SP.v. 8, n. 12, p. 222 – 233, 2012.

OGATA, et al., **Avaliação do Impacto Ambiental Gerado pelas Indústrias de Curtume – Visita ao Centro de Tecnologia do Couro e Calçado Albano Franco.** In: 3º SimposioIberoamericano de Ingeniería de Residuos e 2º Seminário da Região Nordeste sobre Resíduos Sólidos. João Pessoa/PB, 2010.

OLIVEIRA, G. A. G.; LANGE, L. C. **Gerenciamento dos Resíduos Sólidos Industriais na Área Mineira da Bacia Hidrográfica do Médio São Francisco.** In: ABES. **Saneamento Ambiental Brasileiro: Utopia ou realidade?.** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitaria e Ambiental – ABES, 2005. p. 1-13. Disponível em:<[http:// www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/III-195.pdf](http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/III-195.pdf) >. Acesso em: 14 set. 2012.

PACHECO, J. W. F.; FERRARI, W. A. Guia Técnico Ambiental de Curtumes. 2. ed. CETESB, 2014. Disponível em: Acesso em: 6 mar. 2014.

PEREIRA, C. G. **Análise Preliminar de Indústrias do Setor Coureiro do Vale do Rio dos Sinos em Relação ao Gerenciamento Ambiental: Estudo de Casos em Indústrias Exportadoras.** Porto Alegre, 2011.

PERON, A. B. **Encapsulamento do Cromo Proveniente do Lodo de Curtume, em Matrizes de Cimento Visando a Resistência Mecânica à Compressão e os Limites de Lixiviação e Solubilização.** Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista – Curso de Mestrado, como requisito a obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais. Bauru, p. 92, 2008.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de Cimento Portland.** Rio de Janeiro, Editora Globo S.A., 11ª ed., 1998.

PIETROBON, C. L. da R. **Modelo Simplificado para Lixiviação de Contaminantes de Compostos Lodo-Cimento.** Technology Acta Scientiarum. Maringá, v. 26, nº 2, p. 103 – 107, 2004.

PINTO, C. A. **Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados.** Tese (Doutorado – Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 229, 2005.

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/politica-de-residuos-solidos>. Acesso em 12 de Maio de 2016.

RAMOS, F. M. S.; et al. **Avaliação da técnica de solidificação/estabilização no tratamento de resíduo têxtil - produção de bloco cerâmico de vedação.** Cerâmica, v. 55, p. 408 – 414, 2009.

RIOJA, J. del C. C. **Uso do Resíduo Siderúrgico na Adsorção e Peroxidação Catalítica de Surfactante Aniônico.** 2009. Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Minas Gerais.

RODRIGUES, M. I. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma Estratégia Sequencial de Planejamentos.** 1ª Ed. Campinas, SP: Casa do Pão Editora, ISBN: 85-98389-03-x, 2005.

ROSALINO, M. R. R. **Potenciais Efeitos da Presença de Alumínio na Água de Consumo Humano.** 2011. 85f. Mestrado em Engenharia do Ambiente da Faculdade de Ciências e Tecnologia: Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, Portugal.

SANTOS, P. T. et al., **Aproveitamento de resíduos coureiros da indústria calçadista em Campins Grande – PB.** In: 3º Simpósio Iberoamericano de Ingeniería de Resíduos. 2º Simpósio da Região Nordeste sobre Resíduos Sólidos. João Pessoa, 2010.

Standard Methods for the Examination of Water and Waste, 21st Ed. American Public Health, 2005.

SILVA JÚNIOR, M. G. da S.; BRITO, A. L. F. de. **Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação após Incorporação de Resíduos Sólidos Industriais em Matriz Cimentícia para Uso na Construção Civil.** In: XI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. PIBIC/CNPq – UFCG, 2014.

SILVA, et al., **Biolixiviação de metais do lodo de curtume em duas etapas: influência do pH**. Acta. Scientiarum Technology Maringá, v. 31, n. 2, 2003, p. 167.

SILVA, M. A. do R. **Solidificação e Estabilização de Resíduos Inorgânicos Industriais: estudo da eficiência do processo e evidência de mecanismo de imobilização**. 2007. Doutorado da Universidade Federal de Santa Catarina, Rio Grande do Sul.

SHI, C.; SPENCE, R. **Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 34, p. 391 – 417, 2005.

SPENCE, R.D; SHI,C. **Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes**. Boca Raton, Florida. Ed. CRC Press, p. 378, 2005.

STEGEMANN, J.A.; BUENFELD, N.R. **Predication of Unconfined Compressive Strength of Cement paste Containing Industrial Wastes**. *Wastes Management*. v. 23, p. 321 – 332, 2003.

SUZUKI, K.; ONO, Y. **Leaching characteristics of stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant**.Chemosphere, v. 71, p. 922 – 932, 2008.

SWARNALATHA, S.et al., **Safe Disposal of Toxic Chrome Buffing Dust Generated from Leather Industries**. JournalofHazardousMaterials, v. 150, p. 290 – 299, 2008.

TAVARES, L. de S. et al., **Lodo do Curtume e Sua Influência na Produção de Mudanças de Paricá (*Schizolobiumamazonicum*) e nas Propriedades Químicas do Solo**. In Ciência Florestal. Santa Maria. v. 23, n. 3, 357 – 368, jul – set, 2013.

TAVARES, L. S. et al. **Lodo do Curtume e sua Influência na Produção de Mudanças de Paricá (*Schizolobium amazonicum*) e nas Propriedades Químicas do Solo**. Ciência Florestal, v. 23, n. 3, p. 357-368, 2013.

TAKI FILHO, P.K. **Remoção e Recuperação de Nitrogênio Amoniacal de Efluente Gerado no Processamento do Couro**. 2015. 85f. Mestrado em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná..

URQUIDI, D.F. **Utilização da Função Desirability em um Processo de Fundição de Aço ABNT 1030**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Produção Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 75f,2015. Disponívelem: <<http://hdl.handle.net/11449/139060>>

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. USEPA - **Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste**.Washington, D.C., 1986.

WASTEWATER TECHNOLOGY CENTER - WTC-EC-EPS-3/HA/9.**Proposed Evaluation Pprotocol for Cement-based Stabilization/solidification Wastes**. Canada: Environment Canada, 1991.

WANG, J., & WAN, W. **Application of Desirability Function Based on Neural Network for Optimizing Biohydrogen Production Process.** International Journal of Hydrogen Energy, 34(3), p, 1253 – 1259, 2009.

WILK. C.M. **Stabilization of Heavy Metal with Portland Cement: Research Synopsis.**Portland Cement Association, IS007, Skokie, IL, 1997.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. **Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.** J. Sanit. Eng. Div., v. 89, p. 31 – 59, 1972.

YOUSUF, et al., **The Interfacial Chemistry of Solidification/Stabilization of Metals in Cement and Pozzolanic Material Systems.** Waste Management, vol. 15, n° 2, p. 137 – 148, USA. 1995.

ANEXO

A - ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO/EXTRAÇÃO: NBR 10.005 DE 2004

I - MATERIAL UTILIZADO

i) Vidraria e Equipamentos

- ✓ Agitadorrotatório de frascos
- ✓ Astatas magnéticas
- ✓ Medidor de pH com divisões de 0,01 unidades da escala de leitura
- ✓ Aparelho de filtração pressurizado ou à vácuo com filtro de fibra de vidro isento de resinas e com porosidade de 0,6 µm a 0,8 µm
- ✓ Peneira com abertura de 9,5 mm
- ✓ Balão volumétrico de 1 L
- ✓ Béqueres de 50 e 500 mL
- ✓ Fita de politetrafluoretileno (PTFE)
- ✓ Aparelho de Lixiviação

ii) Reagentes

- ✓ Água destilada e/ou deionizada, isenta de orgânicos
- ✓ Ácido Clorídrico, 1,0 N
- ✓ Ácido Nítrico, 1,0 N
- ✓ Hidróxido de Sódio, 1,0 N
- ✓ Ácido Acético Glacial, p.a
- ✓ Soluções de extração 1 e 2.

II PROCEDIMENTO

PRIMEIRA ETAPA:

A primeira etapa do procedimento consiste em determinar a solução de extração.

- Neste caso, pesar 5,0 g (partículas < 9,5 mm) em um béquer de 250 ml. Adicionar 96,5 ml de água desionizada, cobrindo o mesmo com vidro de relógio, sob agitação em um agitador magnético por 5 minutos. Medir o pH.
- pH=.....
- Se o pH ≤ 5,0 usar solução de extração número 1;
- Se o pH > 5,0, adicionar 3,5 ml de HCl 1 N. Homogeneizar a solução, cobrir com vidro de relógio e aquecer a 50^o C durante 10 minutos. Esfriar. Se o pH for ≤ 5,0, utilizar a solução de extração número 1 e se for > que 5,0 usar a solução de extração número 2.

SEGUNDA ETAPA:**SOLUÇÃO EXTRATORA**

- Solução número 1: Adicionar 5,7 ml de ácido acético glacial a água preparada (1 L) e adicionar 64,3 ml de NaOH 1,0 N. O pH desta solução deve ser $4,99 \pm 0,05$;
- pH =
- Solução número 2: Adicionar 5,7 ml de ácido acético glacial a água preparada (1:1). O pH desta solução deve ser $2,88 \pm 0,05$.
- Pesar uma amostra do resíduo de $100 \pm$ gramas, cuja granulometria tenha passado pela peneira padrão de 9,5 mm e colocar no vidro de extração;
- Em seguida adicionar lentamente a quantia do fluido de extração apropriado ao recipiente (solução de extração 1 ou solução 2) extrator, conforme preparação anterior. A solução de extração deve ser 20 vezes (1:20) a massa utilizada (100g). neste caso, basta apenas completar o volume para 2 L da solução de extração 1 ou 2;
- Fechar o vasilhame de extração firmemente, utilizando fita PTFE para evitar vazamento. Prender o vidro no aparelho de agitação rotativa, iniciar a agitação a 30 ± 2 rpm por 18 ± 2 horas. A temperatura ambiente deve ser mantida a 23 ± 2 °C durante o período de extração;
- O tempo de extração é de 18 ± 2 horas, no final deste período o material é separado do recipiente de extração em suas fases de componente, líquido e sólido, filtrando através de um filtro de fibra de vidro de 0,6 a 0,8 μm .
- Medir o pH do extrato lixiviado;

pH =.....

- Preservar as amostras do lixiviado para as análises, expressando os mesmos em mg.L^{-1} . ou mg.kg^{-1}

Obs.:

Massa do resíduo:..... g

Volume lixiviado:..... g

Código da(s) Amostra (s): g

B - ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO: NBR 10.006 DE 2004**I MATERIAL UTILIZADO****i) Vidraria e Equipamentos**

- ✓ Cápsulas de porcelana
- ✓ Béquer de vidro
- ✓ Agitadorrotatório de frascos
- ✓ Astatas magnéticas
- ✓ Medidor de pH com divisões de 0,01 unidades da escala de leitura

- ✓ Aparelho de filtração pressurizado ou à vácuo com filtro de fibra de vidro isento de resinas e com porosidade de 0,6 µm a 0,8 µm
- ✓ Membrana filtrante de 0,45 µm de porosidade
- ✓ Filme de PVC
- ✓ Peneira com abertura de 9,5 mm
- ✓ Frasco de 1.500 mL.

ii) Reagentes

- ✓ Amostra a ser analisada
- ✓ Água destilada e/ou deionizada, isenta de orgânicos.

II PROCEDIMENTO

PRIMEIRA ETAPA

- ✓ Secar a amostra a temperatura até 42^oC, utilizando estufa com circulação forçada de ar e determinar a percentagem de umidade.
- ✓ Colocar uma amostra representativa de 250 g (base seca) do resíduo num frasco de 1.500 mL;
- ✓ $m = \quad \quad \quad g$
- ✓ Adicionar 1000 mL de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos, se a amostra foi submetida ao processo de secagem, e agitar em baixa velocidade por 5 minutos, ou fazer o seguinte:
- ✓ $V = l \quad (1:4)$
- ✓ Adicionar o volume necessário de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos para completar 1.000 mL se a amostra não foi submetida ao processo de secagem e agitar a amostra em baixa velocidade por 5 minutos;
- ✓ Cobrir o frasco com filme de PVC e deixar em repouso por 7 dias, em temperatura até 25C;
- ✓ *Término:* ($\quad \quad \quad$)
- ✓ Filtrar a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45 µm de porosidade;
- ✓ Definir o filtrado obtido como sendo o extrato solubilizado;
- ✓ Determinar o pH após a obtenção do extrato solubilizado:
pH:.....
- ✓ Analisar os parâmetros do extrato solubilizado de acordo com o *Standard methods for the examination of water and wastewater* ou USEPA – SW 846 – Test methods for evaluating solid waste: Physical/Chemical methods.

C – ENSAIO DE CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA: NBR 9778 DE 2005

I - MATERIAL E MÉTODO

i) Equipamentos

- ✓ Balança com precisão de 0,01 g e carga mínima 1000g
- ✓ Estufa capaz de manter temperatura no intervalo de 105 ± 5 0C
- ✓ Béquer com capacidade 600 ml
- ✓ Garras de ferro.

ii) Reagentes

- ✓ Amostra a ser analisada
- ✓ Água destilada

II – PROCEDIMENTO

- ✓ Pesar o corpo de prova (CP) intacto ou aproximadamente 30 gramas de resíduos solidificado e levar à estufa a 105°C por um período de 24 horas, até peso constante.
- ✓ Após o período de 24 horas, as amostras serão imersas em água a 23 ± 2 °C e permanecerão até um período de 72 horas. Após esse período será determinada a massa decorridas 24, 48 e 72 horas de imersão, sempre enxugando a superfície das amostras;
- ✓ Após o período de 72 horas, a amostra será colocada em um recipiente cheio d'água e que deve ser levada à ebulição gradativamente a qual deverá começar após um período compreendido entre 15 e 30 minutos por cinco horas. A ebulição deve ser mantida por um período de 5 horas, mantendo aproximadamente constante o volume da água.
- ✓ Após decorrido o período de 5 horas, deixar a amostra contida no recipiente esfriar pela perda natural de calor e, em seguida retirar a amostra d'água enxugá-la e pesá-la.
- ✓ Com os valores obtidos calcular a absorção em porcentagem, conforme a Equação 41

$$CAA = \frac{MS_{SAT} - MS}{MS} \times 100 \quad (41)$$

Em que:

CAA: Capacidade de absorção de água.

$M_{SAT \text{ água}}$: massa do corpo de prova após saturação em água e fervura.

$M_{Seco 105 \text{ C}}$: massa do corpo de prova seco em estufa a 105 ± 5 °C

D – ENSAIO DE UMIDIFICAÇÃO/SECAGEM: NORMA WTC DE 1991

I – MATERIAL UTILIZADO

i) Vidraria e Equipamentos

- ✓ Béquer de 600 ml
- ✓ Balança com precisão de 0,1 g e carga mínima 1000g

- ✓ Estufa capaz de manter temperatura no intervalo de 105 ± 5 0C
- ✓ Garras de ferro
- ✓ Placa de petry ou de vidro.

i) Reagentes

- ✓ Corpo de Prova à analisar
- ✓ Água destilada

II – PROCEDIMENTO

- ✓ Pesar o corpo de prova intacto e E/S no formato cilíndrico e anotar o peso como peso da amostra natural (P_{amosnat}). O peso deverá ser sempre maior que 50 g.
- ✓ $P_{\text{amosnat}} I: \dots\dots\dots g$
- ✓ Transferir a amostra do corpo de prova para um béquer e anotar o peso da amostra mais o béquer.
- ✓ $P_{\text{amostra + béquer}} A: \dots\dots\dots g$
- ✓ Transferir a amostra do corpo de prova para um béquer de 600 ml e adicionar a água destilada na proporção de 2:1 em relação a massa da amostra natural.
- ✓ Levar o conjunto, amostra natural + copo béquer à estufa a 100 ± 5^0 C por 24 horas até total evaporação da água (12 horas no béquer e 12 na placa de petry ou vidro de relógio no interior da estufa).
- ✓ Obs.: Nas duas primeiras horas e em intervalos de 30 minutos inverter a posição da amostra no interior do béquer, para que a amostra fique em contato com a água.
- ✓ Retirar as amostras do béquer após 12 horas e colocar as mesma numa placa de petri ou vidro de relógio por mais 12 horas para secagem uniforme da amostra em dessecador, totalizando 24 horas. Secar o conjunto no dessecador até peso constante;

$P_{\text{amosnat}} I: \dots\dots\dots g$

- ✓ Com auxílio de uma garra de ferro, retirar a amostra e pesar em uma balança analítica anotando a massa como peso da amostra após umidificação/secagem ($P_{\text{amos ciclo i}}$):

$P_{\text{amos ciclo i}} I: \dots\dots\dots g$

- ✓ Calcular a perda de peso da amostra considerando seis ciclos de umidificação/secagem usando a expressão abaixo, conforme a Equação 42.

$$\%Perda.de.Peso = \frac{P_{\text{amos nat}} - P_{\text{amos ciclo i}}}{P_{\text{amos nat}}} \times 100 \quad 42$$

Recomenda-se a realização do ensaio mais cinco vezes.

E – ENSAIO DE REISTÊNCIA À COMPRESSÃO: ABNTA NBR 7215 DE 1996.

I – MATERIAL UTILIZADO

i) Vidraria e Equipamentos

- ✓ Proveta de 1000 mL
- ✓ Máquina de ensaio de compressão

- ✓ Balança com precisão de 0,1 g e carga mínima 1000g
- ✓ Misturador mecânico
- ✓ Molde cilíndrico de base rosqueada de metal não corrosível com dimensões em uso igual a $50 \pm 0,2$ mm de diâmetro interno e $100 \pm 0,5$ mm de altura
- ✓ Soquete
- ✓ Paquímetro com capacidade de medir espessuras de até 200 mm
- ✓ Régua metálica não flexível com borda longitudinal de aproximadamente 200 mm de comprimento e de 1 a 2 mm de espessura
- ✓ Placas de vidro quadradas com 70 mm a 100 mm de aresta e de no mínimo 5 mm de espessura
- ✓ Espátula metálica
- ✓ Cuba.

ii) Reagentes

- ✓ Água destilada
- ✓ Lodo de curtume
- ✓ Cimento portland comum
- ✓ Areia

II – PROCEDIMENTO: PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

- Inicialmente, pesar quantitativamente os aglomerantes a serem utilizados e, em seguida executar a mistura mecânica, colocando inicialmente na cuba todos os aglomerantes e, em seguida adicionar água ao material hidráulico e/ou aglomerantes (p.ex: cimento, cal, bentonita, etc). A mistura destes materiais deve ser feita com o misturador na velocidade baixa, durante 3 min.
- *Obs.: Deve ser registrada a hora em que o material hidráulico (p. ex. cimento) é posto em contato com a água de mistura.*
- Antes de fechar a fenda do molde, passar uma leve camada de material oleoso (óleo mineral ou cêra fina) para vedação, na superfície lateral externa do molde ao longo de toda extensão.
- Amoldagem dos corpos-de-prova deve ser feita imediatamente após o amassamento e com a maior rapidez possível. Para tanto, é necessário que o recipiente que contém a mistura esteja junto aos moldes durante o adensamento.
- A colocação da mistura nos corpos de prova forma é feita com o auxílio da espátula, em quatro camadas de alturas aproximadamente iguais, recebendo cada camada 30 golpes uniformes com o soquete normal, homogeneamente distribuído. Esta operação deve ser terminada com a rasadura do topo dos corpos-de-prova, por meio da régua que o operador faz deslizar sobre as bordas dos corpos de prova em direção normal à régua, dando-lhe também um ligeiro movimento de vaivém na sua direção.

- Deixar os corpos de prova em cura por um período de 28 dias (o tempo é contado a partir do contato entre a água e os materiais aglomerantes) onde a temperatura do ar deve estar em torno de 24 ± 4 °C com umidade não inferior à 50% (ideal 50 a 100%).

→ Realização do Ensaio

- ✓ Verificar se a válvula do injetor está fechada (posição vertical)
- ✓ Colocar o corpo de prova na base no prato inferior
- ✓ Girar o parafuso de ajuste do prato superior até atingir a base superior do corpo de prova. O corpo de prova deve estar com a superfície nivelada
- ✓ Colocar o cabo (manivela) para acionar o injetor
- ✓ Zerar o indicador digital apertando a tecla F
- ✓ Limpar completamente os pratos da prensa e colocar o corpo-de-prova diretamente sobre o prato inferior da prensa, de maneira que fique rigorosamente centrado em relação ao eixo de carregamento. A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo-de-prova, deve ser equivalente a $(0,25 \pm 0,05)$ MPa/s.
- ✓ Iniciar o ensaio aplicando a carga até o rompimento do corpo de prova e, em seguida, anotar o volume da carga em kgf após o rompimento e após a emissão de um sinal de rompimento do corpo de prova.

OBSERVAÇÃO:

Aperte a tecla \bullet para visualizar o pico máximo;

Aperte a tecla Δ para zerar a visualização;

Aperte a tecla ∇ para zerar a visualização.

Valor em kgf: _____;

- ✓ Após o rompimento do CP soltar a válvula girando e retirar o corpo de prova. E, em seguida, calcular a resistência à compressão, em *megapascal* (MPa), de cada corpo-de-prova, dividindo a carga de ruptura pela área da seção do corpo-de-prova conforme a Equação

$$RC = \frac{\text{Carga de Ruptura}}{\text{Área de Seção}}$$

Em que:

RC: Resistência à compressão em MPa

Carga de Ruptura: Compressão exercida na amostra em kgf

Área da Seção: Área do cilindro em função do diâmetro e altura (cm²)

Obs.: $1 \text{ kgf.cm}^{-2} = 0,0980665 \text{ MPa}$

Conversão de kgf.cm^{-2} p/ MPa Resultado da RC (kgf.cm^{-2}) $\times 0,0980665 = \text{MPa}$.

NITROGÊNIO AMONIACAL

METODOLOGIA:

- **PREPARAÇÃO DA AMOSTRA:** Toma-se uma alíquota da amostra, em média, de 10 mL. Acrescenta-se 3mL da solução tampão de borato e 3 gotas de fenolftaleína. Se a amostra não apresentar coloração rosa, goteja-se o NaOH 6N até que a coloração mude para rosa.

DESTILAÇÃO:

- Coloca-se o tubo com amostra digerida no micro-destilador, observando se o tubo está bem vedado na parte superior, para que não haja perda da amostra. Acrescenta-se 10 mL da solução alcalizadora de NaOH . Na saída do condensador é colocado um erlemeyer com 10 mL da solução de ácido bórico com indicador misto. A destilação ocorrerá até a solução contida no erlemeyer chegar a 50 mL.

TITULAÇÃO:

- O produto final da destilação contido no erlemeyer é titulado com uma solução de ácido sulfúrico 0,02N.

CÁLCULO DO RESULTADO:

$$\text{NTK} = \text{Nt} \cdot (\text{Vt} - \text{Vpb}) \cdot 14000/\text{Va}$$

Onde:

Nt: normalidade do titulante;

Vt: volume do titulante gasto;

Vpb: volume gasto na prova em branco;

Va: volume da amostra.

REAGENTES

SOLUÇÃO DE ÁCIDO BÓRICO COM INDICADOR MISTO:

- 20 g de ácido bórico;
- Acrescentar: 15 mL da solução alcoólica de verde de bromocresol a 0,1% e 6mL da solução de vermelho de metila a 0,1%;
- Completar para 1L com água destilada.

SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO 0,1 N:

- 200 mL de ácido sulfúrico concentrado e completar para 1L de água destilada.

SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO 0,02 N:

- 200 mL da solução de ácido sulfúrico 0,1 N e completar para 1L de água destilada.

DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

O ensaio de DQO foi realizado conforme os preceitos da APHÁ(1998).

I. Quando necessário a amostra é diluída e, em seguida pipetado 1,5 ml da solução digestora num tubo de digestão em seguida é adicionado 2,5 ml da amostra e 3,5 da solução catalisadora.

II. A prova em branco é preparada com 2,5 ml de água destilada no lugar da amostra; os tudo de ensaio são fechados e homogeneizados, e então, colocado para digerir durante 2 horas a 150⁰C; a amostra padrão é preparada com 1,5 ml da solução digestora mais 1,5 ml de água destilada e 3,5 ml de ácido sulfúrico concentrado;

III. Após a amostra ser digerida por duas horas, é transferido o conteúdo para um erlenmeyer, então é completado com água destilada para um volume de 25 ml e em seguida adicionado uma gota de ferroína a amostra. É realizada a titulação com a solução de sulfato ferroso amoniacal, o volume de solução ferrosa gasto é chamado de VPA;

IV. A prova em branco digerida, que foi preparada com 2,5 ml de água destilada, chamar o volume desta solução ferrosa gasto de VPB. É Pipetada 1,5 ml da solução de digestão em um erlenmeyer e adicionado 15 ml de água e 3,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, com agitação contínua, espera-se esfriar.

V. Adicionar uma gota de ferroína e titulada esta prova padrão com solução de sulfato ferroso amoniacal. Chamar o volume de solução ferrosa gasto de VP. A DQO foi obtida através da seguinte equação:

$$DQO \left(\text{mg} \frac{\text{O}_2}{\text{l}} \right) = \frac{(V_{PB} - V_{PA}) \times 1000}{V_P} \quad (1)$$

Em que

VPA: volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova que contém a amostra, ml;

VPB: volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova padrão, ml.

VP: volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova em branco:

SOLUÇÕES DIGESTORA(Para DQO):**a) Solução digestora**

Dissolver 10,216± 0,001 g de dicromato de potássio, seco a 103°C durante 2 horas e, 33,3 ±0,1 g de sulfato de mercúrio em aproximadamente 500 mL de água destilada. A esta solução adicionar 167 ± 1 mL

de ácido sulfúrico concentrado, com cuidado e sob resfriamento. Transferir para um balão volumétrico de 1000 mL diluindo com água destilada.

b) Solução catalisadora

Adicionar 10 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) na forma de cristais ou pó em 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Deixar em repouso durante 1 a 2 dias para dissolver o sulfato de prata.

c) Solução padrão de sulfato ferroso amoniacal a 0,025 N

Dissolver 9,80 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado em aproximadamente 80 ml de água destilada e adicionar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Transferir para um balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água destilada. Misturar bem. A padronização da solução faz-se necessária em face da mudança de concentração contínua por ela experimentada em decorrência da oxidação do ferro ferroso pelo oxigênio do ar. Assim, sempre que a solução tiver que ser utilizada para quantificação do resíduo de um volume definido de solução de dicromato de potássio (solução da digestão) de concentração conhecida.

Padronização: Pipetar 1,50 ml da solução de digestão em um frasco de erlenmeyer de 100 ml de volume. Adicionar 15 ml de água destilada e 3,5 ml de H_2SO_4 concentrado com agitação contínua. Deixar esfriar. Adicionar uma gota da solução indicadora de ferroína e titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, até que a cor azul mude para castanho. Anotar o volume gasto na titulação desta prova padrão e determinar a normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal pelo princípio da equivalência.

APENDICE 1

MEMÓRIAS DE CÁLCULOS

As matrizes cimentícias foram confeccionadas para corpos de prova (CP) de 450g e um traço de 1:4, com variados tempos de cura e porcentagem de lodo de curtume. Neste caso, utilizou-se de 1 parte de cimento e 4 parte de aglomerantes, a qual será de 360 g de aglomerantes.

Para 5% de lodo de curtume e tempo de cura de 7 dias, 28 dias e 90 dias realizou-se os seguintes cálculos:

- Massa do cimento (CPC): Massa do Corpo de prova (CP)/5
Massa do CPC = 90g de cimento
- Massa do lodo de curtume (mL) = mCPC x porcentagem de lodo
Massa do lodo = 90 x 5%
Massa do lodo = 4,5 de lodo de curtume

Neste caso, $R = m_{\text{Ag}}/m_{\text{CPC}}$
 $R = 4,5 + 355,5/90$
 $R = 360/90 \therefore R = 4,$
logo: 1:4

- Massa de areia (mA) = Magl. – mL
 Massa de areia = 360 – 4,5
 Massa de areia = 355,5 g de areia.

Para 15% de lodo de curtume e tempo de cura de 7 dias, 28 dias e 90 dias realizou-se os seguintes cálculos:

- Massa do cimento (CPC): Massa do Corpo de prova (CP)/5
 Massa do CPC = 90g de cimento
- Massa do lodo de curtume (mL) = mCPC x porcentagem de lodo
 Massa do lodo = 90 x 15%
 Massa do lodo = 13,5 de lodo de curtume
- Massa de areia (mA) = Magl. – mL
 Massa de areia = 360 – 13,5
 Massa de areia = 346,5 g de areia.

<p>Neste caso, $R = mAg/mCPC$ $R = 13,5 + 346,5/90$ $R = 360/90 \therefore R = 4,$ logo: 1:4</p>
--

Para 25% de lodo de curtume e tempo de cura de 7 dias, 28 dias e 90 dias realizou-se os seguintes cálculos:

- Massa do cimento (CPC): Massa do Corpo de prova (CP)/5
 Massa do CPC = 90g de cimento
- Massa do lodo de curtume (mL) = mCPC x porcentagem de lodo
 Massa do lodo = 90 x 25%
 Massa do lodo = 22,5 de lodo de curtume
- Massa de areia (mA) = Magl. – mL
 Massa de areia = 360 – 22,5
 Massa de areia = 337,5 g de areia.

<p>Neste caso, $R = mAg/mCPC$ $R = 22,5 + 337,5/90$ $R = 360/90 \therefore R = 4,$ logo: 1:4</p>
--

APENDICE 2

Universidade Federal de Campina Grande
 Unidade Acadêmica de Engenharia Química
 LABORATÓRIO DE GESTÃO AMBIENTAL E TRATAMENTO DE RESÍDUOS – LABGER



FICHA: Ficha de Materiais E/S e Dados Para Balanço de Massa e Eficiência

MATERIAIS UTILIZADOS							
RSI() CIMENTO () AREIA () ÁGUA () BRITA () ARGILA () OUTRO ()							
TRAÇO (1:)				TEMPERATURA LABGER(°C):		UMIDADE RELATUIVA (%):	
PORCENTAGEM DE RESÍDUO (%):		TEMPO DE CURA (dias):		Outro Fator:			
CÓDIGO DO CP	MASSA DE RSI Bruto (g)	MASSA do CPC (g)	MASSA DA AREIA (g)	MASSA DE ÁGUA (mL)	MASSA DE BRITA (g)	MASSA (g) DO CP APÓS 24 HORAS	MASSA TOTAL(g) DO CP APÓS O TEMPO DE CURA(Dias)
LIXIVIAÇÃO: 1: Metal Pesado*() 2: NTK () 3:N-NH ₄ ⁺ 4:DQO () 5:Outros()					SOLUBIIZAÇÃO1: Metal Pesado*() 2: NTK () 3: N-NH ₄ ⁺ 4: DQO () 5:Outros()		
* Nome do Metal Pesado:					* Nome do Metal Pesado:		
CÓDIGO DA AMOSTRA:				CÓDIGO DA AMOSTRA:			
CONTAMINANTE:				CONTAMINANTE:			
¹ Massa do RSI Tratado (kg):				¹ Massa do RSI (kg):			
Volume de Água (L):				Volume de Água (L):			
Concentração do Contaminante (mg.L ⁻¹):				Concentração do Contaminante (mg.L ⁻¹):			
Conversão: $Conc. = \frac{mg}{L} \times \frac{L}{kg}$				$Conc. = \frac{mg}{L} \times \frac{L}{kg}$			
² Conc. Contaminante Lixiviado= _____ mg. kg ⁻¹				² Conc. Contaminante Solubilizado= _____ mg. kg ⁻¹			
(%) U =				(%) U =			
(%) ST =				(%) ST =			
(%) STV =				(%) STV =			
(%) STF =				(%) STF =			

LEGENDA: RSI: resíduo sólido industrial; CP: corpo de prova; U: umidade; ST: sólidos totais; STV: sólidos totais voláteis; STF: sólidos totais fixos; CPC: Cimento Portland Comum; NTK: nitrogênio total kejedhal; N-NH₄⁺: nitrogênio amoniacal; DQO: demanda química de oxigênio.

Amostra Código: _____
Nome do Contaminante mg.kg⁻¹: ()

Memória de Cálculo:

Massa do Lodo Seca (RSI BRUTO) (Z) = % de ST x ¹ **Massa do RSI bruto (kg):**

$$y = \% \text{ de Contaminante} = \frac{\text{Valor}^2}{100} \times 100 \div 1000$$

$$\text{Massa Contam. (RSI BRUTO)} = Z \times y\%$$

Massa Contam. (Tratado) = % de ST x ¹ **Massa do RSI Tratado** (Tempo de Cura - dias)

[Eficiência](%) DE Retenção

$$[\text{Eficiência}]_{(\%)} = \left[1 - \left(1 + \frac{M_{RSI (bruto)}}{M_{CPC}} \right) \cdot \frac{[\text{Conc. Contam. mg.kg}^{-1}]_{bruto}}{[\text{Conc. Contam. mg.kg}^{-1}]_{tratado}} \right] \times 100$$

Memória de Cálculo:

Em que:

[Eficiência](%) = Eficiência de Retenção do contaminante em %.....Valor: _____

M RSI g(Bruto) = Massa do contaminante presente no RSI bruto sem tratamento em g.....Valor: _____

M_{CPC}=Massa do CPC (cimento Portland Comum) em g;.....Valor: _____

[Conc. Contam.]_{Tratado} = Concentração do Contaminante após o tratamento por E/S em **mg. kg⁻¹**.....Valor: _____

[Conc. Contam.]_{Bruto} =Concentração do Contaminante Antes do tratamento por E/S em **mg. kg⁻¹**.....Valor: _____

Balanco de Massa

$$\text{Massa Contam. Retida} = \text{Massa Contam. (RSI BRUTO)} - \text{Massa Contam. (Tratado)}$$

Em que:

Massa Contam. Retida = Massa do contaminante retida na matriz de cimento

Massa Contam. (RSI BRUTO)= Massa do contaminante presente no RSI antes do tratamento em g;

Massa Contam. (Tratado)=Massa do contaminante presente no Material E/S Após o tratamento em g;

$$y(\% \text{ de Contaminante}) = \frac{\text{Valor}^2}{100} \times 100 \div 1000$$

$$\text{Massa Contam. (Tratado)} = Z \times y$$