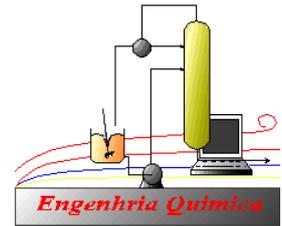




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE-UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA-UAEQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. QUÍMICA-PPGEQ
LABORATÓRIO DE GESTÃO AMBIENTAL E TRATAMENTO
DE RESÍDUOS - LABGER



TRATAMENTO DE LODO PRIMÁRIO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES E APLICAÇÃO DE PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO

DIANE LEAL GUIMARÃES

**Campina Grande - Paraíba
Agosto / 2008**

**TRATAMENTO DE LODO PRIMÁRIO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES E APLICAÇÃO DE
PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO**

DIANE LEAL GUIMARÃES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Recursos Naturais e Meio Ambiente

Orientadores: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Campina Grande - Paraíba

Agosto / 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G963t

2008 Guimarães, Diane Leal.

Tratamento de lodo primário de estação de tratamento de efluentes e aplicação de protocolo de avaliação / Diane Leal Guimarães. — Campina Grande, 2008.

107f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Dr. André Luiz Fiquene de Brito e Dr. Romildo Pereira Brito.

1. Curtume. 2. Lodo. 3. Cimento. 4. Metais Pesados. I. Título.

CDU – 675.024(043)



**TRATAMENTO DE LODO PRIMÁRIO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES E APLICAÇÃO DE
PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO**

DIANE LEAL GUIMARÃES

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 27 / 08 / 2008.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Orientador (UFCG)



Dr. Romildo Pereira Brito
Orientador (UFCG)



Dr.ª Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Examinadora Interna (UFCG)



Dr. Valderi Duarte Leite
Examinador Externo (UEPB)

Aos meus filhos
Deborah e Eric Leal Santos,

Ofereço

AGRADECIMENTOS

A DEUS, o grande mestre, detentor de todo o conhecimento, por estar sempre ao meu lado, me capacitando e me fortalecendo.

Aos meus Orientadores Dr. André Luiz Fiquene de Brito e Dr. Romildo Pereira Brito, pela oportunidade e incentivo para realização deste trabalho e pela valiosa orientação, dedicação e apoio constantes.

Ao coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, pela paciência e compreensão.

À Secretária do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maricé Pereira da Silva, pela atenção e amizade.

À Universidade Federal de Campina Grande, por abrir as portas e dar oportunidade para realização deste trabalho.

Ao Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco-CTCC/SENAI, em especial aos colegas do Laboratório de Controle da Qualidade, pela oportunidade e incentivo.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
LISTA DE GRÁFICOS	8
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE QUADROS	10
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO	13
1.1.Problema da Pesquisa	13
1.2.Justificativa	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo Geral	16
2.2. Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Resíduos Sólidos e Meio Ambiente.....	17
3.1.1. Resíduos Sólidos Industriais: Poluição e Classificação	21
3.1.2. Disposição de Resíduos Sólidos Industriais	24
3.2. A Indústria de Curtume	26
3.2.1. Processo Industrial e Geração de Resíduos Sólidos	29
3.3. Geração de Lodo na Indústria de Curtume	35
3.3.1. Geração de Lodo em Estação de Tratamento de Efluentes de Curtume	35
3.3.2. Tratamento de Lodo Primário de Indústria de Curtume	39
3.4. Estabilização por Solidificação (E/S) de Resíduos	40
3.4.1. Definição da Estabilização por Solidificação.....	40
3.4.2. Tipos de aglomerantes	42
3.4.3. Tratamento de Lodo usando Estabilização por Solidificação	44

3.4.4. Mecanismo de Estabilização por solidificação com Cimento	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. Planejamento Experimental	51
4.2. Análise Estatística dos Dados	52
4.2.1. Valor P e Análise de Variância (ANOVA)	53
4.2.2. Modelo: Fatorial 2 ² com Ponto Central	54
4.3. Caracterização dos materiais e preparação dos corpos-de-prova	55
4.3.1. Caracterização dos materiais	55
4.3.2. Preparação dos corpos-de-prova	56
4.4. Avaliação dos Materiais E/S	58
4.4.1. Ensaios de Integridade/durabilidade	58
4.4.2. Ensaios de Imobilização dos Contaminantes	60
4.4.3. Cálculo da eficiência de Retenção dos Contaminantes	62
4.4.4. Aplicação do Protocolo de Avaliação	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1. Análise estatística dos dados e modelo obtido	65
5.1.1. Ensaios de integridade/durabilidade	65
5.1.2. Ensaios de imobilização dos contaminantes	73
5.2. Caracterização e avaliação dos materiais e aplicação do Protocolo	83
5.2.1. Caracterização dos Materiais	83
5.2.2. Avaliação e Aplicação do Protocolo	84
5.3. Determinação da eficiência de retenção dos contaminantes	91
5.4 - Otimização do tratamento de lodo primário	94
5.5. Rotas de Destinação dos Materiais	96
5.5.1. Corpos-de-prova A, B e E	96
5.5.2. Corpos-de-prova C e D	97
5.5.3. Corpo-de-prova F	98
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	100
7. REFERÊNCIAS	102

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Maiores geradores de resíduos industriais perigosos (Classe I) no Estado de São Paulo em 1996.....	23
Gráfico 2 - Tratamento e disposição final de resíduos industriais perigosos (Classe I) no Estado de São Paulo, em 1996.	24
Gráfico 3 - Superfície de resposta para a resistência à compressão.....	66
Gráfico 4 - Valores previstos <i>versus</i> resíduos para a resistência à compressão.....	67
Gráfico 5 – Superfície de resposta para a capacidade de absorção de água.....	69
Gráfico 6 - Valores previstos <i>versus</i> resíduos para capacidade de absorção de água.....	70
Gráfico 7 - Superfície de resposta para a umidificação e secagem.....	71
Gráfico 8 - Valores previstos <i>versus</i> resíduos para a Umidificação e Secagem.....	72
Gráfico 9 - Superfície de resposta para a lixiviação dos metais cromo, cádmio, cobre e zinco.	77
Gráfico 10 - Valores previstos <i>versus</i> resíduos para a lixiviação: cromo, cádmio, cobre e zinco.	78
Gráfico 11 - Superfície de resposta para o ensaio de solubilização: cromo, cádmio e cobre.	80
Gráfico 12 - Valores previstos <i>versus</i> resíduos para a solubilização: cromo, cádmio e cobre.	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT	18
Figura 2 – Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado.	29
Figura 3 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de acabamento seco.....	30
Figura 4 - Fluxos básicos principais de um curtume.....	33
Figura 5 - Fluxograma do tratamento de efluentes do Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco - CTCC/SENAI-PB	36
Figura 6 - Aglomerante e contaminante utilizados na preparação dos corpos-de-prova	56
Figura 7 - Molde cilíndrico utilizado e corpos-de-prova preparados	58
Figura 8 – Vista Frontal do Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação.....	61
Figura 9. Fluxograma de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação.....	64
Figura 10- Seqüência de avaliação para os corpos-de-prova A, B e E.	96

Figura 11 - Seqüência de avaliação para os corpos-de-prova C e D	98
Figura 12 - Seqüência de avaliação para o corpo-de-prova F.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade diária de lixo coletado em t.dia ⁻¹ , nas principais capitais do país.....	20
Tabela 2 - Destinação dos resíduos perigosos gerados na Paraíba em 2002.....	26
Tabela 3 - Exportações mensais totais de couros e peles no Brasil – 2006 e 2007	28
Tabela 4 - Caracterização Físico-Química do Lodo Primário da ETE do CTCC/SENAI	38
Tabela 5 - Valores médios da resistência à compressão (MPa) para interação % lodo X tempo de cura.....	45
Tabela 6 - Resistências mecânicas à compressão dos corpos-de-prova na 1ª fase da moldagem.....	45
Tabela 7 - Resistências mecânicas à compressão dos corpos-de-prova na 2ª fase da moldagem.....	46
Tabela 8 - Concentrações dos metais presentes no lodo bruto e obtidas na lixiviação fragmentada, em amostras com 30% de lodo.....	46
Tabela 9 - Resultados dos ensaios de lixiviação das matrizes solidificadas de lodo de curtume (proporção 1:1)	47
Tabela 10 - Resistência à compressão média dos corpos-de-prova com lodo de curtume com e sem raspas, aos 7 dias	47
Tabela 11 - Resultados de resistência à compressão para amostras solidificadas contendo resíduo de curtume após 28 dias de hidratação do cimento	48
Tabela 12 - Concentração de cromo no lixiviado de amostras contendo 10,15 e 20% de lodo, com tempo de cura de 28 e 90 dias	49
Tabela 13 - Matriz de entrada dos dados do experimento no Minitab 13.0	52
Tabela 14 - Aspectos Operacionais	56
Tabela 15 - Resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão	65
Tabela 16 - Análise de Variância (ANOVA) para resistência à compressão.....	66
Tabela 17 - Resultados obtidos para a capacidade de absorção de água	68
Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para capacidade de absorção de água.....	68
Tabela 19 - Resultados obtidos para a Umidificação e Secagem.....	70
Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para umidificação e secagem (%).....	71
Tabela 21 – Resultados obtidos para o ensaio de lixiviação - Cromo	73
Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de lixiviação - Cromo.....	73
Tabela 23 - Resultados obtidos para o ensaio de lixiviação - Cádmiio.....	74

Tabela 24 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de lixiviação - Cádmió	74
Tabela 25 - Resultados obtidos para o ensaio de lixiviação - Cobre	75
Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de lixiviação - Cobre	75
Tabela 27 - Resultados obtidos para o ensaio de lixiviação - Zinco	76
Tabela 28 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de lixiviação - Zinco	76
Tabela 29 - Resultados obtidos para o ensaio de solubilização	79
Tabela 30 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de solubilização: cromo, cádmio e cobre	79
Tabela 31 – Características dos materiais usados na pesquisa	83
Tabela 32 - Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis (LMP).....	85
Tabela 33 - Limites máximos permissíveis (LMP) para lixiviação e solubilização de alguns contaminantes.	86
Tabela 34 - Avaliação dos corpos-de-prova	87
Tabela 35 - Eficiência de retenção de metais pesados para lixiviação	91
Tabela 36 - Eficiência de retenção de metais pesados para solubilização	93
Tabela 37 - Valores médios para o processo otimizado -Tratamento F (28 dias, 2,5% de lodo)	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Etapas do processamento do couro e geração de resíduos em um curtume	34
Quadro 2 - Análise de variância (ANOVA) para dois fatores	53

RESUMO

O lodo primário resultante de estação de tratamento de efluentes de curtume é classificado de acordo com a Norma 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, como Classe I, ou seja, perigoso, representando um problema para as empresas, no tocante ao seu gerenciamento. Atualmente, o lodo tem sido lançado em rios ou enterrado no solo e depositado nos pátios das indústrias, constituindo-se num passivo ambiental. O objetivo principal deste trabalho foi realizar o tratamento deste lodo e avaliar o material resultante da estabilização por solidificação aplicando o protocolo específico de avaliação deste processo. O presente trabalho foi realizado no laboratório de gestão ambiental e tratamento de resíduos, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande. A pesquisa compreendeu as seguintes etapas: Na primeira, foi realizado o planejamento do experimento, em que foi utilizado o fatorial 2^2 com três pontos centrais. Os fatores adotados no trabalho foram o tempo e percentagem de lodo. Os níveis do fator tempo foram 7, 14 e 28 dias e para o fator percentagem de lodo foram adotados os níveis 5, 25 e 45%. Nesta etapa foi proposta a otimização do processo ampliando e reproduzindo os melhores resultados. Na segunda etapa foi realizada a análise estatística dos dados, através da Análise de Variância, para decidir com certo nível de confiança, se os efeitos são significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura. A terceira etapa envolveu a caracterização dos materiais (lodo e argamassa de cimento), através dos ensaios de teor de umidade, sólidos totais, fixos e voláteis, lixiviação e solubilização de metais pesados e a preparação dos corpos-de-prova. Na quarta etapa foi realizada a avaliação dos materiais submetidos à estabilização por solidificação. Com a realização deste trabalho pode-se concluir que o fator tempo e percentagem de lodo primário influenciaram na integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. O melhor resultado foi para baixa quantidade de lodo e maior tempo de cura do material final, ou seja, 2,5 e 5% de lodo e 28 dias, que representaram, respectivamente, 97,79% e 86,58% de eficiência de redução de cromo. Com a aplicação do Protocolo foi possível classificar e indicar as rotas de disposição e utilização do material final. Neste caso, o tratamento com 2,5% de lodo foi denominado não perigoso e estabilizado por solidificação com restrição, enquanto que o tratamento com 5% foi denominado solidificado com restrição podendo ser disposto em célula especial em aterro sanitário industrial.

Palavras-chave: Lodo, curtume, estabilização, solidificação, argamassa de cimento, metais pesados

ABSTRACT

The primary sludge resulting from sewage treatment station of tannery is categorized according to the standard 10.004 of the Brazilian Association of Technical Standards, as Class I, or dangerous, posing a problem for companies, as to their management. Currently, the sludge has been launched in rivers or buried in soil and deposited in the courtyards of industries, consisting in an environmental liability. The purpose of this work was to realize the processing of the sludge and assess the material resulting from the stabilization/solidification by applying the specific protocol for evaluation this process. This work was done in the laboratory for environmental management and waste treatment, belonging to the Academic Unit of Chemical Engineering, of the Federal University of Campina Grande. The research comprised the following steps: First, was the planning of the experiment, which was used factorial 2^2 with three central points. The factors used in the study were the time and percentage of mud. The levels of the factor time were 7, 14 and 28 days and for the factor of sludge percentage were adopted levels 5, 25 and 45%. In this step was proposed the optimization process of expanding and reproducing the best results. In The second stage was performed the statistical analysis of data through the analysis of variance, to decide with some level of confidence, if the effects are significantly different, through their interaction and curvature. The third phase involved the characterization of materials (sludge and mortar of cement), through the tests of moisture content, total solids, fixed and volatile, lixiviation and solubilization of heavy metals and preparation of bodies-of-proof. The fourth stage was held to assess the stability of the materials submitted by solidification. With this work we can conclude that the time factor and percentage of sludge primary influence on the integrity /durability and detention of contaminants. The result was better for low quantity of sludge and greater time to cure the resultant material, that is, 2,5 and 5% of sludge and 28 days, representing, respectively, 97,79% and 86,58% efficiency of reduction of chromium. With the implementation of the Protocol was possible to classify and identify the routes for disposal and use of the material end. In this case, treatment with 2,5% of sludge was not known as dangerous and stabilized by solidifying with restraint, while the treatment with 5% was called solidified with restriction being able to be prepared in a special cell landfill industry.

Keywords: Sludge, tannery, stabilization, solidification, mortar of cement, heavy metals.

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos industriais representam um problema para as empresas, no tocante ao seu gerenciamento. Estes resíduos podem prejudicar a saúde humana e contaminar o meio ambiente, além de implicarem em custo com o seu tratamento e disposição.

A indústria de Curtume utiliza o cromo como curtente, para evitar a putrefação do couro. Normalmente, o composto utilizado é o sulfato básico de cromo, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, em que o cromo apresenta-se na sua forma trivalente. Os banhos residuais do processamento do couro são tratados e o cromo presente é removido por processo de decantação, o qual gera um resíduo sólido denominado lodo primário. Além do cromo o lodo apresenta também, cádmio, cobre, zinco, ferro e alumínio.

1.1.Problema da Pesquisa

O lodo primário resultante de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de curtume é classificado como Classe I, ou seja, perigoso (ABNT NBR 10.004, 2004_a), devido à presença do cromo, cádmio, cobre, ferro e zinco.

O lodo primário constitui um problema de gerenciamento na indústria, devido à dificuldade para a sua remoção da área industrial e para se encontrar locais adequados à sua disposição finais. Atualmente, este resíduo tem sido lançado em rios ou enterrado no solo, acarretando danos ao meio ambiente por conter elementos químicos tóxicos (BRITO et al., 2002).

A estabilização por solidificação (E/S) é utilizada há mais de 50 anos para o tratamento de resíduos industriais. O início desta prática ocorreu, principalmente, na metade do século XX para o tratamento de resíduos radioativos (SPENCE e SHI, 2005).

O objetivo maior da E/S é a redução da mobilidade dos contaminantes basicamente por duas vias (BRITO, 2007):

- Retenção em uma matriz sólida que restringe fisicamente sua mobilidade;
- Transformação química em uma forma menos solúvel.

O processo de E/S para o tratamento de resíduos industriais perigosos apresenta-se como uma alternativa viável para o tratamento e/ou atenuação de contaminantes perigosos, antes de sua disposição final e/ou utilização.

A E/S consiste em tratar resíduos perigosos, utilizando-se aglomerantes capazes de aprisionar os componentes do resíduo em um material sólido estável, com periculosidade reduzida e minimizando a sua capacidade de lixiviação para o meio ambiente. Vários autores têm estudado a estabilização por solidificação e recomendado o seu uso para tratar resíduos perigosos, além de mostrar os mecanismos de imobilização e retenção de metais em matrizes de cimento Portland (ADASKA et al, 1998; CONNER, 1997; CHAMIE, 1994; POON *et al.* 1985; POLETTINI *et al.* 2001).

1.2. Justificativa

Na indústria de Curtume, o lodo gerado na ETE constitui-se num passivo ambiental para a empresa. Com a aplicação da tecnologia de E/S, este lodo classificado como Classe I (perigoso) será convertido para uma material Classe II (não perigoso) com as seguintes características: menor toxicidade, solubilidade e lixiviabilidade e o material resultante apresentará menor capacidade de contaminação ao meio ambiente.

Por outro lado, constata-se que a maioria das atividades industriais implantadas no Estado da Paraíba dispõe seus resíduos sólidos perigosos no meio ambiente, a céu aberto (lixões), sem nenhum controle, causando sérios impactos sobre a saúde pública em todo o estado (SUDEMA, 2008). As empresas que lidam com produtos perigosos precisam conhecer alternativas para o seu tratamento, a fim de reduzirem os impactos ambientais causados por eles e, conseqüentemente, os custos com o passivo ambiental.

No Brasil, vários trabalhos realizados aplicando a E/S utilizam Protocolo Francês ou ensaios do setor da construção civil e da indústria de cimento (MARAGNO et al, 1996; Pinto, 2005; PRIM et al, 2004). Por exemplo, o trabalho de PINTO (2005) contribuiu como alternativa para tratamento de lodo de curtume, por

apresentar redução na lixiviação, e conseqüentemente menor lançamento de metais pesados no meio ambiente. Entretanto, o trabalho não mostra os melhores percentuais de lodo de curtume e o tempo de preparação dos corpos-de-prova (idade de cura) para ocorrer E/S do lodo de curtume.

Neste sentido, a aplicação do *Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizado por Solidificação*, proposto por BRITO (2007) terá a finalidade de avaliar os materiais E/S em consonância com a legislação existente no país, além de avaliar a melhor relação entre o percentual de lodo primário e tempo de preparação dos corpos-de-prova. O *Protocolo de Avaliação* apresenta um conjunto de ensaios relacionados a critérios de avaliação e com a indicação de diversas rotas de destinação para os materiais resultantes do processo de estabilização por solidificação.

Com a realização deste trabalho, espera-se contribuir como mais uma referência em estudos de pesquisa na área de gestão e tratamento de resíduos sólidos industriais. O trabalho está dividido em sete (07) seções. Na secção 1 encontra-se a introdução do trabalho com justificativa e importância do trabalho; na secção 2 são apresentados os objetivos, geral e específico; a secção 3 mostra a revisão bibliográfica realizada sobre o tema abordado; na secção 4 estão descritos os materiais e métodos utilizados; na secção 5 encontram-se os resultados e discussões; na secção 6 apresentam-se as conclusões e recomendações e, finalmente na secção 7 estão as referências utilizadas.

Para formatar este trabalho de dissertação foi seguida a recomendação da ABNT (FRANÇA *et al.*, 2003) destacando as seguintes normas:

- NBR 6023 – Referências, publicada em agosto de 2002;
- NBR 6029 – Tabelas e Quadros, publicada em setembro de 2002;
- NBR 10.520 – Citações, publicada em agosto de 2002;
- NBR 14.724 – Trabalhos Acadêmicos, publicada em agosto de 2002.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Tratar lodo primário de estação de tratamento de efluentes de curtume utilizando a estabilização por solidificação, além de avaliar os materiais resultantes através do “*Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação*”.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar a estabilização por solidificação de lodo primário de estação de tratamento de efluentes de curtumes;
- Avaliar a imobilização dos metais pesados e a integridade/durabilidade do material estabilizado por solidificação;
- Avaliar a eficiência de retenção dos metais pesados presentes no lodo primário de estação de tratamento de efluentes industriais;
- Identificar e otimizar a melhor relação percentual de lodo primário e o tempo de processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica aborda os itens: resíduos sólidos e meio ambiente, a indústria de curtume, a geração de lodo primário na indústria de curtume e aspectos gerais da estabilização por solidificação.

3.1. Resíduos Sólidos e Meio Ambiente

No início da civilização, os restos produzidos pelas atividades do homem não causavam preocupação. Com o aumento populacional, o homem passou a produzir grandes quantidades e variedades de resíduos, sendo inevitável a sua convivência com o lixo (SISINNO, 2003_a).

Segundo Ferreira (1986), a palavra lixo tem os seguintes significados: “1. aquilo que se varre da casa, do jardim, da rua, e se joga fora; entulho. 2. tudo o que não presta e se joga fora. 3. sujidade, sujeira, imundície. 4. coisa ou coisas inúteis, velhas, sem valor. 5. ralé”.

Estes significados já nos dão a impressão de que lixo não tem valor nem importância e deve ser jogado fora. Desde a época das cavernas, quando o lixo não representava um problema, até hoje, o lixo é tratado com indiferença (CUNHA e FILHO, 2002).

Neste trabalho, será adotado o termo resíduo sólido para se referir ao descarte e/ou subproduto das atividades industriais.

A norma brasileira NBR 10.004 (ABNT, 2004_a) apresenta a seguinte definição para resíduos sólidos:

“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”.

A FIG.1 mostra a classificação de resíduos adotada no Brasil segundo a norma ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004_a).

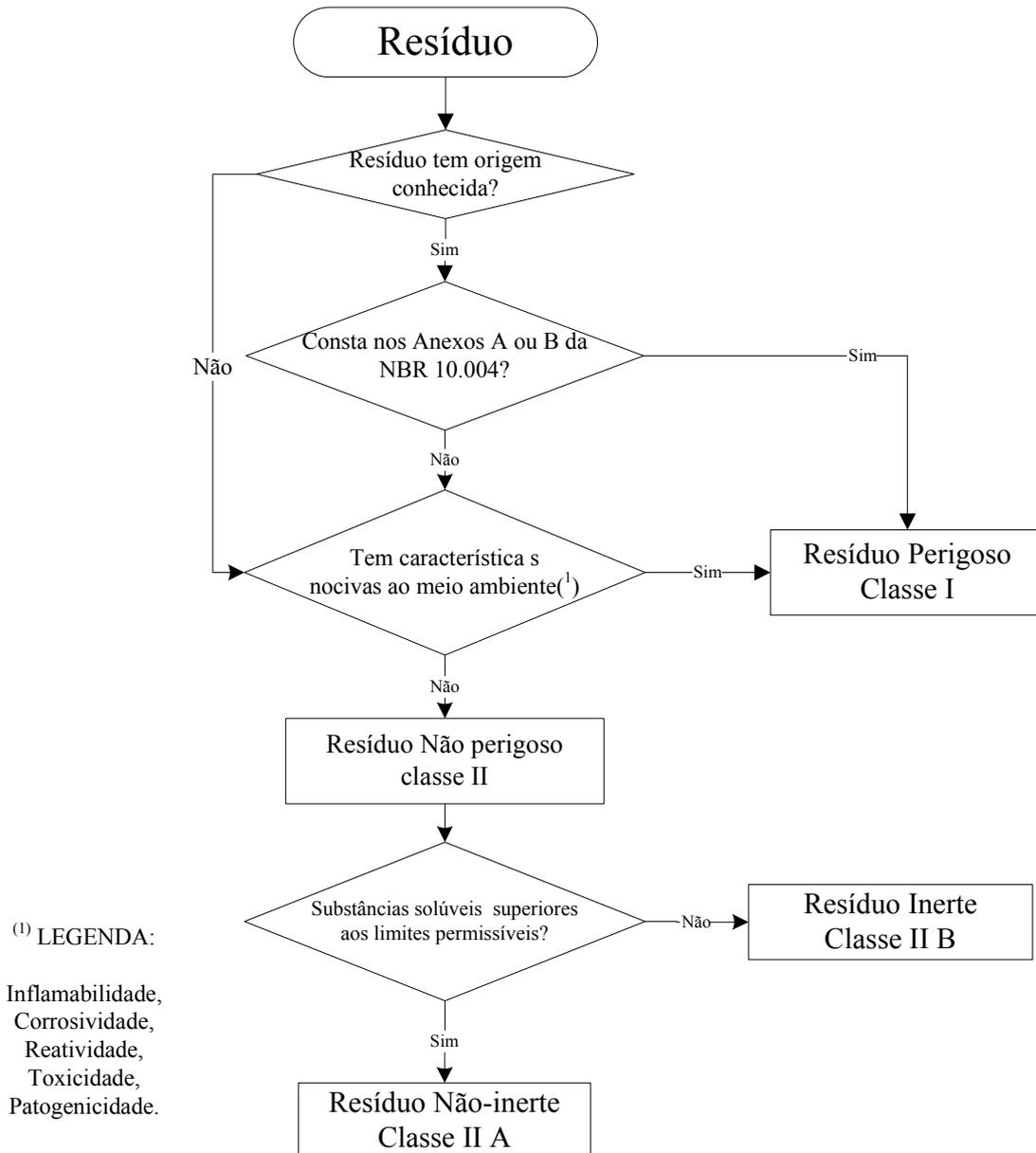


Figura 1 – Classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT

Fonte: ABNT (2004_a)

A FIG.1 mostra que o resíduo sólido pode ser classificado como Classe I (perigoso) ou Classe II A (Não-inerte) e Classe II B (Inerte). Neste trabalho, o lodo de curtume tem origem conhecida e pode ser classificado, a priori, como resíduo

perigoso – Classe I, porém os ensaios de lixiviação e solubilização foram realizados no material bruto e tratado.

Desde os primórdios da humanidade, a visão de progresso vem sendo confundida com um crescente domínio e transformação da natureza, com isto, os recursos naturais são vistos como ilimitados e a preservação da natureza considerada antagônica ao desenvolvimento. Neste contexto, a preservação da natureza resultou apenas na criação de parques, áreas especiais destinadas à preservação de amostras da natureza para as gerações futuras, evitando-se a extinção de espécies. A poluição do ar e das águas mostrou que esta forma de ver a questão da preservação da natureza é limitada (JOHN, 2001).

A preocupação do ser humano com o meio ambiente tem aumentado ao longo dos anos. É impossível não perceber a relação existente entre a poluição e destruição do meio ambiente e as catástrofes naturais que têm ocorrido no mundo. Os problemas gerados pela crise ambiental comprometem a qualidade de vida e podem danificar o meio ambiente irreversivelmente, colocando em risco a vida do planeta para as gerações atuais e futuras (ANGELIN, 2006).

O avanço do conhecimento sobre os efeitos de materiais poluentes, a destruição da camada de ozônio por gases produzidos e liberados pelo homem e o efeito estufa, mostram que a preservação da natureza exige uma maior reformulação da visão de impacto ambiental das atividades humanas, incorporando os impactos das atividades de produção e de consumo (JOHN, 2001).

O lançamento de resíduos sólidos, líquidos e gasosos de diferentes fontes pode causar modificações nas características do solo, da água e do ar, como também, pode originar a poluição ou contaminação do meio ambiente. Considera-se que o meio está poluído, quando os resíduos modificam seu aspecto estético, sua composição ou sua forma, enquanto que o meio é julgado contaminado quando põe em perigo a saúde de homens, plantas e animais (PEREIRA, 2002).

O interesse pelo estudo dos resíduos sólidos tem crescido, devido a três fatores principais: grande quantidade gerada, gastos financeiros com o seu gerenciamento e impactos causados ao meio ambiente e à saúde da população (CUNHA e FILHO, 2002).

De acordo com dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2000 eram

coletadas 228.413 t.dia⁻¹ de lixo no Brasil, e no estado da Paraíba eram coletadas 2.894 t.dia⁻¹, representando aproximadamente 1,27 % do total gerado no país.

A mesma pesquisa mostra a quantidade de lixo coletada diariamente nas principais capitais do país, conforme TAB. 1.

Tabela 1 - Quantidade diária de lixo coletado em t.dia⁻¹, nas principais capitais do país

Principais cidades do país	Quantidade diária de lixo coletado (t.dia⁻¹)
Belém	2.012,0
Belo Horizonte	4.920,6
Brasília	2.567,2
Curitiba	1.548,9
Fortaleza	2.375,0
Goiânia	3.270,0
João Pessoa	1.027,9
Maceió	1.592,0
Manaus	2.400,0
Natal	1.223,5
Recife	1.376,0
Rio de Janeiro	8.343,0
Salvador	2.490,5
São Paulo	20.150,2
Porto Alegre	1.610,0
TOTAL	56.906,80

Fonte: IBGE (2008)

Os dados da TAB. 1 mostram que quase 50% das capitais brasileiras eram responsáveis pela produção de aproximadamente 25% de todo o lixo urbano coletado no país.

A cidade de João Pessoa, capital do estado da Paraíba, gerava mais de 35% do total produzido em todo o estado e coletava aproximadamente 0,45% do total coletado no país.

A falta de uma política de gestão de resíduos sólidos no Brasil ocasiona o manejo inadequado de resíduos sólidos, gerando o desperdício, contribuindo para a manutenção das desigualdades sociais e para a degradação e contaminação ambiental, ameaça à saúde pública e interfere na qualidade de vida da população.

Desde o ano de 1991 que o Brasil deseja aprovar uma Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), porém, por falta de uma articulação política entre os setores interessados, até o momento não houve acordo para a sua aprovação (SAMPAIO, 2005). O projeto do governo prevê gerenciamento e destinação final

para resíduos sólidos no Brasil, priorizando a política dos três R(redução, reutilização e reciclagem).

3.1.1. Resíduos Sólidos Industriais: Poluição e Classificação

O processo produtivo, geralmente, tem como conseqüência a geração de resíduos que necessitam de tratamento e destino adequados, pois diversas substâncias presentes nos resíduos industriais são tóxicas e algumas delas têm a capacidade de bioacumulação nos seres vivos, podendo chegar até o homem através da cadeia alimentar. (SISINNO, 2003_b).

As grandes variedades das atividades industriais causam a geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos durante seus processos produtivos, podendo poluir e/ou contaminar o solo, a água e o ar. O controle para cada tipo de resíduo na indústria não é simples, pois as diferentes composições físicas, químicas e biológicas, as variações de volumes gerados, a potencialidade de toxicidade e os vários pontos de geração numa mesma unidade de processamento recomendam que os resíduos sejam caracterizados, quantificados e tratados e/ou acondicionados adequadamente, antes de serem dispostos no meio ambiente (PEREIRA, 2002).

Os resíduos sólidos industriais são originados de diversos ramos de atividade, tais como metalúrgica, química, petroquímica, papelreira e alimentícia, podendo apresentar-se na forma de cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papéis, madeiras, fibras, borrachas, metais, escórias, vidros, cerâmicas e outros (NAUMOFF e PERES, 2000).

O processo industrial pode gerar resíduos sólidos perigosos (Classe I), não-inertes (Classe IIA) ou inertes (Classe IIB), o que demanda atenção nos setores operacional e do meio ambiente da indústria, para evitar a mistura desses resíduos durante as atividades de acondicionamento, coleta, tratamento e destino final (PEREIRA, 2002). Segundo a norma ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004_a), os resíduos sólidos são classificados em:

- *Resíduos 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.

- *Resíduos Classe II A – Não-Inertes*: são resíduos não-perigosos, que não se enquadram na Classe I – Perigosos ou na Classe II B – Inertes, podendo ter propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
- *Resíduos Classe II B – Inertes*: são resíduos que, quando submetidos ao ensaio de solubilidade, segundo norma ABNT NBR 10.006 (ABNT, 2004_c), 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.

Vale destacar que o resíduo antes de ser submetido ao ensaio de solubilização, já foi aprovado no ensaio de lixiviação.

A classificação dos resíduos sólidos se dá através da identificação do processo ou atividade que lhes originou e das 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 (ABNT, 2004_a). Segundo OLIVEIRA et al (2003), esta classificação se dá a partir das análises físico-químicas do extrato lixiviado, obtido a partir da amostra bruta do resíduo, comparando-se as concentrações dos elementos detectados nos extratos lixiviados com os limites máximos estabelecidos nas listagens contempladas na norma ABNT NBR 10.004 em função da concentração em mg.L^{-1} e em função da concentração em mg.kg^{-1} (BRITO,2007).

De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE), atualmente são gerados no Brasil cerca 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 (UNIVERSO AMBIENTAL, 2008).

O estado de São Paulo destaca-se por apresentar grande diversidade de atividades industriais que geram um grande volume de resíduos. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) realizou em 1996 um inventário de resíduos industriais que mostrou, de acordo com o GRAF. 1, que as indústrias do estado geravam por ano mais de 500 mil toneladas de resíduos sólidos perigosos (CETESB, 2008).

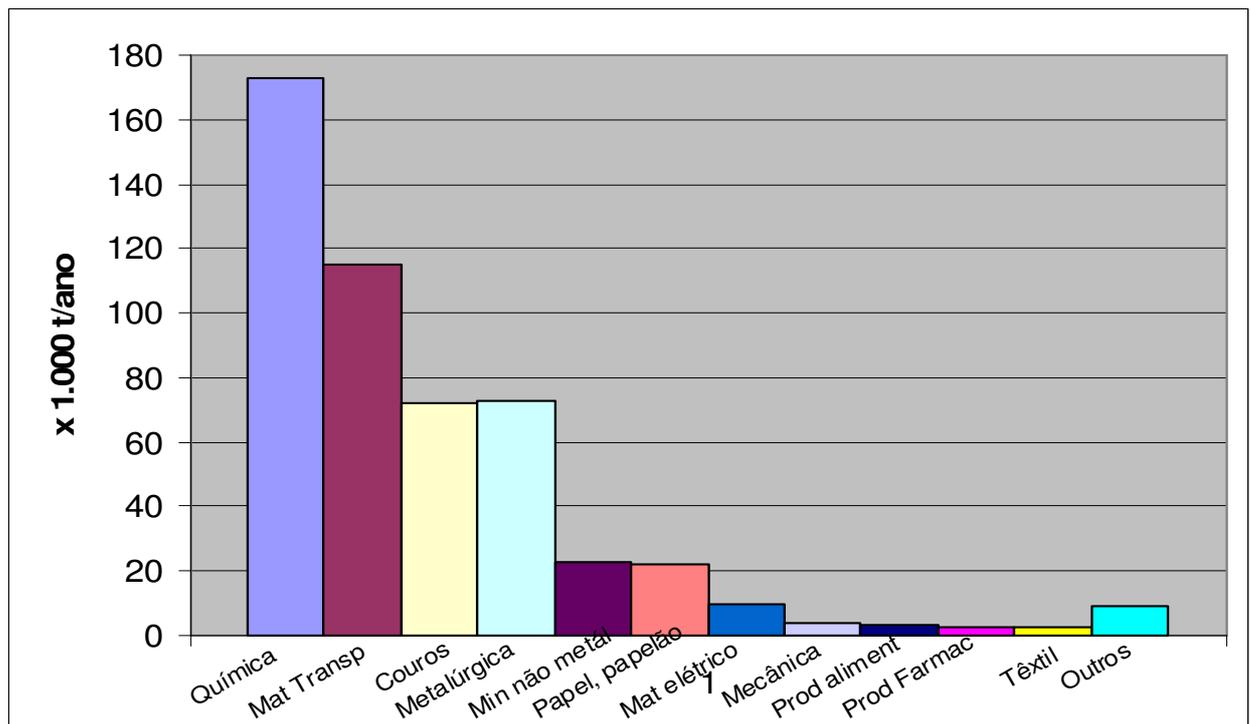


Gráfico 1 - Maiores geradores de resíduos industriais perigosos (Classe I) no Estado de São Paulo em 1996.

Fonte: CETESB (2008)

Conforme apresentado no GRAF. 1, a indústria química destaca-se como maior geradora de resíduos perigosos no estado de São Paulo, seguida pelas indústrias de material de transporte, couros e peles, metalúrgica, minerais não-metálicos, papel e papelão, material elétrico, mecânica, produtos alimentares, produtos farmacêuticos e, finalmente, pela indústria têxtil.

O mesmo levantamento de dados revelou, de acordo com o GRAF. 2, que dentre os resíduos perigosos gerados pelos diversos segmentos industriais no estado de São Paulo, 53% são tratados, 31% são armazenados e os demais 16% são depositados no solo (CETESB, 2008; ALVES, 1987).

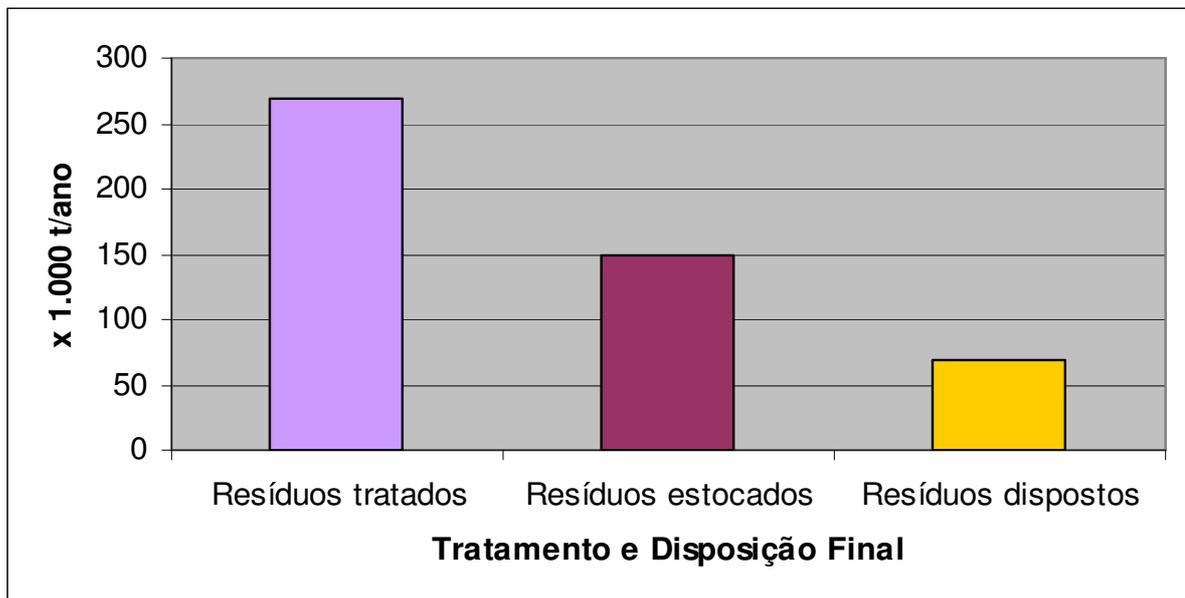


Gráfico 2 - Tratamento e disposição final de resíduos industriais perigosos (Classe I) no Estado de São Paulo, em 1996.

Fonte: CETESB (2008)

3.1.2. Disposição de Resíduos Sólidos Industriais

Inicialmente, o homem resolvia o problema do destino final dos resíduos lançando-os em cursos d'água e terrenos afastados dos centros urbanos. Com a expansão demográfica e adensamento dos centros urbanos houve uma redução de áreas disponíveis e localizadas perto dos locais de geração de resíduos (SISINNO e OLIVEIRA, 2003).

O crescimento populacional tem contribuído para o aumento da produção de resíduos que precisam ser descartados, para dar a vez a novos bens de consumo, formando um ciclo de agressão ao meio ambiente. A disposição do resíduo é considerada a etapa final deste ciclo, em que os produtos que satisfazem as necessidades do homem são devolvidos ao ambiente de onde vieram (PINTO, 1979).

Os terrenos mais adequados para dispor resíduos geralmente apresentam custo elevado, não estão disponíveis próximos aos centros de geração e têm

capacidade de recebimento de resíduos limitada, em relação ao volume e tempo de utilização. Além disto, muitas vezes os terrenos são impróprios e ecologicamente inaceitáveis, como beira de rios, margem de lagoas, manguezais, etc (BRASIL, 1983).

Vários problemas são gerados a partir da disposição inadequada de grandes quantidades de resíduos sólidos urbanos e industriais, entre eles destacam-se: poluição do ar, poluição das águas superficiais e subterrâneas, poluição do solo e desequilíbrio ecológico (SISINNO e OLIVEIRA, 2003).

Os terrenos que servem como depósitos de resíduos, não podem ser considerados como ponto final para a destinação de muitas substâncias contidas nos resíduos sólidos, pois após atingirem o solo, água e ar, estas substâncias serão transportadas para outras áreas, podendo entrar até mesmo na cadeia alimentar e atingir o homem (SISINNO e OLIVEIRA, 2003).

A prática de estocagem dos resíduos sólidos industriais nas instalações das indústrias não é ambientalmente correta, por tratar-se de um problema físico e por necessitar de cuidados especiais, para mantê-los dentro dos padrões e normas seguras, para não causarem riscos às próprias indústrias e aos seus trabalhadores (ALVES, 1997).

As áreas destinadas a receber os resíduos, não apresentam uma infraestrutura capaz de evitar os problemas gerados por esta atividade, portanto, o uso comprometido no futuro, sendo responsáveis pela degradação ambiental das regiões próximas que sofrem sua influência (SISINNO e OLIVEIRA, 2003).

Conforme levantamento realizado pela Federação das Indústrias do Estado da Paraíba (FIEP), o estado da Paraíba possui 223 municípios, sendo que, as cidades de João Pessoa e Campina Grande polarizam a maior concentração de indústrias instaladas no estado (MOROSINE et al, 2003). No Cadastro Industrial da Paraíba, realizado em 2006 pela FIEP, consta o registro de 3.355 indústrias instaladas no território paraibano (pequeno, médio e grande porte).

Em trabalho realizado pela SUDEMA, foi constatado que a grande maioria das atividades industriais na Paraíba não possui plano de gerenciamento de resíduos, portanto, o destino final desses resíduos é a disposição no solo a céu aberto e/ou próximos aos mananciais (SUDEMA, 2008).

A TAB. 2 apresenta a situação da destinação dos resíduos sólidos industriais perigosos no Estado da Paraíba, onde 2,7% apresentam-se sem destino definido, 3,7% tem destino na própria indústria e 93,6 % são destinados fora da indústria.

Tabela 2 - Destinação dos resíduos perigosos gerados na Paraíba em 2002

Destinação do Resíduo Classe I	Quantidade (t)
Sem destino definido	17,48
Na própria indústria	24,50
Fora da indústria	615,14
TOTAL	657,12

Fonte: SUDEMA (2004)

Diante do exposto, a geração de resíduos sólidos aliada à disposição inadequada causa danos ao meio ambiente. Dentre os vários setores industriais, destaca-se a indústria de curtume que gera elevada carga poluidora.

3.2. A Indústria de Curtume

Curtume é a denominação dada a uma fábrica que realiza o processo de beneficiamento da pele, ou seja, é a transformação da pele putrescível em material imputrescível, denominado couro.

No Brasil, o desenvolvimento do setor coureiro teve início no século XIX, com a chegada de imigrantes alemães e italianos no estado do Rio Grande do Sul. O couro era curtido através de processos vegetais e a produção era pequena. O aumento da produção só veio ocorrer com a chegada da energia elétrica (MICHELS, 2003).

A transformação da pele em couro inicialmente era um processo penoso. O método introduzido pelos Hebreus consistia em tanques para curtimento cavados no solo, cobertos com tábuas de madeira, ao ar livre. Os pêlos eram rapados com lâmina, após umedecimento das peles com água. Depois as peles eram postas em camadas nos tanques, sendo que entre elas eram postas poeiras de madeira ou de pedra triturada, e cobertas com água (SOUZA, 1989).

Atualmente a indústria do couro é dotada de máquinas e são utilizados métodos científicos de trabalho (MUNIZ, 1999).

A pele representa em média 7% em peso da indústria de carne, cabendo à indústria curtidora brasileira o beneficiamento das peles de mais de 30 milhões de cabeças de abate por ano, totalizando 900 mil toneladas de matéria putrescível. Caso não fossem industrializadas, estas peles seriam um problema ambiental de impacto considerável e de difícil solução, uma vez que a decomposição ou apodrecimento das peles inicia-se uma hora após o abate (KLEIN, 2001). Por outro lado, o processamento das peles pelos curtumes gera grandes quantidades de resíduos sólidos, líquidos e gasosos.

Segundo o Centro das Indústrias de Curtume do Brasil (CICB), o Brasil apresenta atualmente cerca de 800 indústrias curtidoras, que geram um PIB anual da ordem de US\$ 2,5 bilhões (BRAZILIAN LEATHER, 2008_a).

O Brasil possui o maior rebanho comercial do mundo. Segundo o último censo agropecuário, publicado em 2003 pelo Instituto de Geografia e Estatística (IBGE), o país apresentava nesta época mais de 195 milhões de cabeças de gado, com índices de crescimento médio de 6% ao ano, nos últimos 13 anos. Esse desempenho pode ser atribuído pelo fato do país apresentar condições que favorecem a criação extensiva, com grandes áreas para pasto, recursos de água em abundância e clima tropical, além de sua evolução tecnológica (MICHELS, 2003). O Brasil destaca-se ainda na produção mundial de couro, sendo o quinto maior produtor de couros bovinos, atrás dos EUA, Rússia, Índia e Argentina, com cerca de 33 milhões de couros, representando 10 a 11% da produção mundial (SANTOS et al, 2002).

A produção brasileira de couro está concentrada nas regiões Sul e Sudeste (72%), onde está registrado também o maior número de curtumes (SANTOS et al, 2002).

De acordo com o CICB, em 2005 o Brasil produziu 43,1 milhões de couros bovinos, exportando 28,22 milhões de unidades, ou seja, 65,5% da produção (BRAZILIAN LEATHER, 2008_a).

A TAB. 3 apresenta os dados levantados pela Secretaria de Comércio Exterior (SECEX) /Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC) e CICB, referentes ao número de couros e peles exportados no país nos anos 2006 e 2007 (BRAZILIAN LEATHER, 2008_b).

Tabela 3 - Exportações mensais totais de couros e peles no Brasil – 2006 e 2007

MÊS	2006	2007	VARIAÇÃO
JANEIRO	112.481.705	176.601.526	57,0%
FEVEREIRO	128.958.715	173.816.556	34,8%
MARÇO	161.725.650	202.027.031	24,9%
ABRIL	140.157.676	187.924.209	34,1%
MAIO	160.020.644	199.336.950	24,6%
JUNHO	159.964.493	180.358.178	12,7%
JULHO	150.025.144	161.763.498	7,8%
AGOSTO	173.272.600	188.394.096	8,7%
SETEMBRO	158.289.472	156.422.657	-1,2%
OUTUBRO	171.280.411	200.433.093	17,0%
NOVEMBRO	175.778.180	175.121.955	-0,4%
DEZEMBRO	186.397.157	191.731.435	2,9%
TOTAL	1.878.351.847	2.193.931.184	16,8%

Fonte: SECEX/MDIC e CICB

Os dados revelam que no ano 2007 houve uma variação de 16,8 % nas exportações de couros e peles em relação ao ano de 2006.

O comércio de couros proporcionou ao Brasil tornar-se o terceiro maior produtor de calçados do mundo e o quarto maior exportador mundial de calçados (ANÁLISE EDITORIAL, 2008).

O Brasil possui 19 pólos industriais de calçados, distribuídos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Goiás, Bahia, Paraíba e Ceará (ABICALÇADOS, 2008).

No ano 2007, os estados brasileiros que mais se destacaram no total de exportações de calçados foram: Rio Grande do Sul com 69.814.388 pares, Ceará com 51.711.507 pares, Paraíba com 20.318.746 pares e São Paulo com 15.990.920 pares. Os principais destinos das exportações de calçados fabricados no Brasil foram: Estados Unidos, Reino Unido e Argentina. (ABICALÇADOS, 2008).

Ao longo dos últimos anos, a cadeia produtiva do couro tem sofrido algumas mudanças, devido à influência do mercado internacional, em relação a restrições às importações e exportações, não só por motivos econômicos, mas também ambientais. Tornam-se cada vez mais rigorosas as restrições ao uso de práticas agressivas ao meio ambiente (KONZEN, 2006).

3.2.1. Processo Industrial e Geração de Resíduos Sólidos

O processamento completo das peles bovinas passa por quatro fases: ribeira, curtimento, acabamento molhado (ou recurtimento), e acabamento. Os equipamentos utilizados para o curtimento são fulões, descarnadeiras, divisoras, rebaixadeiras e enxugadeiras. Grande parte das etapas é realizada por processos químicos.

As FIG. 2 e 3 apresentam, em duas partes, um fluxograma do processamento completo para fabricação de couros desde a entrada das peles frescas ou salgadas até os couros acabados, destacando-se os principais pontos de geração de resíduos(PACHECO, 2005).



Figura 2 – Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado.

FONTE: PACHECO(2005).

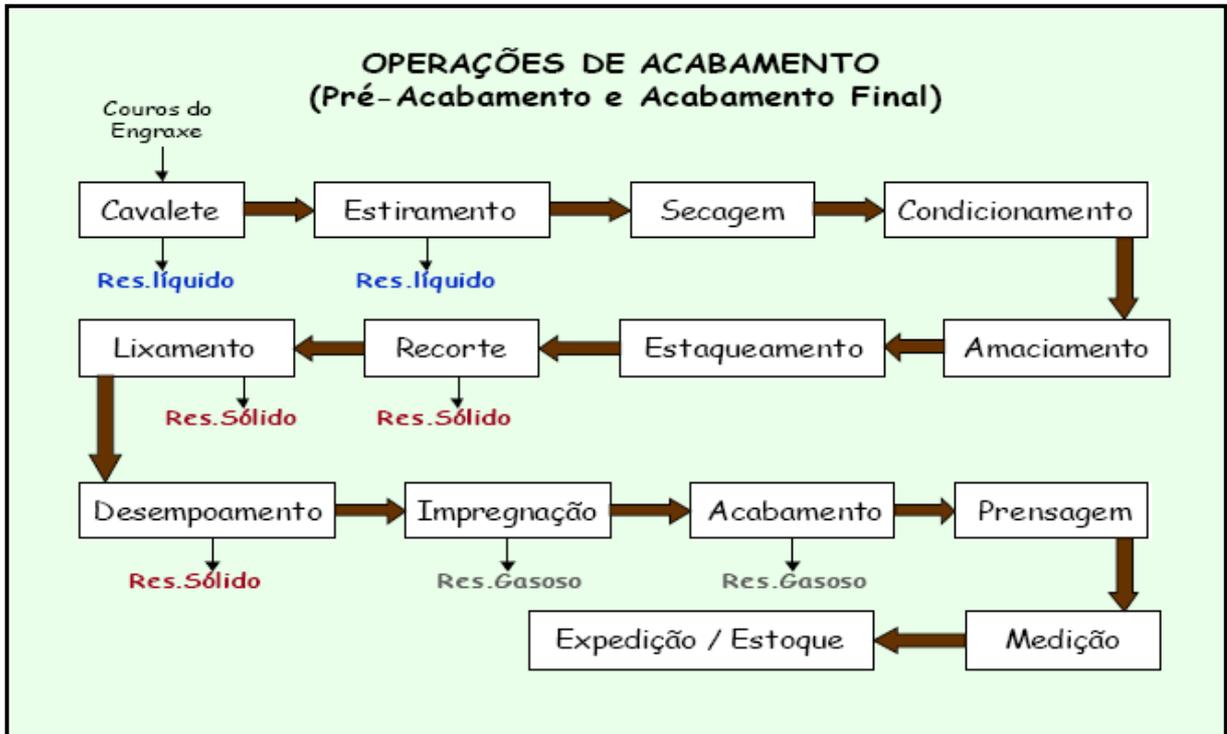


Figura 3 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de acabamento seco.

FONTE: PACHECO(2005).

Na seqüência, segue uma descrição sucinta das principais etapas, conforme descrito em HOINACKI (1989); CLAAS e MAIA (1994) e JOST (1990):

- i) Conservação das peles – após serem removidas do animal, as peles estão sujeitas a deterioração. A finalidade da conservação é inibir temporariamente a decomposição das peles, conservando-as em bom estado até o início do processo de curtimento. Este processo baseia-se na desidratação das peles, sendo o cloreto de sódio o agente mais utilizado.
- ii) Pré-remolho – nesta etapa ocorre a lavagem do sal e a reposição de parte da água das peles.
- iii) Pré-descarne – é uma operação mecânica que visa o corte de partes não aproveitáveis da pele.
- iv) Remolho – consiste na reposição da água removida na conservação, limpando as peles, eliminando impurezas aderidas aos pelos e extraíndo proteínas.
- v) Depilação e caleiro – tem como principal função a remoção dos pelos e do sistema epidérmico e preparação das peles para as etapas seguintes.

- vi) Descarne – operação de eliminação dos materiais aderidos ao carnal.
- vii) Recorte – realizada manualmente visando aparar as peles e remover apêndices.
- viii) Divisão – separação da pele em duas camadas denominadas flor (camada superficial) e raspa ou crosta (camada inferior).
- ix) Descalcinação – tem a finalidade de remover as substâncias alcalinas que se apresentam depositadas ou quimicamente combinadas nas peles que passaram pelas operações de depilação e caleiro.
- x) Purga – processo de limpeza da estrutura fibrosa das peles por ação de enzimas, visando à limpeza da estrutura fibrosa, ou seja, ocorre a destruição dos materiais queratinosos degradados, gorduras, etc.
- xi) Píquel – ocorre o tratamento das peles com soluções salinoácidas, com a finalidade de eliminar restos de óxido de cálcio, desidratar as peles e prepará-las para o curtimento.
- xii) Curtimento – consiste na transformação das peles em couro, ou seja, a transformação das peles em material estável e imputrescível.
- xiii) Enxugamento e Rebaixamento – etapas de remoção do excesso de água e nivelamento da espessura das peles.
- xiv) Neutralização – visa à eliminação dos ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral ou formados durante o armazenamento, sem prejuízo das fibras e da flor do couro.
- xv) Recurtimento – processo que completa o curtimento e dá as características finais do couro. Ocorre o enrijecimento da camada flor e a eliminação da sua elasticidade, permitindo a ação da lixa para correção de defeitos apresentados pelo couro.
- xvi) Tingimento – tem a finalidade de dar cor ao couro.
- xvii) Engraxe – sua principal finalidade é dar maciez ao couro. As fibras do couro são envolvidas pelo material de engraxe que funciona como lubrificante, aumentando a sua resistência, tornando o couro mais macio e elástico.
- xviii) Secagem – ocorre a eliminação do excesso de água que o couro apresenta após o último processo em fulão.
- xix) Condicionamento – visa à reumidificação dos couros.
- xx) Amaciamento – confere melhor flexibilidade e toque macio aos couros reumedecidos.
- xxi) Estaqueamento – nesta etapa ocorre a retirada de parte da elasticidade do couro, proporcionando maior área e obtendo um produto mais armado.

- xxii) Recorte – realizado manualmente, com facas, para retirada de dobras e partes inaproveitáveis, tornando o contorno do couro uniforme.
- xxiii) Lixamento – processo no qual são executadas as devidas correções da flor, visando eliminar defeitos e melhorar o aspecto do couro.
- xxiv) Desempoamento – é a eliminação do pó proveniente do lixamento.
- xxv) Impregnação – aplicação de polímeros termoplásticos sobre a superfície do couro, visando a penetração no couro e preenchimento dos espaços vazios entre a camada flor e a camada reticular, promovendo a sua união.
- xxvi) Acabamento – confere ao couro a sua apresentação e define seu aspecto. Poderá melhorar o brilho, o toque e certas características físico-mecânicas, além de serem eliminadas ou compensadas certas deficiências naturais.
- xxvii) Prensagem – proporciona ao couro características como lustro, brilho, gravação da flor e garante a adesão do acabamento.
- xxviii) Medição – visa avaliar a área dos couros.

A classificação dos Curtumes é dada em função da realização parcial ou total destas etapas de processo. Portanto, existem os seguintes tipos de Curtumes (PACHECO, 2005):

- Curtume integrado: realiza todas as operações descritas, processando desde o couro cru até o couro acabado;
- Curtume de wet-blue: processa desde o couro cru, até a etapa de curtimento ao cromo;
- Curtume de semi-acabado: utiliza o couro wet-blue como matéria-prima e o transforma em couro semi-acabado, também chamado de crust;
- Curtume de acabamento: transforma o couro crust em couro acabado.

A FIG. 4 mostra um balanço de massa, em quantidades médias, com as principais entradas e saídas de um processo produtivo convencional, para couro bovino salgado curtido ao cromo, tomando-se como base uma tonelada de peles salgadas brutas:



Figura 4 - Fluxos básicos principais de um curtume

Fonte: INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL - IPPC (2003) *apud* PACHECO (2005)

Conforme apresentado na FIG. 4, o processamento convencional de 1t de peles salgadas gera apenas 200 – 250 kg de couros acabados, representando um rendimento médio de 22,5% do processo. Porém, o processo consome em média 27,5m³ de água e gera cerca de 600 kg de resíduos sólidos, o que representa um potencial de impacto ambiental significativo da geração de resíduos sólidos na produção de couros.

Por outro lado, a geração de resíduos na indústria de curtume é estimada também em cerca de 60% do peso inicial das peles. Faz-se necessário considerar os produtos químicos usados em diversas etapas do processo de curtimento, já que grande parte deles transforma-se também em resíduos (SELBACH, 1991).

O QUADRO 1 mostra a geração de resíduos na fabricação de couros em um curtume completo, baseado em informações descritas em CLAAS e MAIA (1994) e PACHECO (2005), que estarão presente no lodo primário de ETE.

Quadro 1 - Etapas do processamento do couro e geração de resíduos em um curtume

ETAPAS	RESÍDUOS LÍQUIDOS	RESÍDUOS SÓLIDOS	RESÍDUOS GASOSOS
Conservação	Líquido oriundo das peles, contendo sal	Sal e pedaços de pele	Gases oriundos das peles
Pré-remolho	Banho residual contendo sal	- x -	- x -
Pré-descarne	Resíduo da descarnadeira	Carnaça	- x -
Remolho	Banho residual contendo agentes auxiliares (sais álcalis, ácidos, tensoativos e enzimas)	- x -	- x -
Depilação e Caleiro	Banho residual contendo cal e sulfeto de sódio	Pelos	Gases oriundos do processo
Lavagem	Efluente da lavagem	- x -	- x -
Descarne	Resíduo da descarnadeira	Carnaça	- x -
Recorte	- x -	Aparas caleadas	- x -
Divisão (flor/raspa)	Resíduo da divisora	Recorte da raspa	- x -
Lavagem	Efluente da lavagem	- x -	- x -
Descalcinação/ Purga	Banho residual contendo produto descalcificante (sais amoniacais, bissulfito de sódio ou ácidos fracos) e enzimas	- x -	Gases oriundos do proc.
Lavagem	Efluente da lavagem	- x -	- x -
Píquel/ Curtimento	Banho residual contendo cloreto de sódio, ácido Sulfúrico e ácido fórmico e produtos inorgânicos (sais de cromo, zircônio, alumínio ou ferro) ou orgânicos (curtentes vegetais, curtentes sintéticos, aldeídos ou parafinas sulfocloradas)	- x -	- x -
Descanso	Efluente oriundo das peles	- x -	- x -
Enxugamento	Resíduo da enxugadeira	- x -	- x -
Rebaixamento/ Recorte	- x -	Farelo da rebaixadeira	- x -
Neutralização	Banho residual contendo sais de ácidos fracos (bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, bórax, etc) e/ou agentes complexantes (polifosfatos, acetatos, formiatos, etc) e/ou sais de taninos sintéticos (na forma de amônio ou de sódio)	- x -	- x -
Recurtimento	Banho residual contendo curtentes minerais (sais de cromo, alumínio ou zircônio) ou curtentes vegetais (tanino de mimosa, de quebracho ou de castanheiro adoçado)	- x -	- x -
Tingimento	Banho residual contendo corante	- x -	- x -
Engraxe	Banho residual contendo óleos de origem vegetal, animal ou mineral	- x -	- x -
Cavalete	Efluente oriundo das peles	- x -	- x -
Estiramento	Efluente oriundo das peles	- x -	- x -
Secagem	- x -	- x -	- x -
Condicionamento	- x -	- x -	- x -
Amaciamento	- x -	- x -	- x -
Estaqueamento	- x -	- x -	- x -
Recorte	- x -	Aparas de couro semi-acabado	- x -
Lixamento	- x -	Pó da lixa/material particulado	- x -
Desempenamento	- x -	Pó da lixa/material particulado	- x -
Impregnação	- x -	- x -	Gases oriundos do proc.
Acabamento	- x -	- x -	Gases oriundos do proc.
Prensagem	- x -	- x -	- x -
Medição	- x -	- x -	- x -
Expedição/ Estoque	- x -	- x -	- x -

Fonte: Adaptada de CLAAS e MAIA (1994) E PACHECO (2005).

No QUADRO 1, as águas residuárias de Curtume contêm compostos orgânicos e inorgânicos. Dentre os compostos inorgânicos destacam-se amônia, sulfetos e cromo que têm poder de inibir o tratamento biológico. Normalmente, o cromo está presente no efluente de curtume na sua forma trivalente, menos tóxica que o hexavalente.

3.3. Geração de Lodo na Indústria de Curtume

Grande parte do beneficiamento do couro ocorre em presença de água, portanto, é significativo o volume de despejo de águas residuais com altos teores de proteínas solúveis e produtos químicos utilizados para sua produção (MUNIZ, 1999).

Desde o início da década de 1980 que a indústria de curtume evidenciou a sua preocupação com o meio ambiente, sobretudo no Brasil, buscando-se encontrar alternativa eficaz para o tratamento dos efluentes líquidos, capaz de reduzir as cargas residuais lançadas nos corpos hídricos receptores. Porém, a partir da implantação das Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), apresentou-se outra preocupação, em relação à necessidade de destinação para os resíduos gerados pelas ETEs (MUNIZ, 1999).

3.3.1. Geração de Lodo em Estação de Tratamento de Efluentes de Curtume

As ETEs têm o objetivo de minimizar consideravelmente a carga poluidora contida em águas residuárias. Este processo consiste em tratar os efluentes líquidos, lançando-os em um corpo hídrico receptor, enquanto que o resíduo sólido gerado, ou seja, o lodo resultante da sedimentação é desidratado e posteriormente descartado.

Nas ETEs de Curtumes, em geral, são realizados três tipos de tratamento: preliminar, primário (físico-químico) e secundário (biológico). O tratamento preliminar tem o objetivo de separar do efluente, materiais grosseiros, óleos e graxas, antes do tratamento propriamente dito, evitando problemas como desgaste de bombas, entupimento nas tubulações e outros inconvenientes ao longo do tratamento.

O tratamento primário ou físico-químico consiste na redução de substâncias tóxicas do efluente bruto, tais como cromo, sulfeto e matéria orgânica, como também

sólidos suspensos. O tratamento secundário ou biológico é responsável pela biodegradação da matéria orgânica remanescente do tratamento anterior, além de outros poluentes. A FIG. 5 mostra as etapas do tratamento de efluentes do Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco - CTCC/SENAI-PB e, em seguida, são descritas cada uma das etapas.

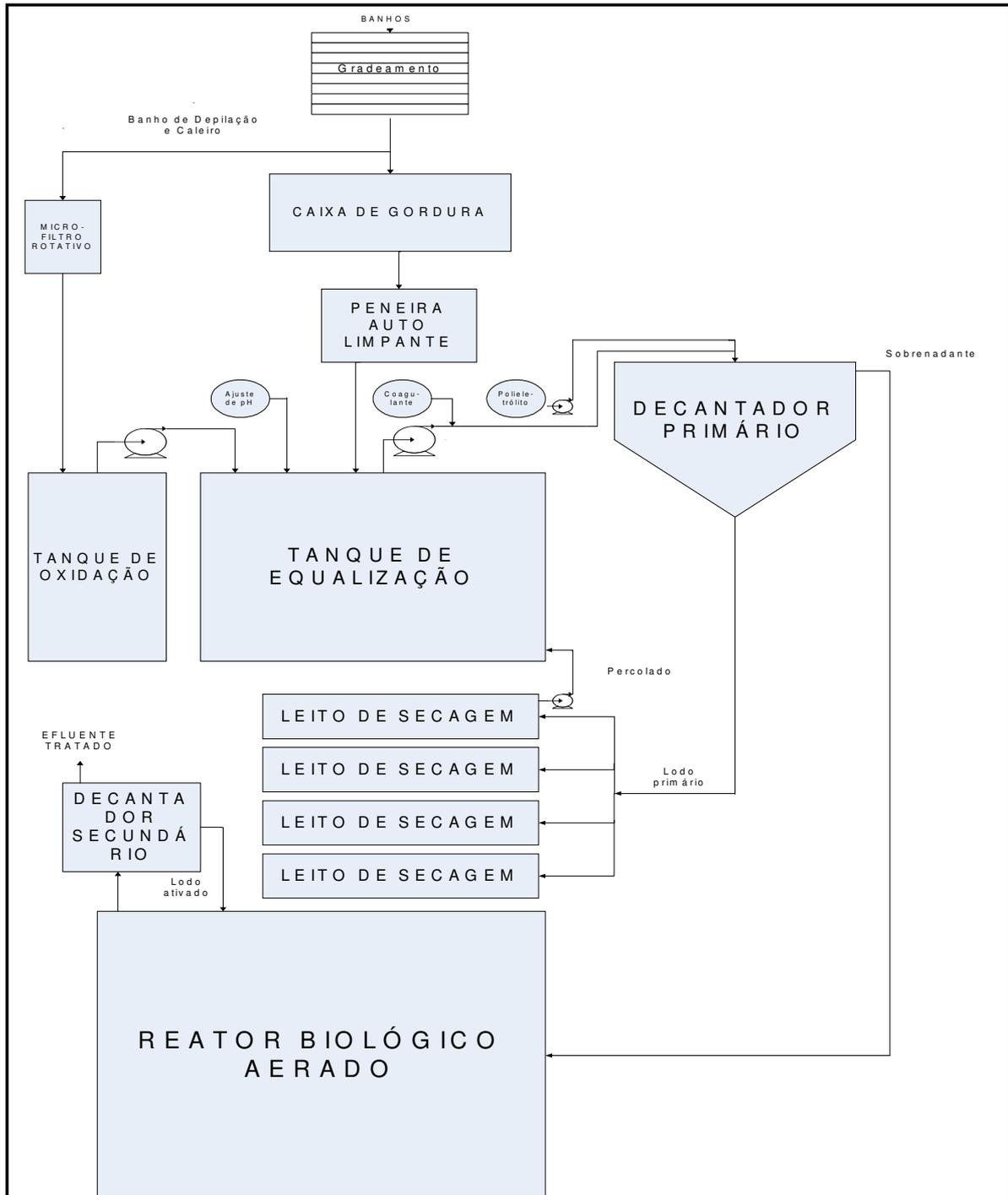


Figura 5 - Fluxograma do tratamento de efluentes do Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco - CTCC/SENAI-PB

Na FIG. 5 o tratamento preliminar inicia-se com um gradeamento ao longo das canaletas que conduzem os banhos gerados na produção do couro, separando os pedaços de peles e outros materiais de grandes dimensões. Na caixa de gordura ocorre a remoção de óleos e graxas através de processo de flotação. Os materiais mais finos e os fibrosos que escapam das grades são retidos numa peneira autolimpante em aço inox, dotada de escovas feitas com madeira de lei e cerdas de piaçava, que permite apenas a passagem de líquidos e sólidos muito finos. O banho gerado na etapa de depilação e caleiro, após passagem pelo gradeamento, seguem diretamente para o micro-filtro rotativo para remoção dos pelos presentes neste banho.

No tratamento primário, os banhos residuais pré-tratados seguem para um tanque de equalização, com exceção do banho gerado na etapa de depilação e caleiro, que é recolhido primeiramente no tanque de oxidação, onde é realizada a oxidação catalítica do sulfeto através de aeração e após este processo, este banho junta-se aos demais, no tanque de equalização.

O tanque de equalização ou homogeneização recebe todos os banhos gerados no processo produtivo e apresenta um mecanismo de agitação e mistura com fornecimento de oxigênio ao líquido, que mantém toda a massa líquida em completa mistura e previne contra a presença indesejável de sulfeto e de sulfato.

Após a homogeneização dos banhos, é feito o acerto de pH da mistura no tanque de equalização, objetivando preparar o efluente para as etapas posteriores do tratamento primário, que são a coagulação e a floculação. Em seguida, o efluente é bombeado para o decantador primário. Neste percurso, recebe o agente coagulante (sulfato de alumínio) e ao chegar no decantador junta-se com o agente floculante (polieletrólito). No decantador primário ocorre o processo de clarificação do efluente, ou seja, a remoção ou redução das substâncias sólidas por decantação, com ação da força da gravidade.

O lodo resultante do tratamento primário é despejado em leitos de secagem, constituídos por camadas sobrepostas de pedra, brita e areia que funcionam como filtro, por onde percola o líquido. Todo o líquido percolado é drenado e bombeado para o tanque de equalização para ser tratado, pois não se encontra em condições de ser lançado em corpo receptor.

O líquido sobrenadante do decantador primário segue para o tratamento secundário que é composto por um reator biológico aerado (RBA) e um decantador

secundário. Neste sistema de tratamento, a carga orgânica, remanescente do tratamento primário, é degradada por microrganismos que constituem um floco biológico, cuja massa total é denominada lodo ativado. Este lodo quando sedimentado no decantador secundário pode ser reciclado ao reator biológico para manter a massa de microrganismos ou ser descartado, quando em excesso.

No decantador secundário, o líquido sobrenadante constitui o efluente tratado, pronto para ser lançado em um corpo receptor, porém, no CTCC/SENAI, é feito o reuso deste efluente, na própria ETE preparando-se as soluções necessárias ao tratamento primário, como também no setor produtivo, nas etapas de ribeira e curtimento.

A TAB. 4 mostra os resultados obtidos por MUNIZ et al (2000), na caracterização físico-química do lodo primário da ETE do CTCC.

Tabela 4 - Caracterização Físico-Química do Lodo Primário da ETE do CTCC/SENAI

PARÂMETROS	MAGNITUDE
Umidade a 105 °C (%)	21,0
Sólidos Totais (%)	79,0
Sólidos Totais Voláteis a 550 °C (%)	39,7
Sólidos Totais Fixos a 550 °C (%)	60,3
CT (%)	22,0
NTK (%)	1,1
Relação Carbono:Nitrogênio (C:N)	20,0
Cromo Total (mg.kg ⁻¹)	38.277,0
Ferro total (mg.kg ⁻¹)	1.796,0
Níquel Total (mg.kg ⁻¹)	58,0
Zinco Total (mg.kg ⁻¹)	241,0
Cobre Total (mg.kg ⁻¹)	77,0
Cobalto Total (mg.kg ⁻¹)	9,0
Cromo Hexavalente	Não detectado

Fonte: MUNIZ et al (2000)

O cromo destaca-se entre os demais metais presentes, devido a sua maior concentração, que se deve ao fato do processo de curtimento usar 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 (MUNIZ et al, 2000).

O lodo de curtume, por conter altas concentrações de metais, entre outros poluentes, é classificado como resíduo perigoso. Por este motivo, deve ser depositado em aterros com valas de deposição do lodo, impermeabilizadas com grossas mantas de Policloreto de Vinila (PVC) e a uma distância de 200 metros de qualquer curso d'água, com monitoração diária e por tempo indeterminado, evitando

risco de contaminação do lençol freático (REVISTA TECNICOURO, 1991 *apud* MUNIZ 1999).

Devido a sua periculosidade, o lodo de curtume necessita ser tratado antes de ser disposto em aterros, visando eliminar os riscos de propagação da carga poluidora ao meio ambiente.

3.3.2. Tratamento de Lodo Primário de Indústria de Curtume

O tratamento de resíduos sólidos consiste na alteração de suas características, composição ou propriedades, tornando menos impactante a sua disposição final no solo ou sua destruição (LORA, 2002).

Segundo trabalho realizado por MUNIZ (1999), a compostagem pode ser realizada como alternativa de codisposição de lodo da indústria de curtume. A fração orgânica putrescível dos resíduos sólidos urbanos foi inoculada com lodo primário de ETE de curtume, ocorrendo um processo de bioestabilização do resíduo. Os resultados mostraram significativa transformação de massa de demanda química de oxigênio e carbono total, como também atenuações significativas de metais pesados como cromo, ferro, zinco, níquel, cobre e cobalto, indicando que o composto formado poderia ser aplicado em solo, com restrições apenas com relação ao cromo, cujo teor no composto bioestabilizado, encontrava-se acima do limite máximo legalmente recomendado.

BIDONE e POVINELLI (2004) desenvolveram um estudo da vermicompostagem de três tipos de resíduos sólidos de curtume: lodo primário, lodo do curtimento ao cromo e raspas, aparas e serragens curtidas ao cromo. Os resíduos de curtume foram misturados com composto de lixo urbano e, segundo os resultados obtidos, o húmus mostrou grande eficiência na atenuação do cromo, com contribuição do meio filtrante do fundo das leiras. Verificou-se o efeito tóxico do cromo nas minhocas a partir de misturas com concentrações entre 20.000 a 60.000 mg.kg⁻¹.

MARTINES et al (2006) utilizaram o lodo de curtume em solos, objetivando avaliar a mineralização do carbono orgânico adicionado por meio do lodo. Foram realizados experimentos de incubação em laboratório, com três tipos de solos e o lodo de curtume utilizado foi composto de uma mistura do lodo de caleiro e do lodo

primário da ETE isento de cromo. O uso agrícola de lodos de curtume pode contribuir para a melhoria da fertilidade dos solos e nutrição das plantas, além de representar uma forma de descarte do resíduo no ambiente. O estudo realizado mostrou que o uso de lodo de curtume não prejudicou a atividade microbiana dos solos, e que a mineralização do carbono adicionado por meio do lodo é intensa nos primeiros 15 a 20 dias de incubação.

O estudo realizado por PINTO (2005), baseou-se no tratamento de lodo de curtume através do processo de estabilização por solidificação em cimento, utilizando-se argilas. Neste processo, o resíduo foi imobilizado na argila e o sistema formado permaneceu E/S no cimento. Foram realizados ensaios que permitiram estudar o comportamento da incorporação do resíduo na matriz de cimento, bem como da argila capaz de adsorver o resíduo presente. Os resultados mostraram que o resíduo participa da hidratação do cimento, retardando e/ou reagindo com alguns dos compostos do cimento. A presença de argila favoreceu o aprisionamento dos metais pesados presentes no resíduo, fato comprovado pelos ensaios de resistência à compressão e de lixiviação, que permaneceram dentro dos limites exigidos pela legislação ambiental.

3.4. Estabilização por Solidificação (E/S) de Resíduos

Neste item serão tratados os seguintes assuntos a cerca da tecnologia de estabilização por solidificação de resíduos: definição, tipos de aglomerantes e tratamento de lodo usando estabilização por solidificação.

3.4.1. Definição da Estabilização por Solidificação

LA GREGA et al (1994), referem-se à tecnologia de estabilização por solidificação como sendo:

“um processo de tratamento, projetado para reduzir as características perigosas de um resíduo através do uso de aditivos, pela conversão desse resíduo e seus componentes perigosos em outros materiais objetivando minimizar a taxa de migração de poluentes para o meio

ambiente e reduzir o nível de toxicidade”.

Tem se constatado também que o conceito de E/S é confundido com o encapsulamento de resíduos. Na E/S existe uma etapa que o material é solidificado e outra que o material é estabilizado. Mas, só ocorre E/S se houver interação química entre o resíduo e os aglomerantes, sendo esta a principal diferença. Já no encapsulamento ocorrem mecanismos pelos quais os componentes do resíduo perigoso são aprisionados fisicamente numa matriz estrutural maior, isto é, os componentes do resíduo perigoso são seguros em poros descontínuos dentro dos materiais estabilizantes. A massa estabilizada pode se desmanchar com o tempo e o mais importante: o resíduo não é alterado ou ligado quimicamente.

MALONE et al (1982), define a tecnologia de encapsulamento como sendo:

“processo de tratamento para se obter a melhoria das características físicas e de manuseio de um resíduo, diminuir sua área superficial, através da qual os poluentes possam migrar ou lixiviar, ou limitar a solubilidade ou ainda destoxificar seus constituintes perigosos”.

O encapsulamento é um processo físico, enquanto que a estabilização por solidificação é um processo físico-químico.

BRITO (2007) considera que um material está estabilizado por solidificação quando ocorre uma redução da periculosidade, mobilidade e solubilidade dos seus contaminantes e há uma garantia de sua resistência à compressão e às variações de temperatura, obtendo-se melhoria da sua integridade/durabilidade.

O mesmo autor ainda comenta que E/S é um processo que envolve duas etapas que se completam e ocorrem no momento em que os agentes aglomerantes entram em contato com os contaminantes. Uma etapa denominada de solidificação, que visa encapsular o resíduo formando um material sólido, que não necessariamente envolve interação química entre contaminantes e aglomerante, e outra etapa denominada de estabilização, que confere aos elementos poluentes

alteração das características perigosas, fixando-os na matriz e reduzindo sua migração para o meio ambiente (BRITO, 2007).

Segundo BRITO (2007), dois aspectos são importantes para o entendimento da E/S. O primeiro está relacionado ao critério de imobilização dos contaminantes, que são aprisionados ou retidos na forma de um precipitado na superfície da matriz e/ou são incorporados em seu interior. O segundo aspecto está relacionado ao critério de integridade/durabilidade dos materiais, pois a matriz E/S aprisiona ou retém os contaminantes por meio de mecanismos físicos, ou seja, sem ocorrer necessariamente reações químicas.

Neste trabalho foi adotado o termo estabilização por solidificação para tratar o lodo primário de curtume.

3.4.2. Tipos de aglomerantes

Na tecnologia de E/S usa-se aglomerantes inorgânicos e orgânicos. ROCCA et al (1993) destacam o uso dos seguintes aglomerantes: i) inorgânicos: cimento, hidróxido de cálcio, silicatos e argilas; ii) orgânicos: termoplásticos (asfalto, betume e polietileno) e termofixos (butadieno, poliéster e o sistema uréia-formaldeído - UF).

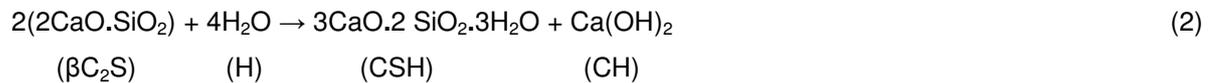
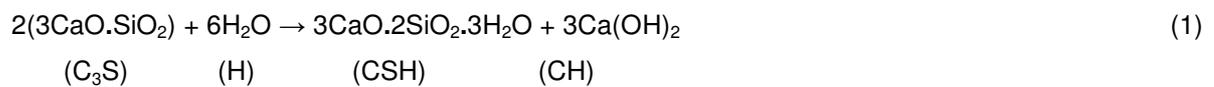
Existem vários tipos de cimentos, ou seja, tipo I, tipo II, tipo III, tipo IV, tipo V e cimentos de argamassa. Neste trabalho usou-se a argamassa à base de Cimento Portland como aglomerante.

Cimento Portland Simples ou Cimento Portland Comum

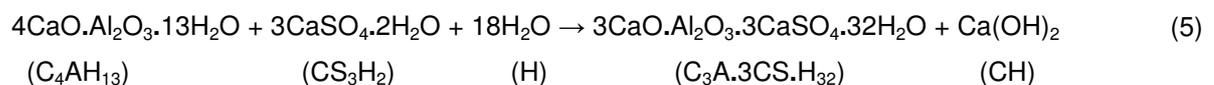
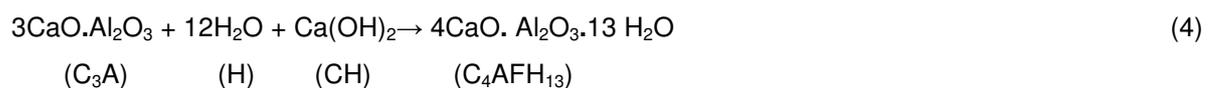
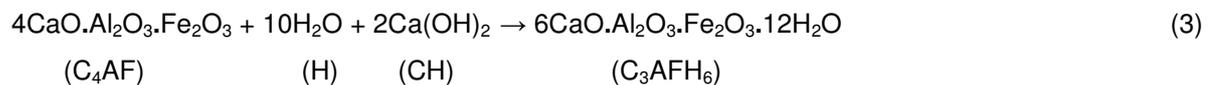
O cimento Portland é um material constituído de silicatos e aluminatos complexos com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que se hidratam em presença de água, havendo endurecimento da massa, podendo apresentar resistência mecânica (ABCP, 1994).

O cimento é composto principalmente de um material constituído de calcário e argila, denominado clínquer, que endurece quando hidratado, adquirindo resistência e durabilidade (PINTO, 2005).

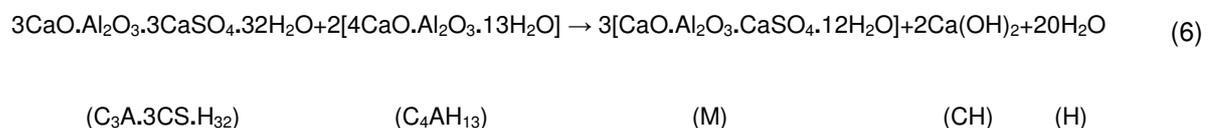
As quatro fases principais do clínquer são denominadas: alita (Silicato tricálcico - C_3S , 50 a 70%), belita (Silicato dicálcico - βC_2S , 15 a 30%), aluminato tricálcico (C_3A , 5 a 10%) e ferro aluminato tetracálcico (C_4AF , 5 a 15%), onde: C = CaO, S = SiO_2 , H = H_2O , F = Fe_2O_3 e A = Al_2O_3 (LANGE et al, 1998 *apud* BRITO, 2007). Os principais produtos da hidratação são: portlandita (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino, conforme expressões 1 e 2 de hidratação do Cimento Portland Simples (CPS) (LANGE et al, 1998; SPENCE e SHI, 2005):



Os aluminatos reagem rapidamente, justificando a adição de um agente regulador como o sulfato de cálcio (CS_3H_2) para o controle do endurecimento do cimento, conforme expressões 3, 4 e 5:



Em seguida, um excesso de portlandita (C_4AH_{13}) reage com a etringita ($C_3A.3CS.H_{32}$) para formar o monosulfatoaluminato de cálcio ou monosulfatos (M), de acordo com a expressão 6:



Portanto, no processo da E/S usando cimento, as reações de hidratação justificam o endurecimento da matriz, pois o aluminato tricálcico (C_3A) quando hidratado provoca o endurecimento da mistura (BRITO, 2007).

Existem alguns fatores que influenciam nas propriedades do cimento, que podem ser classificados em i) mecânicos: vibrações, erosão e atrito; ii) físicos: variações de temperatura; iii) biológicos: ações de microrganismos e iv) químicos: ação de produtos químicos por agentes agressivos (CINCOTTO, 1980).

Segundo PINTO (2005) os principais fatores químicos que têm influência negativa no desempenho do cimento Portland, podendo causar perda de resistência e rigidez, são: lixiviação, reação de troca iônica e formação de compostos expansivos.

A lixiviação ocorre quando a água entra em contato com o cimento, dissolvendo o hidróxido de cálcio (GUIMARÃES e SANTOS, 1999). Algumas combinações como silicatos, aluminatos e ferroaluminatos hidratados, só são estáveis na presença de hidróxido de cálcio e em pH elevado (PINTO, 2005).

Algumas reações agressivas podem ocorrer por troca iônica, causadas por ácidos, compostos contendo magnésio, amônio, nitratos, nitritos e cloretos, que provocam a solubilização de compostos originalmente insolúveis (PINTO, 2005).

A formação de produtos expansivos no cimento é associada ao ataque por sulfato, ataque álcali-agregado, hidratação retardada de CaO e MgO livres e corrosão da armadura, que provocam a formação de compostos estáveis acompanhada de aumento de volume (GUIMARÃES e SANTOS, 1999).

O uso do cimento na E/S de resíduos tem como vantagens a sua compatibilidade com metais pesados e substâncias oxidantes, porém, ocorre um retardamento do tempo de cura quando o processo é realizado na presença de solventes orgânicos, óleos e produtos a base de sulfatos (MALONE et al, 1982).

3.4.3. Tratamento de Lodo usando Estabilização por Solidificação

PRIM et al (2004) realizaram um estudo sobre os efeitos de diferentes percentagens de lodo de indústria têxtil e o tempo de cura, sobre a resistência à compressão em matrizes de cimento Portland simples, após processo de estabilização por solidificação. A cura (idade) dos corpos-de-prova foi feita inicialmente ao ar por 24 horas e, em seguida em água, onde permaneceram até o

dia anterior à realização dos ensaios de compressão. A TAB. 5 mostra os valores médios da resistência à compressão obtida, relacionando as interações entre os fatores percentagem de lodo e tempo de cura.

Tabela 5 - Valores médios da resistência à compressão (MPa) para interação % lodo X tempo de cura

% Lodo	Tempo de Cura (dias)		
	7	14	28
0	44,57	44,27	48,14
10	31,58	41,27	36,36
20	19,72	39,57	31,45
30	5,27	20,72	34,00
40	0,93	6,00	14,67

Fonte: PRIM et al (2004)

De acordo com os autores, os dados da TAB. 5 mostram que à medida que o percentual de lodo aumentou, nos três períodos de cura, houve reduções da resistência à compressão. Com as dosagens de lodo utilizadas, houve diferenças para 7, 14 e 28 dias de cura. Ficou constatado que o tempo de cura de 28 dias apresentou maior resistência à compressão para os percentuais de lodo em comparação com 7 e 14 dias para 30% e 40% de lodo. Com relação ao percentual de lodo observa-se que a partir da dosagem de 20% de lodo o tempo de cura influenciou na resistência à compressão.

PIETROBON et al (2004) submeteram corpos-de-prova de lodo têxtil/cimento com diferentes percentuais de lodo, a análise de resistência à compressão e testes de lixiviação por batelada. Os corpos-de-prova foram curados inicialmente ao ar, em câmara úmida por 24 horas e cobertos com placas de vidro planas e, a partir do segundo dia, em água, até a data de ruptura, em períodos de 7, 14, 28 e 90 dias. Os resultados de resistência à compressão estão apresentados nas TAB. 6 e 7, para as fases de moldagem 1 e 2, respectivamente.

Tabela 6 - Resistências mecânicas à compressão dos corpos-de-prova na 1ª fase da moldagem.

Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)			
	Branco	10%	15%	20%
7	59,01	51,90	48,74	49,72
14	61,97	53,11	58,98	55,91
28	57,73	49,58	52,73	54,57
90	43,74	39,84	59,59	34,61

Fonte: PIETROBON et al (2004)

Tabela 7 - Resistências mecânicas à compressão dos corpos-de-prova na 2ª fase da moldagem.

Idade (dias)	Resistência mecânica à compressão (MPa)			
	Branco	10%	20%	30%
7	42,79	39,76	38,42	30,31
14	39,85	43,98	37,27	36,48
28	40,25	25,85	34,84	38,40
90	-	-	-	-

Fonte: PIETROBON et al (2004)

Os resultados apresentados nas TAB. 6 e 7 indicam que a presença de lodo interfere negativamente na matriz solidificada, mas não de forma crítica, pois estão registrados valores de resistência da mesma ordem de grandeza que o branco (PIETROBON et al, 2004).

O teste de lixiviação foi realizado com a amostra contendo 30% de lodo, utilizando água desmineralizada como solvente. A TAB. 8 mostra os resultados da lixiviação aos 28 dias.

Tabela 8 - Concentrações dos metais presentes no lodo bruto e obtidas na lixiviação fragmentada, em amostras com 30% de lodo.

Elemento	Concentração média presente no lodo bruto (ppm)	Quantidades obtidas no lixiviado (ppm)	NBR 10.004 Limite máximo no lixiviado
Alumínio	7.689,50	70,2	-
Cálcio	25.567,00	5.639,00	-
Cobalto	23,13	5,46	-
Ferro	186,78	15,52	-
Magnésio	27,00	18,34	-
Sódio	316,99	65,89	-
Zinco	14,32	8,79	-

Fonte: Adaptada de PIETROBON et al (2004)

De acordo com a TAB. 8, nenhum dos elementos presentes no lixiviado dos corpos-de-prova consta na NBR 10.004, porém a quantidade de lodo têxtil gerada diariamente nas lavanderias industriais giram em torno de 500 Kg.dia⁻¹, representando um excesso de metais no solo (PIETROBON et al, 2004).

Por outro lado, visando suprir a ausência de limite máximo permitido para os metais da TAB. 8, o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S proposto por BRITO (2007) mostra que estes limites para o alumínio, ferro e zinco são 0,2; 0,3 e 5,0

(mg.L^{-1}), portanto, os resultados obtidos por PIETROBON et al. (2004) para estes metais encontram-se acima do limite máximo permitido.

MARAGNO et al (1996) aplicaram a técnica de Estabilização por Solidificação em cimento utilizando lodo de curtume. Os corpos-de-prova contendo diversas proporções foram submetidos aos ensaios de lixiviação e resistência à compressão, nas idades de 7, 28 e 90 dias. O lodo sofreu inicialmente uma secagem a 110°C e posterior moagem, compondo-se dois tipos de material: lodo seco na estufa, moído e não-peneirado (lodo com raspas) e lodo seco, moído e peneirado (lodo sem raspas).

A TAB. 9 mostra os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação de corpos-de-prova contendo lodo sem raspas, na proporção 1:1.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de lixiviação das matrizes solidificadas de lodo de curtume (proporção 1:1)

Elemento	Lixiviação (mg.L^{-1})			Lixiviação Limite máximo (mg.L^{-1})
	7 dias	28 dias	90 dias	
Zn	0,06	0,07	0,34	-
Cu	0,02	0,04	0,02	-
Cr	0,09	0,015	0,14	5,0

Fonte: MARAGNO et al (1996)

De acordo com a TAB. 9 os corpos-de-prova ensaiados apresentaram reduções nas concentrações dos metais pesados, já aos 7 dias, ficando o cromo abaixo de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ que é o limite máximo estabelecido na norma ABNT NBR 10.004. Comparando-se estes resultados com os limites apresentados no protocolo de avaliação proposto por BRITO (2007) para o Zn, Cu e Cr, os valores encontram-se abaixo do limite máximo permitido que são, respectivamente: 5,0; 2,0 e $5,0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$. A TAB. 10 apresenta os resultados médios obtidos no ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova contendo lodo de curtume com e sem raspas, na idade de 7 dias.

Tabela 10 - Resistência à compressão média dos corpos-de-prova com lodo de curtume com e sem raspas, aos 7 dias

Proporção	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à compressão (MPa)
	Lodo com raspas	Lodo sem raspas
1:1	6,91	8,78
1:3	3,69	3,64
1:5	3,17	2,33
1:8	1,38	1,35

Fonte: MARAGNO et al (1996)

Segundo MARAGNO (1996), os valores apresentados na TAB. 10 mostram-se mais baixos que os resultados obtidos em corpos-de-prova contendo apenas o cimento e água, porém, os resultados indicam que para algumas proporções, os corpos-de-prova ensaiados podem apresentar propriedades similares a materiais usualmente empregados na construção civil.

PINTO (2005) utilizou a tecnologia de estabilização por solidificação em cimento para tratar lodo primário de curtume. Os corpos-de-prova contendo resíduo de curtume (T) foram preparados com cimento Portland (C), duas argilas bentoníticas: bentonita sódica comercial (S) e argila modificada com sódio (Na), e duas argilas organofílicas: argila organofílica comercial (Ti) e argila modificada com sal quaternário de amônio (O), sendo posteriormente submetidos a teste de resistência à compressão e análise de lixiviação.

Na preparação dos corpos-de-prova, as argilas foram adicionadas a 5% em massa e o resíduo nas quantidades de 10, 15 e 20%, sendo que, para 10 e 15% de resíduo a relação água/cimento foi de 0,6 e para 20% esta relação foi de 0,7. Foram utilizados moldes cilíndricos com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Os corpos-de-prova permaneceram em câmara úmida por 28, a 25°C com 100% de umidade (PINTO, 2005). Após o tempo de cura de 28 dias, os corpos-de-prova foram testados em relação a sua resistência à compressão. Os dados obtidos por PINTO (2005) para as formulações utilizadas estão apresentados na TAB. 11.

Tabela 11 - Resultados de resistência à compressão para amostras solidificadas contendo resíduo de curtume após 28 dias de hidratação do cimento

Formulação	Resistência à compressão (MPa)		
	10% de lodo	15% de lodo	20% de lodo
CT	24,8	23,0	21,5
CTNaO	26,0	25,5	26,0
CTSTi	27,3	27,1	27,0

Fonte: PINTO (2005)

Legenda: CT: Cimento e lodo; CTNaO: Cimento, lodo e duas argilas modificadas (bentonítica e organofílica); CTSTi: Cimento, lodo e duas argilas comerciais (bentonítica e organofílica).

Analisando os dados da TAB. 11 percebe-se que os corpos-de-prova contendo apenas cimento e resíduo (CT) tiveram uma diminuição na resistência à compressão, com o aumento da quantidade de resíduo. A presença das argilas modificadas (CTNaO) não afetou significativamente a resistência, permanecendo por

volta de 26MPa, com variação na massa de resíduo. Os corpos-de-prova com argilas comerciais (CTSTi) apresentaram resistência à compressão praticamente igual a 27 MPa nos três casos. A presença da argila proporcionou melhores resultados do que apenas com o resíduo (PINTO, 2005).

Segundo PINTO (2005) a concentração de cromo no resíduo era de 200 mg.g⁻¹ e no cimento era de 0,04 mg.g⁻¹. Os resultados dos ensaios de lixiviação nos corpos-de-prova contendo 10, 15 e 20% de lodo, com tempo de cura de 28 e 90 dias estão apresentados na TAB. 12.

Tabela 12 - Concentração de cromo no lixiviado de amostras contendo 10,15 e 20% de lodo, com tempo de cura de 28 e 90 dias

Formulação	Concentração de cromo no lixiviado (mg.L ⁻¹)					
	10% de lodo		15% de lodo		20% de lodo	
	28 dias	90 dias	28 dias	90 dias	28 dias	90 dias
CT	1,45	0,79	1,14	1,20	1,17	2,40
CTNa	0,88	0,77	-	-	-	-
CTS	1,03	0,63	-	-	-	-
CTO	1,07	0,59	-	-	-	-
CTTi	0,86	0,59	-	-	-	-
CTNaO	0,97	0,66	1,01	0,88	1,02	0,94
CTSTi	0,98	0,66	1,00	1,01	0,99	1,20

Fonte: PINTO (2005)

Legenda: CT: Cimento e lodo; CTNa: Cimento, lodo e argila modificada (bentonítica); CTS: Cimento, lodo e argila comercial (bentonítica); CTO: Cimento, lodo e argila modificada (organofílica); CTTi: Cimento, lodo e argila comercial (organofílica); CTNaO: Cimento, lodo e duas argilas modificadas (bentonítica e organofílica); CTSTi: Cimento, lodo e duas argilas comerciais (bentonítica e organofílica).

Analisando os dados da TAB. 12 observou-se que os corpos de prova que apresentaram maior concentração de cromo na solução de extração foram aqueles contendo apenas resíduo e cimento. A presença de argilas no material estabilizado/solidificado mostrou-se eficaz na adsorção do resíduo de cromo, diminuindo sua concentração no lixiviado. Os resultados mostraram que em todos os casos a concentração de cromo no lixiviado esteve abaixo de 5 mg.L⁻¹ que é o limite máximo de concentração estabelecida pela ABNT NBR 10.004 e a presença das argilas auxiliou o cimento na estabilização do resíduo (PINTO, 2005).

Pode-se concluir que o trabalho de PINTO (2005) contribui como alternativa para tratamento de lodo de curtume, por apresentar redução na lixiviação, e conseqüentemente menor lançamento de metais pesado no meio ambiente. Por outro lado, o trabalho não mostra os melhores percentuais de lodo de curtume e o

tempo ideal (tempo de cura) para obtenção de material E/S a partir de lodo de curtume.

3.4.4. Mecanismo de Estabilização por solidificação com Cimento

O processo em matriz de cimento se caracteriza em reações envolvendo reagentes com componentes residuais para formar um sólido quimicamente estável que serão capazes de desenvolver resistência mecânica. Dentre os aglomerantes usados, os sistemas baseados em cimento Portland, se destacam, pois, sua adição em água produzirá uma pasta resistente. Com a adição de outras substâncias formará agregados que terá como função estabilizar e solidificar os resíduos contaminados como metais pesados, substâncias orgânicas, organo-minerais e sais solúveis (ADASKA et al, 1998; CONNER, 1997).

Os valores de pH em sistemas baseados em cimento Portland têm sido investigados por vários pesquisadores e a maioria dos dados disponíveis na literatura refere-se ao sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (silicato de cálcio hidratado) e o pH para o sistema em equilíbrio situa-se na faixa de 12,5 (POLETTINI *et al.* 2001).

A presença de compostos inorgânicos e impurezas orgânicas no resíduo ou na água utilizada na confecção da matriz afetam negativamente as reações de cura e nas características mecânicas da matriz de cimento. Em misturas de cimento/água e resíduos contaminados o pH da matriz de cimento favorece a formação de cátions em hidróxidos e carbonatos insolúveis, e íons metálicos podem ser incorporados à estrutura da matriz de cimento (CHAMIE, 1994).

Logo, pode-se afirmar que os contaminantes não necessariamente interagem quimicamente com os reagentes, mas são mecanicamente firmes à matriz solidificada, podendo ocorrer mudanças físico-químicas que reduzem sua mobilidade na matriz cimento-resíduo. Aditivos e sorbentes normalmente são utilizados para realçar o processo. O uso do hidróxido de cálcio (cal), silicatos solúveis com sódio ou potássio, argilas, emulsionantes ou surfactantes, carbono, materiais celulósicos que capturam os constituintes tóxicos são encapsulados com o resíduo (POON *et al.* 1985).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), localizada na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil.

A pesquisa compreendeu atividades assim distribuídas: planejamento experimental, análise estatística dos dados, caracterização dos materiais e preparação dos corpos-de-prova e avaliação dos materiais estabilizados por solidificação.

4.1. Planejamento Experimental

Neste trabalho foi adotado o planejamento experimental fatorial¹, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O experimento teve o objetivo de verificar se existe efeito significativo entre o tempo e o percentual de lodo além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA² utilizando o *Software Minitab 13.0* (MINITAB, 2003).

Foi adotado um fatorial 2² com três (3) pontos centrais. Os fatores adotados foram tempo de estabilização por solidificação (7, 14 e 28 dias) e percentagem de lodo (5, 25 e 45%). A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores, para em seguida realizar a otimização do processo de E/S.

A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na TAB. 13, totalizando sete (7) experimentos, denominados A, B, C, D, E₁, E₂, e E₃. Em seguida, será ampliado o experimento visando otimizar o processo com os melhores resultados para o tempo de E/S e percentual de lodo primário (experimento F).

¹ Um projeto experimental é dito fatorial quando cada nível de um fator é ensaiado com todos os níveis dos outros fatores, sem restrições (BARBETTA *et al.* 2004).

² Análise univariada de variância (ANOVA): técnica estatística para determinar, com base em uma medida dependente, se várias amostras são oriundas de populações com médias iguais (HAIR *et al.* 2005).

Tabela 13 - Matriz de entrada dos dados do experimento no Minitab 13.0

Corpos-de-prova	Fator tempo (t) Cód.	Fator percentagem (p) Cód.	Interação txp	Nível do fator tempo	Nível do fator percentagem	Variável Resposta (VR)
A	-1	-1	+	7	5	Y_1
B	+1	-1	-	28	5	Y_2
C	-1	+1	-	7	45	Y_3
D	+1	+1	+	28	45	Y_4
E_1	0	0	0	14	25	Y_5
E_2	0	0	0	14	25	Y_6
E_3	0	0	0	14	25	Y_7

No planejamento 2^2 foram adotados dois fatores: tempo (t) e percentagem (p) com seus respectivos níveis, baixo (-) e alto (+).

A adição de três pontos centrais (0) permite uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2^2 . Outra razão para usar $2^2 + 3$ pontos centrais é a suposição (incerteza) de linearidade nos efeitos dos fatores, quando se usa apenas 2^2 (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Quanto ao modelo, foi realizado o teste de curvatura para verificar a existência ou não da linearidade entre as variáveis. Não existindo a curvatura, os pontos centrais estarão no (ou próximo do) plano passando através dos pontos fatoriais. Neste caso, há linearidade entre as variáveis estudadas. Por outro lado, se houver a curvatura os pontos centrais não estarão no plano, não passando através dos pontos fatoriais. Neste caso, não há linearidade entre as variáveis estudadas.

4.2. Análise Estatística dos Dados

Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos foi realizada a Análise de Variância (*Analysis of Variance* - ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; MONTGOMERY, 1996).

Neste caso, a idéia é realizar a decomposição da variação, ou seja, das variâncias em: variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo - QM_R) e variação atribuída às diferenças entre as

unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos tratamentos ou fatores (quadrado médio dos tratamentos – QM_{Trat}).

4.2.1. Valor P e Análise de Variância (ANOVA)

Foi realizada a *Análise de Variância*, para decidir com certo nível de confiança, se os efeitos são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura. A análise de variância do experimento obedece ao seguinte esquema básico, mostrado no QUADRO 2.

Quadro 2 - Análise de variância (ANOVA) para dois fatores

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P ^{1 e 2}
Efeito principal	2	SQ _{efeito principal}	QM _{efeito principal}	<0,05 ou ≥ 0,05
Interação t x p	1	SQ _{interação}	QM _{interação}	< 0,05 ou ≥ 0,05
Curvatura	1	SQ _{curvatura}	QM _{curvatura}	< 0,05 ou ≥ 0,05
Erro Residual	2	SQ _{erro residual}	QM _{erro residual}	-
Erro puro	2	SQ _{erro puro}	QM _{puro erro}	-
Total	6	SQ _{total}		-
R^2	R^2_{max}			

1: Efeito Significativo ($p < 0,05$); 2: Efeito Não Significativo ($p \geq 0,05$); G.L: Graus de liberdade; t: Tempo; p: Percentagem; R^2 : Coeficiente de Determinação; R^2_{max} : Percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003); MINITAB (2003).

O QUADRO 2 mostra, também, que pode-se encontrar um *Valor P*³ para a estatística de teste, conforme critério de decisão:

- Se $p < 0,05$ há significância do efeito principal, interação e há curvatura ao nível de 5% de probabilidade;
- Se $p \geq 0,05$, não há significância do efeito principal, interação e não há curvatura ao nível de 5% de probabilidade.

Se a curvatura for significativa, o modelo indicará a existência de efeito quadrático.

³ Valor *P* ou probabilidade de significância: é definido como o menor nível de significância que conduz à rejeição da hipótese nula H_0 com os dados fornecidos (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

O teste baseia-se em duas hipóteses:

- H_0 : Não existe efeito principal dos fatores (t e p), interação e curvatura (médias são iguais);
- H_a : Existe pelo menos um efeito principal dos fatores (t e p), interação e curvatura (médias são diferentes).

A primeira hipótese H_0 , também chamada de hipótese de nulidade, admite que não existe nenhum efeito principal dos fatores envolvidos. Quanto a curvatura, se o resultado for significativo, há curvatura na região estudada e não há linearidade entre as variáveis estudadas.

Já a segunda hipótese, H_a , também chamada de hipótese alternativa, admite que existe no mínimo um efeito principal dos fatores envolvidos (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). Quanto a curvatura, se o resultado não for significativo, não há curvatura na região estudada e há linearidade entre as variáveis estudadas.

O coeficiente de determinação foi calculado usando a expressão 7:

$$R^2 = \frac{SQ_{Efeito\ principal}}{SQ_{Total}} \quad (7)$$

Enquanto que a percentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a expressão 8:

$$R^2 \max = \frac{SQ_{Total} - SQ_{Puro_erro}}{SQ_{Total}} \quad (8)$$

4.2.2. Modelo: Fatorial 2^2 com Ponto Central

No planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais o modelo que pode ser adotado é o apresentado na expressão 9.

$$VR = \beta_0 + \beta_1 \times \text{tempo} + \beta_2 \times \text{perc} + \beta_3 \times \text{tempo} \times \text{perc} + \beta_4 \times \text{CtPc}^2 + e \quad (9)$$

Onde β_0 , β_1 , β_2 , β_3 e β_4 são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que tempo (t) e percentagem ($perc$) representam os fatores adotados. É importante observar que, $CtPc^2$ representa a curvatura no ponto central e está relacionada com os modelos quadráticos $tempo^2$ ou $perc^2$. Logo:

VR: Variável resposta;

β_0 : Média geral do modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente ao tempo;

β_2 : Coeficiente do modelo referente a percentagem;

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação tempo e percentagem;

β_4 : Coeficiente do modelo referente à curvatura ao quadrado;

e : Erro experimental.

4.3. Caracterização dos materiais e preparação dos corpos-de-prova

4.3.1. Caracterização dos materiais

As amostras de resíduo de lodo primário foi adquirido de aterro sanitário industrial Sul do País e a argamassa de cimento (aglomerante) utilizada era do tipo Portland. Estes materiais foram caracterizados conforme procedimentos descritos em APHA (1995) e norma de lixiviação (ABNT NBR 10.005, 2004_b) por meio dos seguintes ensaios:

- Análise da concentração de metais pesados presentes no Lixiviado do lodo primário por espectrometria de absorção atômica;
- Determinação da umidade, sólidos totais, sólidos totais voláteis, sólidos totais fixos e carbono total no lodo e na argamassa de cimento.

A análise da concentração de metais pesados no lodo foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). A análise de cromo foi realizada no laboratório do Centro Tecnológico do Couro (CTC) – SENAI/RS, utilizando-se o espectrômetro de absorção atômica (Marca: Perkin Elmer, modelo: Analytic 800), enquanto que as análises de cádmio, cobre e zinco foram feitas no laboratório do

Fundo de Fomento à Mineração (FUNMINERAL) – GO, utilizando-se o espectrômetro de absorção atômica (marca Perkin Elmer, modelo: Analytic 200).

4.3.2. Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram preparados utilizando-se argamassa de cimento (aglomerante) e lodo primário de Estação de Tratamento de Efluentes de Curtume (contaminante), apresentados na FIG. 6.



Figura 6 - Aglomerante e contaminante utilizados na preparação dos corpos-de-prova

Na preparação dos corpos-de-prova foram considerados os aspectos operacionais estabelecidos no Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação, que estão apresentados na TAB. 14. Estes aspectos estão relacionados com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório.

Tabela 14 - Aspectos Operacionais

Aspectos Operacionais	Parâmetros
Tempo de preparação das amostras	28 dias
Formato do molde	Cilíndrico
Dimensão do molde	5 cm de diâmetro e 10 cm de altura
Tempo de moldagem	24 horas
Umidade relativa do laboratório	entre 50 a 100 %
Temperatura do laboratório	24 ± 4 °C

Fonte: BRITO (2007)

Os corpos-de-prova foram preparados seguindo as seguintes etapas (BRITO, 2007).

- Inicialmente, o aglomerante (argamassa) foi pesado, utilizando-se uma balança semi-analítica (marca:quimis, com precisão de 0,01 g);
- O resíduo de lodo (contaminante) também foi pesado separadamente;
- O aglomerante e o contaminante foram bem misturados e, em seguida, postos em contato com a água. A partir do contato da mistura com água iniciou-se a contagem do tempo de preparação do corpo-de-prova;
- Em seguida a mistura foi homogeneizada em presença de água, de forma que se obteve uma massa homogênea;
- O interior do molde foi lubrificado com óleo mineral (lubrificante de automóvel tipo: SAE), para facilitar o desmolde do corpo-de-prova;
- A mistura foi colocada aos poucos no interior do molde, tendo-se o cuidado de comprimir bem com um bastão de vidro e batendo a base do molde sobre a bancada do laboratório, para evitar a formação de vazios no corpo-de-prova;
- Uma placa de vidro de 70 mm por 70 mm de aresta e de 5 mm de espessura, também lubrificada com óleo mineral, foi colocada na superfície do molde, para evitar perda de água.
- O material ficou em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta. Após este período, o corpo-de-prova foi retirado do molde e deixado por um período de 7, 14 ou 28 dias de preparação da amostra, para finalmente serem realizados os ensaios referentes aos critérios de avaliação de materiais, propostos no Protocolo (BRITO, 2007);
- Durante a confecção dos corpos-de-prova, a temperatura ambiente e a umidade relativa foram registradas e encontravam-se com valores dentro da faixa estabelecida no Protocolo e apresentada na TAB. 14.

A FIG. 7(a) mostra o molde cilíndrico com a placa de vidro utilizada e alguns dos corpos-de-prova preparados na FIG. 7(b).



Figura 7 - Molde cilíndrico utilizado e corpos-de-prova preparados

4.4. Avaliação dos Materiais E/S

Os materiais foram avaliados por meio de ensaios de integridade/durabilidade e por ensaios relacionados com a imobilização dos contaminantes, aplicando o *Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação*. O protocolo avalia materiais E/S sob ponto de vista ambiental, em consonância com a legislação brasileira para extrato lixiviado/solubilizado: normas ABNT NBR 10.005:2004 e NBR 10.006:2004 (ABNT, 2004_b e ABNT, 2004_c).

4.4.1. Ensaios de Integridade/durabilidade

O ensaio de resistência à compressão foi realizado no laboratório de Construção Civil da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), conforme Norma ABNT NBR 7215 (ABNT, 1996). Este ensaio é usado para verificar a capacidade do material E/S em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica. A resistência à compressão, portanto, é importante para avaliar a integridade do material E/S, visando garantir a sua integridade na fase de disposição final do material tratado.

No ensaio de resistência à compressão foi utilizado o Dinamômetro marca Kratos. O corpo-de-prova foi posto diretamente sobre o prato inferior da prensa do

equipamento, de maneira que ficasse rigorosamente centrado em relação ao eixo de carregamento e em seguida foi aplicada uma força de compressão sobre ele.

A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo-de-prova, foi equivalente a $0,25 \pm 0,05 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$.

A medida da resistência à compressão foi calculada pela expressão 10 (ABNT, 1996), em $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$, considerando a carga aplicada (F) e a área da seção do corpo-de-prova (A), e em seguida convertida para MPa.

$$RC (\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}) = \left[\frac{F}{A} \right] \quad (10)$$

Os ensaios de capacidade de absorção de água (CAA) e umidificação/secagem (U/S) foram realizados no Laboratório de Controle da Qualidade (LCQ) do Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco (CTCC)/SENAI-PB, utilizando-se os seguintes equipamentos: estufa de secagem e esterilização (modelo: 315 SE, marca: FANEM); balança analítica (modelo: BP 210S, marca: Sartorius, com precisão de 0,0001g) e placa aquecedora (modelo: Q-313A21, marca: Quimis).

O ensaio de capacidade de absorção de água (CAA) foi realizado conforme Norma ABNT NBR 9.778 (ABNT, 1987). Amostras íntegras de 30 g do corpo-de-prova foram colocadas em um becker e condicionadas na estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 horas, esfriadas em dessecador e pesadas, obtendo-se a massa do corpo-de-prova seco em estufa (M_s). Em seguida as amostras foram imersas em água deionizada à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 72 horas, sendo que, após os períodos de 24 e 48 horas as amostras foram retiradas da água, enxugadas com papel absorvente, pesadas e imersas na água. Cinco horas antes que se completasse o período de 72 horas de saturação em água, as amostras foram progressivamente levadas à ebulição na placa aquecedora.

Em seguida deixou-se a água esfriar até a temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e as amostras foram novamente retiradas da água, enxugadas e pesadas, obtendo-se a

massa da amostra saturada em água após imersão e fervura (M_{sat}). O resultado expresso em percentagem foi calculado pela expressão 11.

$$CAA (\%) = \left[\frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \right] \times 100 \quad (11)$$

O ensaio de umidificação/secagem foi realizado com base no procedimento recomendado pelo WTC (1991). Amostras íntegras de 35 gramas ($P_{amost\ nat}$) dos corpos-de-prova foram submetidas a seis (06) ciclos do seguinte procedimento: umidificação com água deionizada, na proporção de 2:1 em relação a massa da amostra natural; secagem em estufa a temperatura de 80 °C por 24 horas até total evaporação da água; esfriamento em dessecador e pesagem ($P_{amost\ ciclo\ i}$). Após cada ciclo foi calculada a perda de peso, pela expressão 12.

$$CAA (\%) = \left[\frac{M_{amost\ _{nat}} - M_{amost\ _{ciclo\ _{i}}}}{M_{amost\ _{nat}}} \right] \times 100 \quad (12)$$

4.4.2. Ensaio de Imobilização dos Contaminantes

Para a avaliação da imobilização dos contaminantes, foram empregados os ensaios de lixiviação e solubilização propostos respectivamente pelas normas ABNT NBR 10.005 (ABNT, 2004_b) e ABNT NBR 10.006 (ABNT, 2004_c). Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Nos ensaios de lixiviação e solubilização, foi utilizada uma balança semi-analítica (marca: Quimis, com precisão de 0,01g) para pesar amostras representativas de 100g do corpo-de-prova.

No ensaio de lixiviação, as amostras foram colocadas em frascos de vidro com tampas plásticas rosqueáveis, juntamente com 2000 mL de água destilada, ou seja numa relação líquido-sólido (L/S) igual à 20:1, mais solução lixiviante (ácido

acético glacial p.a. da marca VETEC e água destilada). Em seguida a solução foi submetida à agitação, em equipamento rotativo, com 30 rotações por minuto e tempo de contato com o meio lixiviante igual a 18 ± 2 horas.

A FIG. 8 mostra a vista frontal do aparelho rotativo de frasco utilizado no experimento.



Figura 8 – Vista Frontal do Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação

Quanto ao ensaio de solubilização, ele se caracteriza por usar amostra triturada, numa relação L/S igual a 4:1 e repouso por sete dias a temperatura ambiente. No ensaio, amostras de 100 g do corpo-de-prova foram colocadas em frascos plásticos de 1000 mL. Em seguida foi adicionado 400 mL de água destilada. Os metais foram quantificados após repouso por 7 dias, em temperatura de 25°C .

A análise da concentração de metais pesados no lixiviado e no solubilizado foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). A análise de cromo foi realizada no laboratório do Centro Tecnológico do Couro (CTC) – SENAI/RS enquanto que as análises de cádmio, cobre e zinco foram feitas no laboratório do Fundo de Fomento à Mineração (FUNMINERAL) - GO.

Observações importantes:

1 - A concentração do lixiviado e do solubilizado em mg.kg^{-1} , foram obtidas após a determinação do contaminante em mg.L^{-1} e a sua relação com: a massa da amostra e o volume da solução lixiviante usada no ensaio de lixiviação e solução solubilizante usada no ensaio de solubilização em kg.L^{-1} . A massa da amostra (m_{amostra}) é aquela do ensaio de lixiviação ou do ensaio de solubilização (0,1 kg).

2 - Exemplo: $[\text{mg.kg}^{-1}] = \text{mg.L}^{-1} \times \text{L.kg}^{-1}$.

4.4.3. Cálculo da eficiência de Retenção dos Contaminantes

A eficiência de retenção dos contaminantes foi determinada em função da massa e concentração do resíduo (lodo primário de ETE) e aglomerante, conforme a expressões 13 e 14.

$$\text{Eficiência de retenção (\%)} = \left[1 - \left(1 + \frac{\text{lodo}}{\text{Aglom}} \right) \times \frac{[y]\text{Tratado}}{[z]\text{Bruto}} \right] \times 100 \quad (13)$$

$$\text{Eficiência de retenção (\%)} = \left[\frac{[z]\text{Bruto} - [y]\text{Tratado}}{[z]\text{Bruto}} \right] \times 100 \quad (14)$$

O uso das expressões 13 e 14 tiveram o objetivo de avaliar e comparar se as massas dos agentes influenciavam na eficiência de retenção dos contaminantes (U.S EPA, 1986; BRITO, 2007). Onde:

Lodo: Massa do resíduo sólido (kg);

Aglom: Massa do aglomerante (kg);

[y]: Concentração do lixiviado/solubilizado tratado (mg.kg^{-1});

[z]: Concentração do lixiviado/solubilizado bruto (mg.kg^{-1}).

4.4.4. Aplicação do Protocolo de Avaliação

Os materiais foram avaliados utilizando-se o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S, que compreende 3 seções:

- i) Seção 1: Aspectos operacionais;
- ii) Seção 2: Critérios de avaliação (integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes) e,
- iii) Seção 3: Rotas de destinação.

A opção de usar este modelo de avaliação refere-se ao campo de aplicação do Protocolo que são os resíduos perigosos, excetuando os radioativos, infectantes e explosivos e também por avaliar os materiais em função da legislação brasileira para resíduos sólidos.

Os aglomerantes considerados são aqueles classificados como orgânicos e inorgânicos e o foco da avaliação são os aspectos operacionais, com objetivo de padronizar as condições laboratoriais e de preparação das amostras, os critérios que avaliam a integridade/durabilidade e a imobilização dos compostos perigosos e as rotas de destinação do material E/S.

O Protocolo, além de sugerir caminhos de destinação do material E/S em função da qualidade do tratamento, ele apresenta de forma clara e objetiva os procedimentos para condução e a avaliação da eficiência do tratamento e interpretação dos resultados.

A Figura 09 mostra o fluxograma de avaliação de materiais proposto por BRITO (2007) para avaliar a estabilização por solidificação de resíduos perigosos.

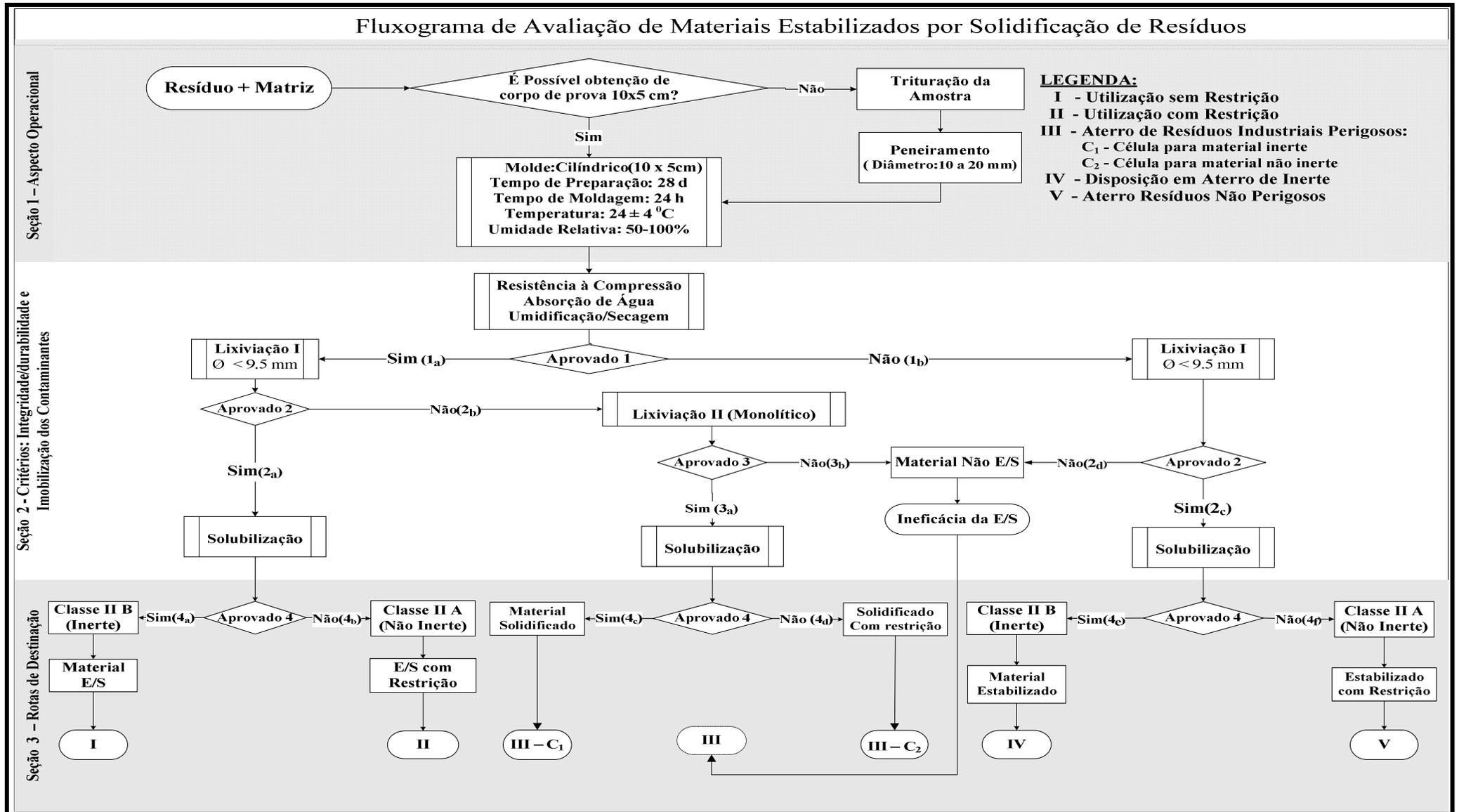


Figura 9. Fluxograma de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação

Fonte: Brito (2007)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões estão apresentados na seguinte ordem:

- Análise estatística dos dados e modelo obtido;
- Caracterização e avaliação dos materiais e aplicação do protocolo;
- Determinação da eficiência de retenção dos contaminantes;
- Otimização do tratamento de lodo primário;
- Rotas de destinação dos materiais.

5.1. Análise estatística dos dados e modelo obtido

Os resultados estão apresentados em relação aos ensaios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.

5.1.1. Ensaios de integridade/durabilidade

A TAB. 15 mostra os resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão (RC) realizada nos corpos-de-prova (CP), em que o melhor resultado foi para 28 dias de E/S e 5% de lodo.

Tabela 15 - Resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão

CP	Fator Tempo (t) Cód.	Fator Percentagem (p) Cód.	Nível do fator Tempo	Nível do fator Percentagem	Resistência à Compressão (MPa)
A	-1	-1	7	5	1,9824
B	+1	-1	28	5	3,3205
C	-1	+1	7	45	0,6900
D	+1	+1	28	45	0,1982
E ₁	0	0	14	25	1,2886
E ₂	0	0	14	25	1,2885
E ₃	0	0	14	25	1,2887

A TAB. 16 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de resistência à compressão, baseado nos resultados apresentados na TAB. 15.

Tabela 16 - Análise de Variância (ANOVA) para resistência à compressão

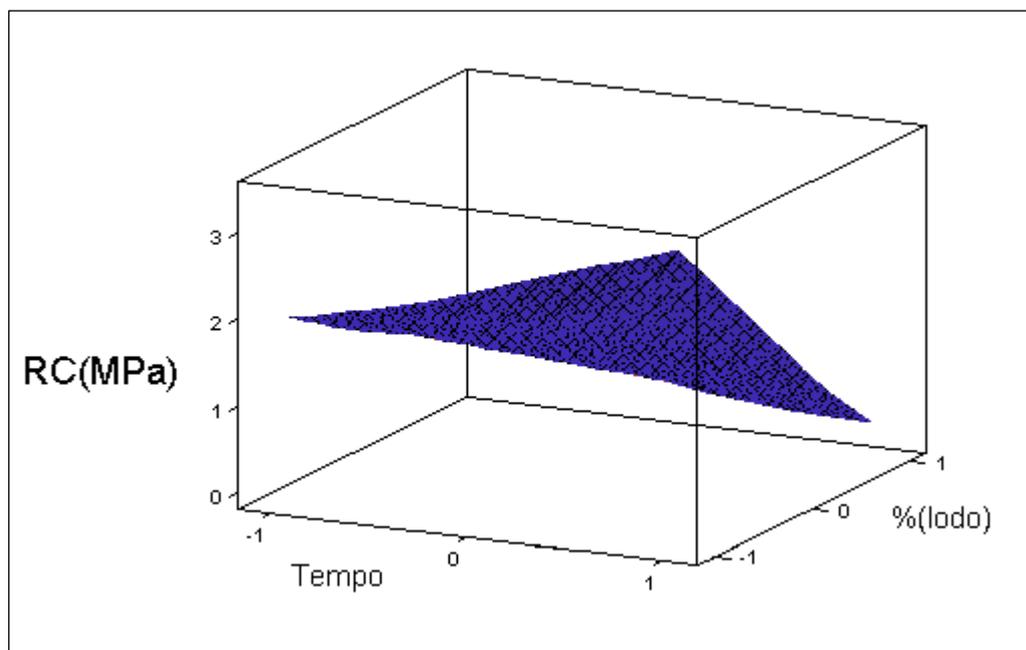
Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeito principal	2	5,04586	2,52073	0,000
Interação t x p	1	0,83387	0,83887	0,000
Curvatura	1	0,11451	0,11451	0,000
Erro Residual	2	0,00000	0,00000	
Puro Erro	2	0,00000	0,00000	
Total	6	5,99924		
$R^2 = 0,8410$		$R^2_{max} = 1$		

G.L: Graus de liberdade; t: Tempo; p: Percentagem; R^2 : Coeficiente de Determinação; R^2_{max} : percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB (2003).

Os dados apresentados na TAB. 16 mostram efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo e percentagem de lodo), interação e curvatura. A variação explicável para o modelo é igual a 84,10%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 100%, ou seja o modelo consegue explicar totalmente a variação.

O GRAF. 3 mostra a superfície de resposta para o ensaio de resistência à compressão (MPa), em função dos fatores tempo e percentagem de lodo.

**Gráfico 3 - Superfície de resposta para a resistência à compressão.**

Com relação à curvatura, o GRAF. 3 mostra que os pontos centrais não estarão no plano ou próximo dele, não passando através dos pontos fatoriais. Isto demonstra a existência de curvatura. Como a curvatura foi significativa, não há linearidade entre as variáveis e o modelo que descreveu satisfatoriamente os pontos apresentado no GRAF. 3 está apresentado na expressão 15, em que os coeficientes do modelo foram significativos ao nível de 5% de probabilidade.

$$\hat{RC} = 1,289 + 0,211Tempo - 1,103Perc - 0,458tempoxPerc + 0,258Tempo^2 \quad (15)$$

Na expressão 15, $tempo^2$ está relacionado à curvatura do modelo ($Ctpc^2$); o tempo ao período de E/S em dias e *perc* denota o percentual de lodo primário. Substituindo respectivamente tempo e *perc* pelos níveis codificados -1, -1 o valor da resistência à compressão será 1,98 MPa, valor similar ao apresentado na TAB. 15 para 7 dias e 5% de lodo. Pode-se concluir que o tempo influenciou positivamente, enquanto que o % de lodo influencia negativamente na resistência à compressão.

O GRAF. 4 mostra que o modelo apresentado descreveu adequadamente os resultados experimentais para a resistência à compressão, significando que a diferença entre o valor da resistência à compressão e o valor previsto teve uma distribuição aleatória com distribuição normal. Este gráfico mostra ainda que não houve concentração de resíduos negativos ou positivos em uma determinada região. Portanto, não existe evidência da falta de ajuste e o modelo apresentado pode ser aceito como adequado.

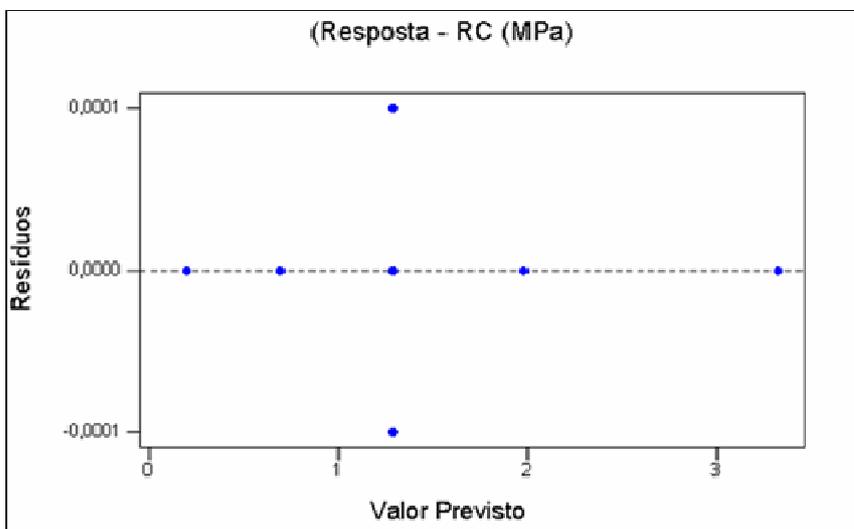


Gráfico 4 - Valores previstos versus resíduos para a resistência à compressão

A TAB. 17 mostra os resultados obtidos para o ensaio de capacidade de absorção de água (CAA), em que a maior percentagem de absorção de água ocorreu para 7 dias de E/S e 45% de lodo, ou seja, maior percentual de lodo e menor tempo de E/S ocasiona maior absorção de água.

Tabela 17 - Resultados obtidos para a capacidade de absorção de água

CP	Fator Tempo (t) Cód.	Fator Percentagem (p) Cód.	Nível do fator Tempo	Nível do fator Percentagem	Capacidade de Absorção de Água (%)
A	-1	-1	7	5	20,7059
B	+1	-1	28	5	21,3021
C	-1	+1	7	45	29,3045
D	+1	+1	28	45	20,7800
E ₁	0	0	14	25	24,6526
E ₂	0	0	14	25	24,6525
E ₃	0	0	14	25	24,6527

A TAB. 18 mostra a ANOVA para os resultados do ensaio de capacidade de absorção de água, baseado nos resultados apresentados na TAB. 17. A ANOVA indicou evidências de efeito principal (tempo e percentagem), interação e curvatura. O tempo e a percentagem influenciaram no resultado da capacidade de absorção de água.

Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para capacidade de absorção de água

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeito principal	2	32,0024	16,0012	0,000
Interação t x p	1	20,7480	20,7480	0,000
Curvatura	1	4,5407	4,5407	0,000
Erro Residual	2	0,0002	0,0001	
Puro Erro	2	0,0002	0,0001	
Total	6	57,2914		
$R^2 = 0,5586$		$R^2_{max} = 0,9999$		

G.L: Graus de liberdade; t: Tempo; p: Percentagem; R^2 : Coeficiente de Determinação; R^2_{max} :percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB (2003).

A TAB. 18 mostra que o modelo consegue explicar a variação em 55,86%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 99,99. Pode-se concluir que, cerca de 55,86 % da variabilidade na capacidade de absorção de água foi explicada quando os fatores tempo e percentagem foram usados.

O GRAF 5 mostra a superfície de resposta para o ensaio relacionado à capacidade de absorção de água (%), em função dos fatores tempo e percentagem de lodo.

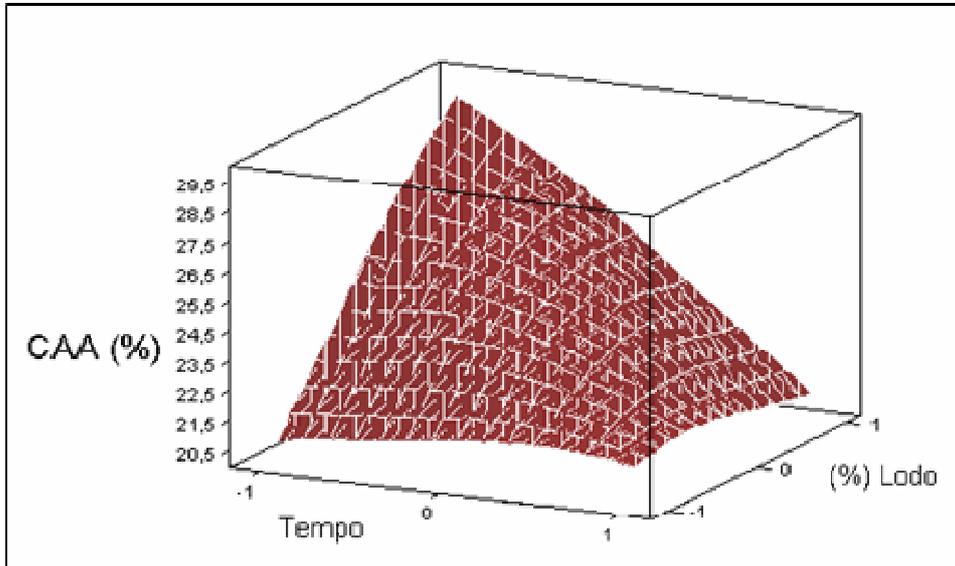


Gráfico 5 – Superfície de resposta para a capacidade de absorção de água

O GRAF. 5 mostra que os melhores resultados estão na parte inferior, pois menor capacidade de absorção significa melhor material obtido. Da mesma forma que ocorreu com a resistência à compressão, os pontos centrais não passam próximos dos pontos fatoriais (plano), mostrando que há curvatura acentuada ($p < 0,05$). Se há curvatura, a superfície de resposta quadrática é adequada para o modelo. Como a curvatura foi significativa, não há linearidade entre as variáveis e o modelo que descreveu satisfatoriamente os pontos apresentado no GRAF. 5 está apresentado na expressão 16.

$$\hat{CAA} = 24,65 - 1,982Tempo + 2,018Perc - 2,278Tempo \times Perc - 1,627A^2 \quad (16)$$

Na expressão 16, $tempo^2$ está relacionado à curvatura do modelo (C_{tpc}^2); o tempo ao período de E/S em dias e *perc* denota o percentual de lodo primário.

No GRAF. 6 observa-se que os pontos experimentais estão próximos de 0 (zero) e que não revelam qualquer comportamento anormal.

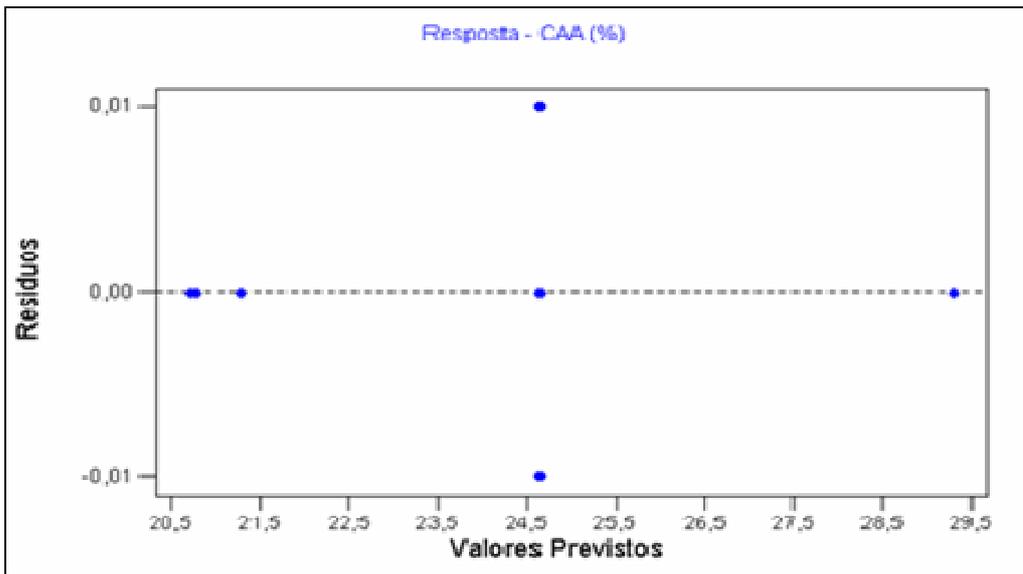


Gráfico 6 - Valores previstos versus resíduos para capacidade de absorção de água

A TAB. 19 mostra os resultados obtidos para o ensaio de umidificação e secagem (U/S), em que o melhor resultado foi para 28 dias de E/S e 5% de lodo.

Tabela 19 - Resultados obtidos para a Umidificação e Secagem

CP	Fator Tempo (t) Cód.	Fator percentagem (p) Cód.	Nível do fator Tempo	Nível do fator Percentagem	Umidificação e Secagem (%)
A	-1	-1	7	5	7,8779
B	+1	-1	28	5	2,5962
C	-1	+1	7	45	19,9426
D	+1	+1	28	45	4,0400
E ₁	0	0	14	25	7,3450
E ₂	0	0	14	25	7,3449
E ₃	0	0	14	25	7,3451

Os resultados apresentados na TAB. 19 indicam que uma quantidade elevada de lodo, 45%, e poucos dias ocasionam maior percentagem de umidificação e secagem no material E/S.

A TAB. 20 mostra a ANOVA para os resultados do ensaio de umidificação e secagem, baseado nos resultados apresentados na TAB. 19.

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para umidificação e secagem (%)

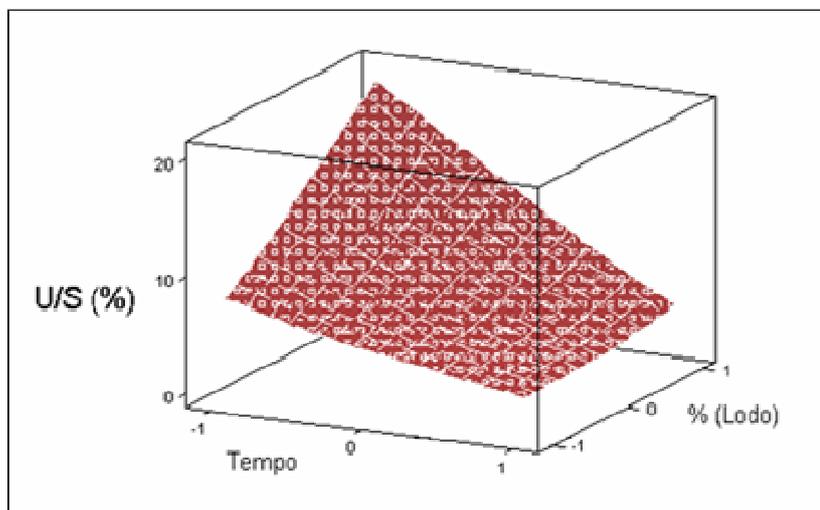
Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeito principal	2	157,711	78,8553	0,000
Interação t x p	1	28,196	28,1961	0,000
Curvatura	1	2,787	2,7868	0,000
Erro Residual	2	0,000	0,0001	
Puro Erro	2	0,000	0,0001	
Total	6	188,694		
$R^2 = 0,8358$		$R^2_{max} = 1$		

G.L:Graus de liberdade; t: Tempo; p: Percentagem; R^2 : Coeficiente de Determinação, R^2_{max} :percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB (2003).

Na TAB. 20 constatou-se que ocorreu efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo e percentagem de lodo), interação e curvatura. A variação explicável para o modelo é igual a 83,58%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 100%.

O GRAF. 7 mostra a superfície de resposta para o ensaio de umidificação e secagem (%), em função dos fatores tempo e percentagem de lodo.

**Gráfico 7 - Superfície de resposta para a umidificação e secagem**

Da mesma forma que ocorreu com a resistência à compressão e capacidade de absorção de água, o GRAF. 7, também, mostra que os pontos centrais não estão no plano ou próximo dele, ou seja, não passa através dos pontos fatoriais, demonstrando a existência de curvatura. Como a curvatura foi significativa, não há linearidade entre as variáveis e o modelo que descreveu satisfatoriamente os pontos

apresentado no GRAF. 7 está apresentado na expressão 17, significativos ao nível de 5% de probabilidade.

$$\hat{U/S} = 7,340 - 5,295Tempo + 3,375Perc - 2,655Tempo \times Perc + 1,275A^2 \quad (17)$$

Vale destacar que na expressão 17, o tempo² está relacionado à curvatura do modelo (Ctpc²); o tempo ao período de E/S em dias e *perc* denota o percentual de lodo primário.

O GRAF. 8 apresenta os valores previstos contra os resíduos, indicando que não existe qualquer diagnóstico de comportamento anormal.

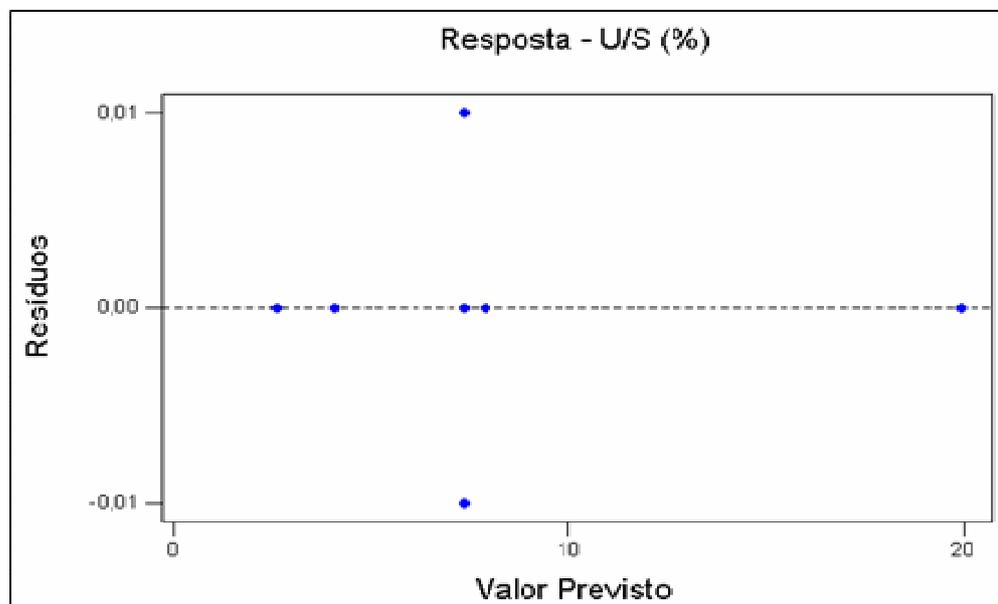


Gráfico 8 - Valores previstos *versus* resíduos para a Umidificação e Secagem

O GRAF. 8 mostra também que não há concentração de resíduos negativos ou positivos em determinadas regiões do gráfico, Portanto, o modelo obtido (expressão 17) descreve de forma adequada os resultados.

5.1.2. Ensaios de imobilização dos contaminantes

Os resultados estão apresentados para lixiviação e solubilização, para os metais pesados: cromo, cádmio, cobre e zinco.

A TAB. 21 mostra os resultados obtidos para o ensaio de lixiviação realizado nos corpos-de-prova (CP), em que o melhor resultado foi para 7 e 28 dias de E/S e 5 % de lodo.

Tabela 21 – Resultados obtidos para o ensaio de lixiviação - Cromo

CP	Fator Tempo (t) Cód.	Fator Percentagem (p) Cód.	Nível do fator Tempo	Nível do fator Percentagem	Lixiviação – cromo ($mg.kg^{-1}$)
A	-1	-1	7	5	558,28
B	+1	-1	28	5	568,84
C	-1	+1	7	45	3319,96
D	+1	+1	28	45	3951,40
E ₁	0	0	14	25	1579,82
E ₂	0	0	14	25	1589,82
E ₃	0	0	14	25	1597,81

A TAB. 22 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de lixiviação do metal pesado cromo, em que houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo e percentagem de lodo), interação e curvatura, pois, o valor de P foram todos menores que 0,05.

Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de lixiviação - Cromo

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeito principal	2	9540962	4770481	0,000
Interação t x p	1	96373	96373	0,001
Curvatura	1	446708	446708	0,000
Erro Residual	2	162	81	
Puro Erro	2	162	81	
Total	6	1008426		
$R^2 = 0,9461$		$R^2_{max} = 1,0$		

G.L: Graus de liberdade; t: Tempo; p: Percentagem; R^2 : Coeficiente de Determinação, R^2_{max} :percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB (2003).

Na TAB. 22 o coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 94,61% e a variação máxima explicável dos dados foi igual a 100%.

A TAB. 23 mostra os resultados obtidos para o ensaio de lixiviação do cádmio em que o melhor resultado foi para 28 dias de E/S e 5 % de lodo. Quanto maior for o tempo de E/S e menor percentual de lodo, menor concentração será obtida na lixiviação do cádmio.

Tabela 23 - Resultados obtidos para o ensaio de lixiviação - Cádmio

CP	Fator Tempo (t) Cód.	Fator Percentagem (p) Cód.	Nível do fator Tempo	Nível do fator Percentagem	Lixiviação – cádmio (mg.kg ⁻¹)
A	-1	-1	7	5	693,86
B	+1	-1	28	5	423,14
C	-1	+1	7	45	7938,90
D	+1	+1	28	45	4043,29
E ₁	0	0	14	25	2339,73
E ₂	0	0	14	25	2359,73
E ₃	0	0	14	25	2360,03

A TAB. 24 mostra o resultado da ANOVA para o ensaio de lixiviação do cádmio. Os resultados mostram efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo e percentagem de lodo), interação e curvatura, pois, o valor P foram todos menores que 0,05. A variação explicável para o modelo foi igual a 87,71% e a variação máxima explicável do modelo foi igual a 100%.

Tabela 24 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de lixiviação - Cádmio

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeito principal	2	33860181	16930091	0,000
Interação t x p	1	3286770	3286770	0,000
Curvatura	1	1457700	1457700	0,000
Erro Residual	2	279	139	
Puro Erro	2	279	139	
Total	6	38604930		
R ² =0,8711		R ² max =1,0		

G.L:Graus de liberdade; t: Tempo; p: Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; R²max:percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB (2003).

Na TAB. 25 o melhor resultado foi para 28 dias de E/S e 5% de lodo para a lixiviação do metal pesado cobre. Por outro lado a TAB. 26 apresenta os resultados para o ensaio de lixiviação do metal pesado cobre em relação a ANOVA.

Tabela 25 - Resultados obtidos para o ensaio de lixiviação - Cobre

CP	Fator Tempo (t) Cód.	Fator Percentagem (p) Cód.	Nível do fator Tempo	Nível do fator Percentagem	Lixiviação – cobre (mg.kg ⁻¹)
A	-1	-1	7	5	136,18
B	+1	-1	28	5	112,77
C	-1	+1	7	45	141,00
D	+1	+1	28	45	82,09
E ₁	0	0	14	25	219,97
E ₂	0	0	14	25	225,97
E ₃	0	0	14	25	229,97

Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de lixiviação - Cobre

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeito principal	2	1861,3	930,7	0,026
Interação t x p	1	315,1	315,1	0,076
Curvatura	1	19734,6	19734,6	0,001
Erro Residual	2	50,7	25,3	
Puro Erro	2	50,7	25,3	
Total	6	21961,7		
R ² = 0,084		R ² max = 0,9976		

G.L:Graus de liberdade; t: Tempo; p: Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; R²max:percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB (2003).

Na TAB. 26 houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo e percentagem de lodo) e curvatura, pois, os valores de P foram todos menores que 0,05. Por outro lado, a interação entre o tempo e percentagem não foi significativa, pois, o valor de P foi maior que 0,05 (0,076>0,05).

Como a interação não foi significativa, o fator tempo associado ao fator percentagem não influenciaram nos resultados da lixiviação do cobre. Na TAB. 26 o coeficiente de determinação foi igual a 8,4 % e a variação máxima explicável do modelo igual a 99,76%. Como a interação não foi significativa o coeficiente de determinação foi baixo. Por outro lado, em relação à curvatura o coeficiente de determinação foi igual a 89,86%.

Na TAB. 27 os resultados obtidos para a lixiviação do zinco apresentou o melhor resultado para 28 dias de E/S e 5% de lodo.

Tabela 27 - Resultados obtidos para o ensaio de lixiviação - Zinco

CP	Fator Tempo (t) Cód.	Fator Porcentagem (p) Cód.	Nível do fator Tempo	Nível do fator Porcentagem	Lixiviação – Zinco (mg.kg ⁻¹)
A	-1	-1	7	5	30,11
B	+1	-1	28	5	20,96
C	-1	+1	7	45	74,00
D	+1	+1	28	45	89,14
E ₁	0	0	14	25	43,99
E ₂	0	0	14	25	44,59
E ₃	0	0	14	25	44,79

Já a TAB. 28 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de lixiviação do metal pesado zinco.

Tabela 28 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de lixiviação - Zinco

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeito principal	2	3148,89	1574,45	0,000
Interação t x p	1	147,50	147,50	0,001
Curvatura	1	141,83	141,83	0,001
Erro Residual	2	0,35	0,17	
Puro Erro	2	0,35	0,17	
Total	6	3438,57		
R ² = 0,9157		R ² max = 1,0		

G.L:Graus de liberdade; t: Tempo; p: Porcentagem; R²: Coeficiente de Determinação; R²max:percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB (2003).

Na TAB. 28 houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo e porcentagem de lodo), interação e curvatura, pois, os valores de P foram todos menores que 0,05. A variação máxima explicável para o modelo foi igual a 100,00%.

O GRAF. 9(a), 9(b) 9(c) e 9(d) mostram respectivamente as superfícies de respostas para a lixiviação dos metais pesados cromo, cádmio, cobre e zinco (mg.kg⁻¹) em função dos fatores tempo e porcentagem de lodo.

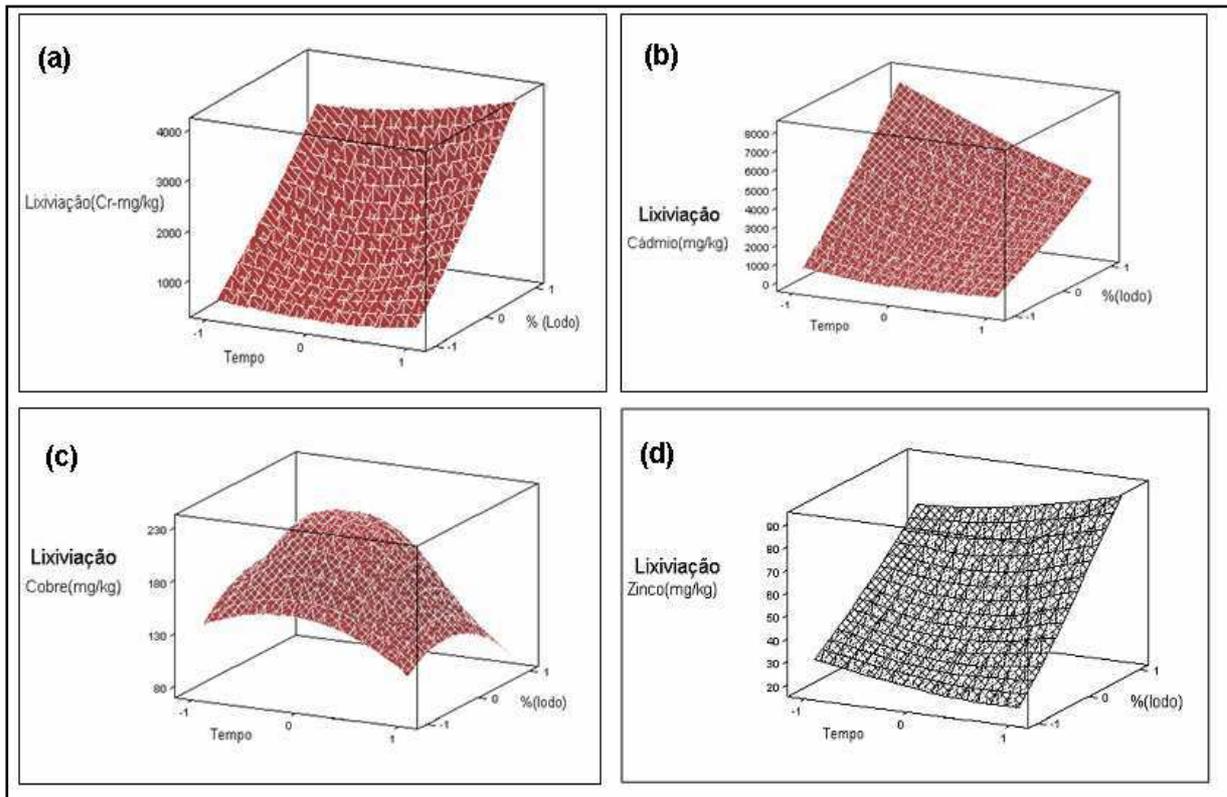


Gráfico 9 - Superfície de resposta para a lixiviação dos metais cromo, cádmio, cobre e zinco.

Nos GRAF. 9(a), 9(b) 9(c) e 9(d) todos os pontos centrais não estão no plano ou próximo dele, ou seja, não passam através dos pontos fatoriais, demonstrando a existência de curvatura. Com exceção do metal pesado cobre, todos os coeficientes do modelo referentes à lixiviação do cromo, cádmio e zinco foram significativos ao nível de 5% de probabilidade. Como a curvatura foi significativa, não há linearidade entre as variáveis e os modelos que descreveram satisfatoriamente os pontos apresentado no GRAF. 9 estão apresentado na expressão 18, 19, 20, e 21. O teste de curvatura é válido para planejamentos fatoriais 2^k com pontos centrais e testa a linearidade do modelo.

$$\hat{Lix}(Cr) = 1589,1 + 160,5Tempo + 1536,1Perc + 155,2Tempo \times Perc + 510,5Tempo^2 \quad (18)$$

$$\hat{Lix}(Cd) = 2353 - 1042Tempo + 2717Perc - 906Tempo \times Perc + 922Tempo^2 \quad (19)$$

$$\hat{Lix}(Cu) = 225,3 - 20,58Tempo - 107,3Tempo^2 \quad (20)$$

$$\hat{Lix}(Zn) = 44,457 + 1,497Tempo + 28,018Perc + 6,073Tempo \times Perc + 9,096Tempo^2 \quad (21)$$

Nas expressões acima, $tempo^2$ está relacionado à curvatura do modelo ($Ctpc^2$); o tempo ao período de E/S em dias e $perc$ denota o percentual de lodo primário.

Na expressão 20 os coeficientes do modelo para lixiviação (cobre) foram significativos, apenas para o fator tempo e para a curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Ou seja, o fator percentagem e interação não foram significativos. Deste modo o fator percentagem e a interação não estão no modelo.

Os GRAF. 10(a), 10(b), 10(c) e 10(d) mostram que os modelos apresentados, descreveram adequadamente os resultados experimentais. Isto significa que a diferença entre os valores observados para os metais e os valores previstos tiveram uma distribuição aleatória com distribuição normal. Os gráficos mostram ainda que não ocorreram concentração de resíduos negativos ou positivos em uma determinada região. Portanto, não existe evidência da falta de ajuste e os modelos apresentados nas expressões 18,19, 20 e 21 podem ser aceitos como adequados.

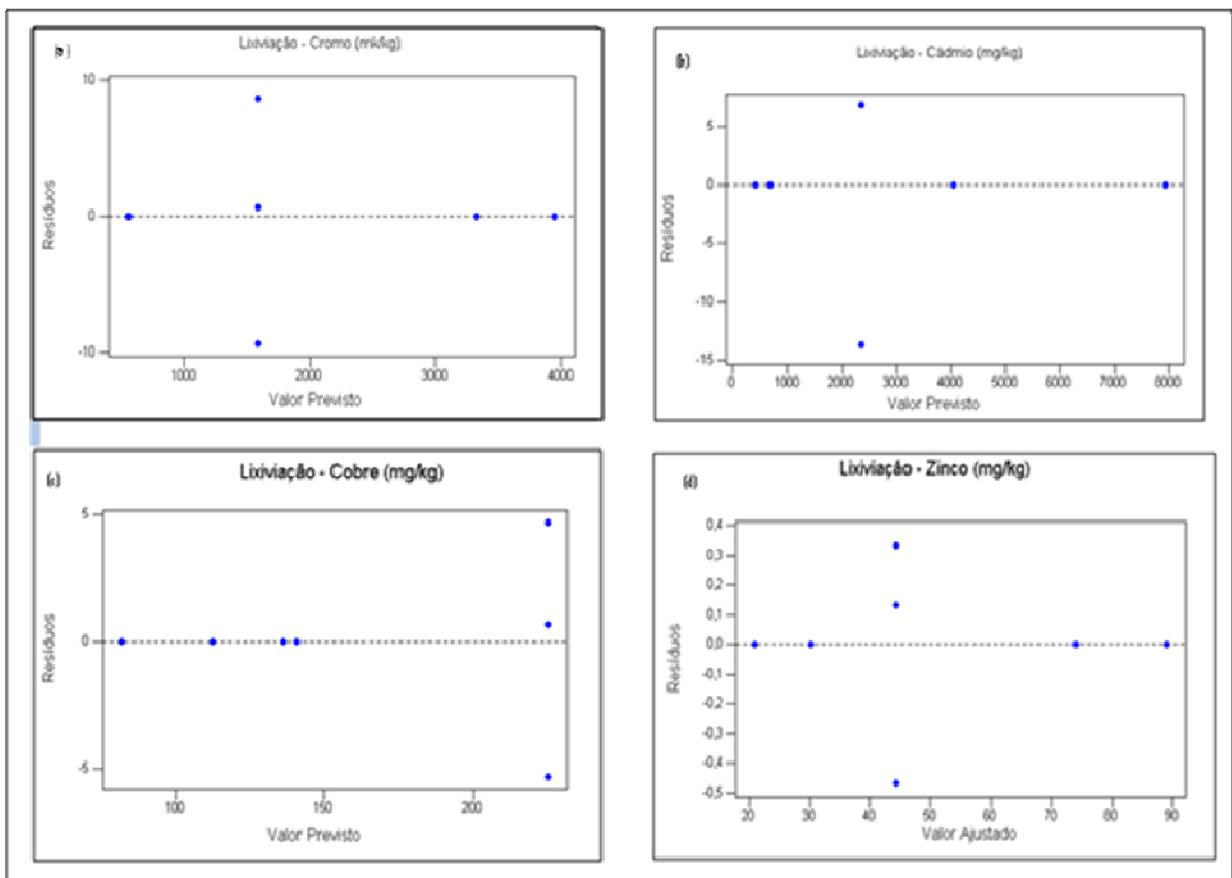


Gráfico 10 - Valores previstos *versus* resíduos para a lixiviação: cromo, cádmio, cobre e zinco.

Na TAB. 29 estão apresentados os resultados para a solubilização dos metais pesados cromo, cádmio e cobre. Para o contaminante zinco a análise de

espectrometria de absorção atômica mostrou que os valores ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho de absorção atômica que era de 0,01 mg.L⁻¹.

Tabela 29 - Resultados obtidos para o ensaio de solubilização

CP	Fator tempo (t) Cód.	Fator % (p) Cód.	Fator: Tempo	Fator: %	Solubilização (mg.kg ⁻¹)		
					Cromo	Cádmio	Cobre
A	-1	-1	7	5	2,72	4,00	8,56
B	+1	-1	28	5	5,27	1,04	4,24
C	-1	+1	7	45	25,20	0,68	35,06
D	+1	+1	28	45	17,58	1,76	4,91
E ₁	0	0	14	25	24,97	4,71	31,96
E ₂	0	0	14	25	25,97	4,79	32,04
E ₃	0	0	14	25	26,89	4,83	32,16

Na TAB. 30 estão apresentadas a ANOVA para os resultados do ensaio de solubilização dos metais pesados cromo, cádmio e cobre.

Tabela 30 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de solubilização: cromo, cádmio e cobre

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
CROMO				
Efeito principal	2	309,012	154,506	0,006
Interação t x p	1	25,857	25,857	0,034
Curvatura	1	301,001	301,002	0,003
Erro Residual	2	1,84	0,922	-
Puro Erro	2	1,84	0,922	-
Total	6	637,716	-	-
R ² = 0,4845		R ² max = 0,9971		
CÁDMIO				
Efeito principal	2	2,573	1,2868	0,003
Interação t x p	1	4,080	4,0804	0,001
Curvatura	1	14,483	14,4835	0,000
Erro Residual	2	0,0075	0,0037	-
Puro Erro	2	0,0075	0,0037	-
Total	6	21,1450	-	-
R ² = 0,1200		R ² max = 0,9996		
COBRE				
Efeito principal	2	481,29	240,645	0,000
Interação t x p	1	166,67	166,668	0,000
Curvatura	1	609,99	609,986	0,000
Erro Residual	2	0,02	0,010	-
Puro Erro	2	0,02	0,010	-
Total	6	1257,96	-	-
R ² = 0,3826		R ² max = 0,9999		

G.L:Graus de liberdade; t: Tempo; p: Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; R²max:percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB (2003).

Na TAB. 30 os dados mostram que houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo e percentagem de lodo), interação

e curvatura, pois, os valores de P foram todos menores que 0,05. Os resultados mostraram que as percentagens máxima de variação explicável foram respectivamente 0,9971; 0,9996 e 0,9999 para o cromo, cádmio e cobre. Os dados mostraram que os efeitos principais (tempo e percentual de lodo), interação e a curvatura foram significativos, ou seja, influenciaram na solubilização. Para a solubilização a maior variação ocorreu em relação à curvatura, para o cádmio e para o cobre.

Os GRAF. 11(a), 11(b) e 11(c) mostram as superfícies de respostas para a solubilização do cromo, cádmio e cobre (mg.kg^{-1}) em função dos fatores tempo e percentagem de lodo.

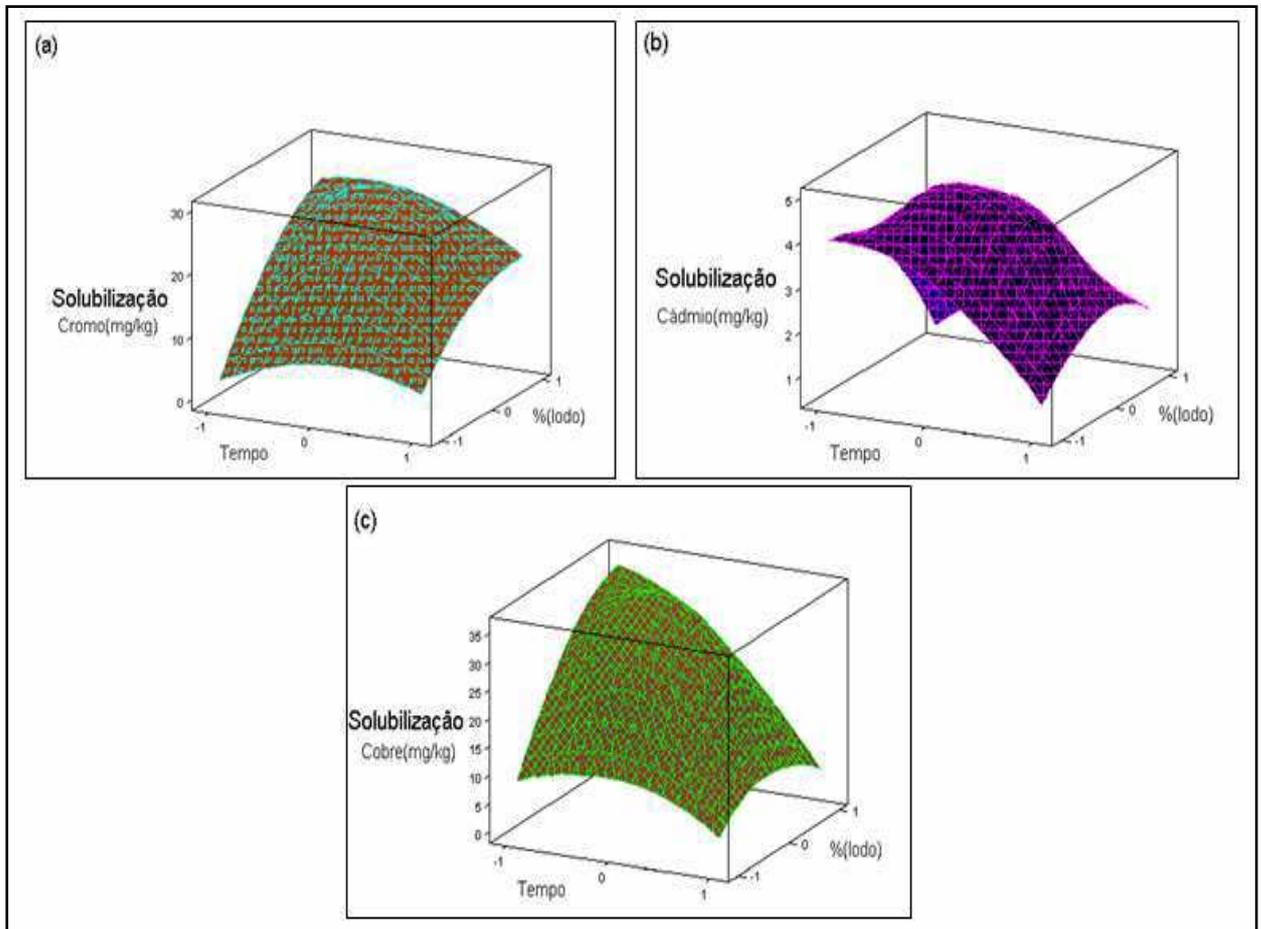


Gráfico 11 - Superfície de resposta para o ensaio de solubilização: cromo, cádmio e cobre.

Os modelos que descreveram satisfatoriamente os dados para solubilização estão apresentados nas expressões 22, 23 e 24, em que os coeficientes do modelo para a solubilização foram quase todos significativos, ou seja, com exceção do percentual de lodo para o metal pesado cromo que não entra no modelo por apresentar valor de P maior (>) que 0,119. Como a curvatura foi significativa, não há linearidade entre as variáveis e os modelos que descreveram satisfatoriamente os pontos apresentado no GRAF.11 estão apresentado na expressão 22, 23 e 24.

$$\hat{Solub}(Cr) = 25,94 + 8,70tempo - 2,543TempoxPerc - 13,251Tempo^2 \quad (22)$$

$$\hat{Solub}(Cd) = 4,777 - 0,47Tempo - 0,65Per + 1,01TmboxPerc - 2,907Tempo^2 \quad (23)$$

$$\hat{Solub}(Cu) = 32,50 - 8,615Tempo + 6,790Perc - 6,455TempoxPerc - 18,863Tempo^2 \quad (24)$$

Nas expressões 22, 23 e 24 o tempo² está relacionado à curvatura do modelo (Ct_{pc}²); o tempo ao período de E/S em dias e *perc* denota o percentual de lodo primário.

Observa-se no GRAF. 12 que os modelos apresentados (expressões 22, 23 e 24) descreveram adequadamente os resultados experimentais para os metais, indicando que a diferença entre os valores experimentais dos metais cromo, cádmio e cobre e o valor previsto teve uma distribuição aleatória com distribuição normal. Constata-se novamente que não ocorreu concentração de resíduos negativos ou positivos em uma determinada região do GRAF. 12(a), (b) e 12(c).

Pode-se concluir que não existe evidência da falta de ajuste e os modelos apresentados nas expressões 22, 23 e 24 podem ser aceitos como adequados.

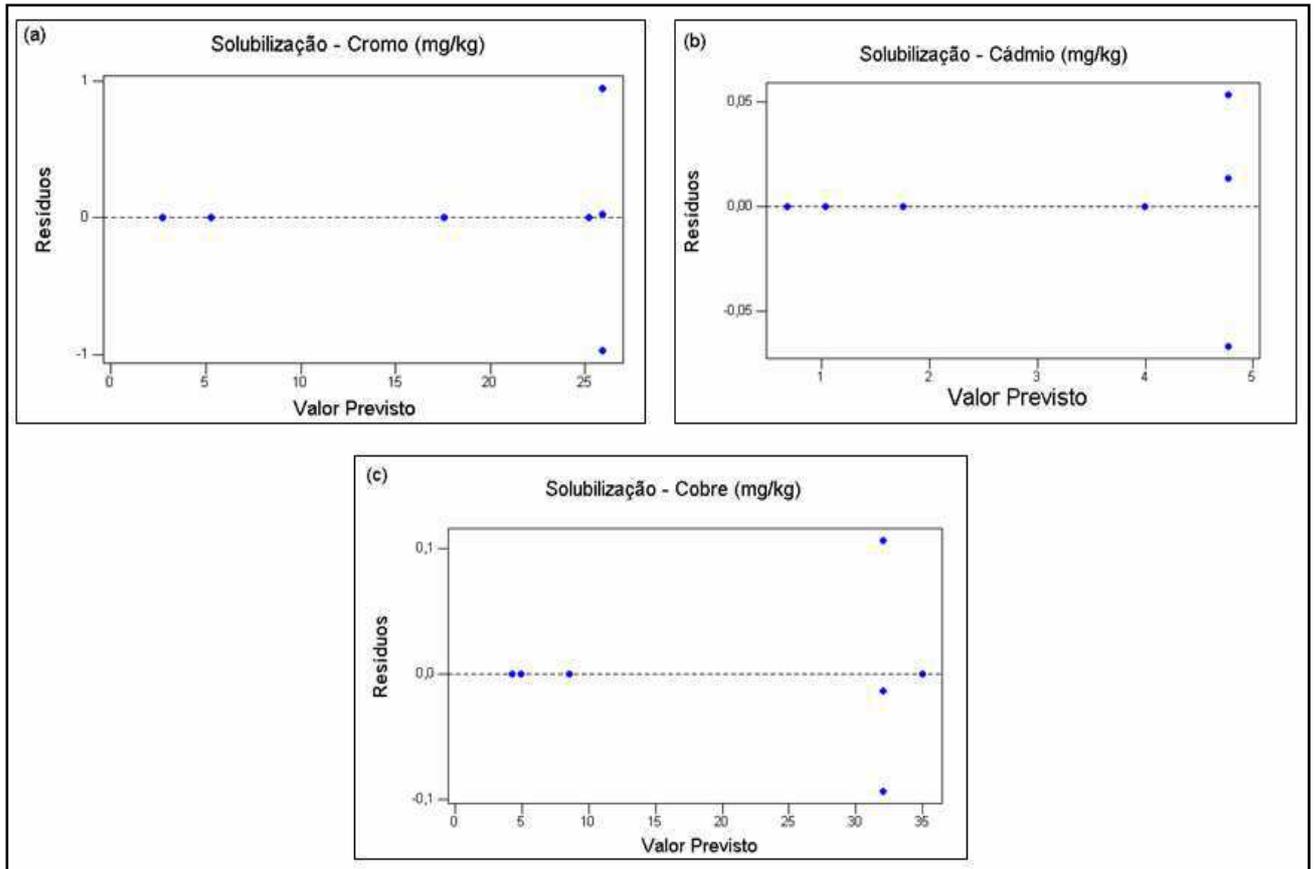


Gráfico 12 - Valores previstos *versus* resíduos para a solubilização: cromo, cádmio e cobre.

5.2. Caracterização e avaliação dos materiais e aplicação do Protocolo

Nesta seção estão apresentadas as características dos materiais usados na pesquisa e a avaliação dos materiais estabilizados por solidificação.

5.2.1. Caracterização dos Materiais

Na TAB. 31 estão apresentadas as características dos materiais usados na pesquisa, ou seja, as principais características do lodo primário e da argamassa à base de cimento Portland simples.

Tabela 31 – Características dos materiais usados na pesquisa

Parâmetro	Lodo primário de ETE	Aglomerante (argamassa/CPC)
Umidade (%)	18,63	1,00
Sólidos Totais (%)	81,37	99,00
Sólidos Totais Voláteis (%)	21,69	3,00
Sólidos Totais Fixos (%)	78,31	97,00
Carbono Total	12,05	1,7
Cromo (mg.kg ⁻¹)-Lixiviação	4.461,63	-
Cádmio (mg.kg ⁻¹)-Lixiviação	9.419,00	-
Cobre (mg.kg ⁻¹)-Lixiviação	259,77	-
Zinco (mg.kg ⁻¹)-Lixiviação	100,14	-
CaO (% mínimo) ¹	-	61,17
S ₂ O ₃ (% mínimo) ¹	-	82,0
Al ₂ O ₃ (% mínimo) ¹	-	3,86
Fe ₂ O ₃ (% mínimo) ¹	-	1,53
MgO (% mínimo) ¹	-	0,618

¹: Dados fornecidos pela empresa fabricante da argamassa usada.

Os dados da caracterização do lodo primário utilizado neste trabalho ficaram próximos do encontrado por MUNIZ (1999) em relação à umidade, sólidos totais, sólidos totais voláteis e fixos que foram respectivamente, 21,00%; 79,00%; 39,70% e 60,3%. O teor de cromo encontrado foi 4.461,63 mg.kg⁻¹, valor inferior ao de MUNIZ (1999) que foi igual a 38.277,00 mg.kg⁻¹. A justificativa para o valor elevado foi devido ao fato que a autora realizou a dissolução do lodo com ácidos perclórico e sulfúrico (100°C), enquanto, que no presente trabalho foi usado o ácido acético glacial na temperatura ambiente para extrair o cromo do lodo(ensaio de lixiviação).

5.2.2. Avaliação e Aplicação do Protocolo

Os materiais obtidos foram avaliados utilizando o Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação, que apresenta três seções (BRITO, 2007):

- Seção 1: Aspecto operacional que padroniza as condições laboratoriais e de preparação das amostras;
- Seção 2: Critérios que avalia a integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes;
- Seção 3: Rotas de destinação dos materiais estabilizados por solidificação que propõe a forma de utilização, armazenagem e disposição.

Com relação aos aspectos operacionais (Seção 1 do Protocolo) estabelecidos pelo Protocolo, conforme TAB. 14 (ver item 4.3.2), o tempo de preparação dos corpos-de-prova, de 28 dias, foi considerado, porém foram estudados ainda os tempos 07 e 14 dias, com objetivo de encontrar a melhor relação entre os fatores tempo e percentagem de lodo em três níveis.

O molde utilizado apresentava as especificações requeridas, ou seja, formato cilíndrico, com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Os corpos-de-prova foram retirados do interior dos moldes após 24 horas do contato da água com a mistura de argamassa e lodo. Durante a preparação dos corpos-de-prova a umidade relativa média registrada foi de 76,6% e a temperatura ambiente, manteve-se na faixa de 24 a 26°C, atendendo às condições ambientais determinadas no Protocolo.

A TAB. 32 mostra os limites máximos permissíveis (LMP), estabelecidos no Protocolo, para avaliar o critério de integridade/durabilidade dos materiais (Seção 2 do Protocolo).

Tabela 32 - Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis (LMP)

Critério de Avaliação (Limitante)	Material E/S	Material E/S com Restrição	Material Solidificado	Material Estabilizado	Estabilizado com Restrição
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Resistência à compressão:	≥ 1 MPa	≥ 1 MPa	$\geq 0,8$ MPa	< 1 MPa	< 1 MPa
Capacidade de Absorção de água	≤ 40 %	≤ 40 %	> 40 %	> 40 %	> 40 %
Umidificação/secagem (06 ciclos)	$\leq 15\%$	$\leq 15\%$	$\leq 15\%$	$\leq 15\%$	$\leq 15\%$

FONTE: BRITO (2007).

Para uma amostra ser aprovada neste critério, deverá ser aprovado nos três ensaios: resistência à compressão (RC), capacidade de absorção de água (CAA) e umidificação/secagem (U/S). Vale salientar que, quanto maior for o resultado para resistência à compressão e menores forem a capacidade de absorção de água e umidificação e secagem, melhor será a avaliação do material E/S.

Os limites máximos permissíveis (LMP), referenciados no Protocolo, para avaliar o critério de imobilização dos contaminantes presentes nas amostras (Seção 2 do Protocolo), estão apresentados na TAB. 33. Tal como no critério de integridade/durabilidade, para uma amostra ser aprovada neste critério, deverá ser aprovada nos dois ensaios: lixiviação e solubilização, porém o material sendo aprovado no ensaio de lixiviação não será considerado perigoso.

Conforme o protocolo de avaliação, os valores em mg.kg^{-1} da TAB. 33, visam facilitar o entendimento da relação mg do contaminante para cada kg do resíduo (lodo primário).

Diferente do que a Norma ABNT NBR 10.004 recomenda, o Protocolo converte os valores em mg.L^{-1} para os ensaios de lixiviação e solubilização para mg.kg^{-1} , em função da relação S/L (sólido/líquido) dos respectivos ensaios, ou seja, 20:1 para a lixiviação e 4:1 para a solubilização (BRITO, 2007).

Os corpos-de-prova (CP) foram avaliados comparando-se os resultados obtidos nos ensaios realizados, com os valores apresentados nas TAB. 32 e 33.

Tabela 33 - Limites máximos permissíveis (LMP) para lixiviação e solubilização de alguns contaminantes.

Parâmetro (Contaminante)	Lixiviação (mg.kg⁻¹)	Solubilização (mg.kg⁻¹)
Arsênio	20,0	0,04
Alumínio	4,0	0,8
Bário	1400,0	2,8
Cádmio	10,0	0,03
Chumbo	20,0	0,02
Cobre	40,0	8,0
Cromo Total	100,0	0,2
Ferro	6,0	1,2
Fluoreto	3000,0	6,0
Manganês	2,0	0,4
Mercúrio	2,0	0,004
Níquel	0,4	0,08
Nitrato	200,0	40,0
Nitrito	20,0	4,0
Prata	25,0	0,20
Selênio	20,0	0,04
Zinco	100,0	20,0
Aldrin + Dieldrin	0,06	1,2 x 10 ⁻⁴
Clordano	0,40	0,8 x 10 ⁻³
DDT	4,0	0,8 x 10 ⁻²
2,4 – D	60,0	0,06
Endrin	1,20	2,4 x 10 ⁻³
Heptacloro	0,06	1,2 x 10 ⁻⁴
Lindano	4,0	0,8 x 10 ⁻³
Metoxicloro	40,0	0,08
Pentaclorofenol	18,0	-
Toxafeno	10,0	0,03
2,4,5 – T	4,0	1,2 x 10 ⁻³
2,4,5 – TP	20,0	0,12
Benzeno	10,0	-
O-M-P Cresol Total	4000,0	-
2,4 Dinitrotolueno	2,6	-
Hexaclorobenzeno	2,0	4,0 x 10 ⁻³
Triclorietileno	140,0	-

FONTE: BRITO (2007).

A TAB. 34 mostra o resultado da avaliação dos tratamentos A,B,C,D e E.

Tabela 34 - Avaliação dos corpos-de-prova

CORPO-DE-PROVA A (7 dias, 5% de lodo)									
ENSAIO	Parâmetro				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
RC (MPa)	≥ 1				1,9824				Aprovado
CAA (%)	≤ 40				20,7059				Aprovado
U/S (%)	≤ 15				7,8779				Aprovado
ENSAIO	LMP				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	
Lixiviação I (mg.kg ⁻¹)	10,0	40,0	100,0	100,0	693,86	136,18	558,28	30,11	Acima do Recomendado
Solubilização (mg.kg ⁻¹)	0,03	8,0	0,2	20,0	4,00	8,56	2,72	< 0,1	Acima do Recomendado
CORPO-DE-PROVA B (28 dias, 5% de lodo)									
ENSAIO	Parâmetro				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
RC (MPa)	≥ 1				3,3205				Aprovado
AA (%)	≤ 40				21,3021				Aprovado
U/S (%)	≤ 15				2,5962				Aprovado
ENSAIO	LMP				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	
Lixiviação I (mg.kg ⁻¹)	10,0	40,0	100,0	100,0	423,14	112,77	568,84	20,96	Acima do Recomendado
Solubilização (mg.kg ⁻¹)	0,03	8,0	0,2	20,0	1,04	4,24	5,27	< 0,1	Acima do Recomendado
CORPO-DE-PROVA C (7 dias, 45% de lodo)									
ENSAIO	Parâmetro				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
RC (MPa)	≥ 1				0,6938				Reprovado
CAA (%)	≤ 40				29,3045				Aprovado
U/S (%)	≤ 15				19,9426				Reprovado
ENSAIO	LMP				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	
Lixiviação I (mg.kg ⁻¹)	10,0	40,0	100,0	100,0	7.939,90	141,00	3.319,96	74,00	Acima do Recomendado
Solubilização (mg.kg ⁻¹)	0,03	8,0	0,2	20,0	0,68	35,06	25,20	< 0,1	Acima do Recomendado
CORPO-DE-PROVA D (28 dias, 45% de lodo)									
ENSAIO	Parâmetro				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
RC (MPa)	≥ 1				0,1982				Reprovado
CAA (%)	≤ 40				20,7800				Aprovado
U/S (%)	≤ 15				4,0400				Aprovado
ENSAIO	LMP				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	
Lixiviação I (mg.kg ⁻¹)	10,0	40,0	100,0	100,0	4.043,29	82,09	3.951,40	89,14	Acima do Recomendado
Solubilização (mg.kg ⁻¹)	0,03	8,0	0,2	20,0	1,76	4,91	17,58	< 0,1	Acima do Recomendado
CORPO-DE-PROVA E (14 dias, 25% de lodo)									
ENSAIO	Parâmetro				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
RC (MPa)	≥ 1				1,2886				Aprovado
CAA (%)	≤ 40				24,6526				Aprovado
U/S (%)	≤ 15				7,3450				Aprovado
ENSAIO	LMP				Resultado obtido				AVALIAÇÃO
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	
Lixiviação I (mg.kg ⁻¹)	10,0	40,0	100,0	100,0	2.359,73	225,97	1.589,82	44,59	Acima do Recomendado
Solubilização (mg.kg ⁻¹)	0,03	8,0	0,2	20,0	4,79	32,04	25,97	< 0,1	Acima do Recomendado

Critério de Avaliação: Integridade/Durabilidade:

Corpos-de-prova: A, B e E

A TAB. 34 mostra que o corpo-de-prova A (7 dias e 5% de lodo), B (28 dias e 5% de lodo) e E (14 dias e 25% de lodo) foram aprovados nos ensaios de resistência à compressão, capacidade de absorção de água e umidificação/secagem, portanto, apresentam integridade e durabilidade.

O valor obtido para resistência à compressão ficou 98,24% superior ao parâmetro mínimo adotado no corpo-de-prova A, 232% no corpo-de-prova B e 28,86% no corpo-de-prova E. O resultado obtido para capacidade de absorção de água ficou em torno de 50% abaixo do LMP no corpo-de-prova A, 46,74% no corpo-de-prova B e 38,37% no corpo-de-prova E. Enquanto que o valor obtido para umidificação/secagem ficou quase 50% abaixo do LMP no corpo-de-prova A, 82,69% no corpo-de-prova B e 51,03% no corpo-de-prova E.

O valor obtido para resistência à compressão no corpo-de-prova B (28 dias e 5% de lodo) igual a 3,3205 MPa foi menor que o valor obtido por PINTO (2005) igual a 24,8 MPa, com o mesmo tempo de cura e com 10% de lodo. Com relação ao corpo-de-prova E (14 dias e 25% de lodo), a resistência à compressão foi de 1,2886 MPa, inferior ao resultado obtido por PINTO (2005) igual a 21,5 MPa, com tempo de cura de 28 dias e com 20% de lodo. Vale salientar que a referida autora trabalhou com cimento Portland simples, enquanto que neste trabalho foi utilizada argamassa de cimento (composição de cimento + areia).

Corpos-de-prova: C e D

Os dados da TAB. 34 mostram que os corpos-de-prova C (7 dias e 45% de lodo) e D (28 dias e 45% de lodo), foram reprovados no ensaio de resistência à compressão e aprovados no ensaio de capacidade de absorção de água. O corpo-de-prova C foi reprovado no ensaio de umidificação/secagem, enquanto que o corpo-de-prova D foi aprovado neste ensaio. Portanto, os corpos-de-prova C e D não foram aprovados no critério de integridade/durabilidade.

O valor obtido para resistência à compressão ficou 30,62% abaixo do parâmetro mínimo adotado no corpo-de-prova C e 80,18% no corpo-de-prova D. O resultado obtido para capacidade de absorção de água ficou 26,74% abaixo do LMP no corpo-de-prova C e 48,05% no corpo-de-prova D. Enquanto que o valor obtido para umidificação/secagem ficou 32,95% acima do LMP no corpo-de-prova C e 73,07% abaixo do LMP no corpo-de-prova D.

O resultado obtido para resistência à compressão no corpo-de-prova C (7 dias e 45% de lodo) igual a 0,6938 MPa foi inferior ao obtido por MARAGNO et al (1996) igual a 6,91 MPa, com o mesmo tempo de cura e com 50% de lodo.

Critério de Avaliação: Imobilização dos Contaminantes

Corpos-de-prova: A, B e E

Os corpos-de-prova A, B e E, apresentaram concentrações de cádmio, cobre e cromo acima do LMP para lixiviação e solubilização, com exceção do zinco que manteve-se abaixo do LMP para os dois ensaios, sendo então reprovados no critério de imobilização dos contaminantes.

Para a lixiviação, a concentração de cromo obtida no corpo-de-prova B, igual a 568,84 mg.kg⁻¹ foi superior ao valor obtido por PINTO (2005) igual a 1,45 mg.L⁻¹ (29,00 mg.kg⁻¹), para 28 dias e 10% de lodo. Vale salientar que o percentual de lodo usado por Pinto (2005) foi o dobro do usado neste trabalho. Com relação ao corpo-de-prova E, a concentração de cromo igual a 1.589,82 mg.kg⁻¹ foi superior ao valor encontrado por PINTO (2005), igual a 1,17 mg.L⁻¹ (23,4 mg.kg⁻¹), para 28 dias e 20% de lodo.

Corpos-de-prova: C e D

Com relação às concentrações de metais pesados presentes, os corpos-de-prova C e D tiveram o mesmo comportamento visto nos corpos-de-prova A, B e E, ou seja, apresentaram concentrações de cádmio, cobre e cromo acima do LMP para lixiviação e solubilização. A concentração de zinco manteve-se abaixo do LMP para os dois ensaios, portanto, foram também reprovados no critério de imobilização dos contaminantes.

Na lixiviação, as concentrações de metais pesados obtidas no corpo-de-prova C, iguais a 141,00 mg.kg⁻¹ para o cobre, 3.319,96 mg.kg⁻¹ para o cromo e 74,00 mg.kg⁻¹ para o zinco foram superiores aos valores obtidos por MARAGNO et al (1996) iguais a 0,02 mg.L⁻¹ (0,4 mg.kg⁻¹) para o cobre, 0,09 mg.L⁻¹ (1,8 mg.kg⁻¹) para o cromo e 0,06 mg.L⁻¹ (1,2 mg.kg⁻¹) para o zinco, para 7 dias e 50% de lodo.

5.3. Determinação da eficiência de retenção dos contaminantes

Na TAB. 35 está apresentada a eficiência de retenção dos metais pesados cromo, cádmio, cobre e zinco para lixiviação, calculada a partir das expressões 13 e 14 (ver Capítulo 4, item 4.3.3). Ressalta-se que a expressão 13 considera as massas do lodo e do aglomerante, enquanto que a expressão 14 não considera estas massas.

Tabela 35 - Eficiência de retenção de metais pesados para lixiviação

CROMO						
CP	Massa de aglomerante (g)	Massa de lodo (g)	Conc. do lixiviado tratado [y] (mg.kg ⁻¹)	Conc. do lixiviado bruto [z] (mg.kg ⁻¹)	Eficiência de retenção expressão 13 (%)	Eficiência de retenção expressão 14 (%)
A	304,01	16,00	558,28	4.461,63	86,83	87,49
B	285,00	15,02	568,84	4.461,63	86,58	87,25
C	165,01	135,01	3.319,96	4.461,63	-35,29 *	25,59
D	165,00	135,02	3.951,40	4.461,63	-61,04 *	11,44
E	225,00	75,01	1.589,82	4.461,63	52,49	64,37
CÁDMIO						
CP	Massa de aglomerante (g)	Massa de lodo (g)	Conc. do lixiviado tratado [y] (mg.kg ⁻¹)	Conc. do lixiviado bruto [z] (mg.kg ⁻¹)	Eficiência de retenção expressão 13 (%)	Eficiência de retenção expressão 14 (%)
A	304,01	16,00	693,86	9.419,00	92,24	92,63
B	285,00	15,02	423,14	9.419,00	95,27	95,51
C	165,01	135,01	7.939,90	9.419,00	-53,27 *	15,70
D	165,00	135,02	4.043,29	9.419,00	21,94	57,07
E	225,00	75,01	2.359,73	9.419,00	66,60	74,95
COBRE						
CP	Massa de aglomerante (g)	Massa de lodo (g)	Conc. do lixiviado tratado [y] (mg.kg ⁻¹)	Conc. do lixiviado bruto [z] (mg.kg ⁻¹)	Eficiência de retenção expressão 13 (%)	Eficiência de retenção expressão 14 (%)
A	304,01	16,00	136,18	259,77	44,82	47,58
B	285,00	15,02	112,77	259,77	54,30	56,59
C	165,01	135,01	141,00	259,77	1,31	45,72
D	165,00	135,02	82,09	259,77	42,54	68,40
E	225,00	75,01	225,97	259,77	-16,00 *	13,01
ZINCO						
CP	Massa de aglomerante (g)	Massa de lodo (g)	Conc. do lixiviado tratado [y] - (mg.kg ⁻¹)	Conc. do lixiviado bruto [z] - (mg.kg ⁻¹)	Eficiência de retenção expressão 1 (%)	Eficiência de retenção expressão 14 (%)
A	304,01	16,00	30,11	100,14	68,35	69,93
B	285,00	15,02	20,96	100,14	77,97	79,07
C	165,01	135,01	74,00	100,14	-34,36 *	26,10
D	165,00	135,02	89,14	100,14	-61,86 *	10,98
E	225,00	75,01	44,59	100,14	40,63	55,47

(*) Valores negativos indicam que não há eficiência. O teor de contaminante no lixiviado tratado foi muito alto. A massa do lodo e do aglomerante influencia no resultado da retenção.

A concentração de metais pesados no lixiviado do lodo bruto foi bastante elevada, ou seja, o resíduo apresentou alto teor de contaminantes: $4.461,63 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cromo; $9.419,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cádmio; $259,77 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cobre e $100,14 \text{ mg.kg}^{-1}$ de zinco. Os valores corroboram com a norma de classificação de resíduos que considera lodo primário de curtume como Classe I – Perigoso.

Analisando a eficiência de retenção calculada a partir da expressão 13, a concentração no lixiviado dos corpos-de-prova A (7 dias e 5% de lodo) e B (28 dias e 5% de lodo), apresentou redução para todos os metais analisados (cromo, cádmio, cobre e zinco).

O corpo-de-prova C (7 dias e 45% de lodo) teve uma pequena redução apenas para o cobre. O corpo-de-prova D (28 dias e 45% de lodo) apresentou redução para o cádmio e cobre. O corpo-de-prova E (14 dias e 25% de lodo) teve redução para o cromo, cádmio e zinco.

A eficiência de retenção dos contaminantes calculada utilizando-se a expressão 13 é sempre menor, quando comparada com a eficiência calculada utilizando-se a expressão 14. Isto mostra a influência das massas do lodo e do aglomerante no processo de estabilização por solidificação. Os valores negativos indicam que não há eficiência no tratamento.

As melhores eficiências são para os fatores: 28 dias de preparação e 5% de lodo primário, para o cromo, cádmio, cobre e zinco. Enquanto que os piores resultados são para sete dias e 45% de lodo.

A TAB. 36 apresenta a eficiência de retenção dos metais pesados cromo, cádmio e cobre para solubilização. O zinco apresentou-se com teor abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 36 - Eficiência de retenção de metais pesados para solubilização

CROMO						
CP	Massa de aglomerante (g)	Massa de lodo (g)	Conc. do solubilizado tratado [y] (mg.kg ⁻¹)	Conc. do solubilizado bruto [z] (mg.kg ⁻¹)	Eficiência de retenção expressão 13 (%)	Eficiência de retenção expressão 14 (%)
A	304,01	16,00	2,72	33,52	91,46	91,89
B	285,00	15,02	5,27	33,52	83,45	84,28
C	165,01	135,01	25,20	33,52	-36,69 *	24,82
D	165,00	135,02	17,58	33,52	4,64	47,55
E	225,00	75,01	25,97	33,52	-3,30 *	22,52
CÁDMIO						
CP	Massa de aglomerante (g)	Massa de lodo (g)	Conc. do solubilizado tratado [y] (mg.kg ⁻¹)	Conc. do solubilizado bruto [z] (mg.kg ⁻¹)	Eficiência de retenção expressão 13 (%)	Eficiência de retenção expressão 14 (%)
A	304,01	16,00	4,00	43,94	90,42	90,90
B	285,00	15,02	1,04	43,94	97,51	97,63
C	165,01	135,01	0,68	43,94	97,19	98,45
D	165,00	135,02	1,76	43,94	92,72	95,99
E	225,00	75,01	4,79	43,94	85,46	89,10
COBRE						
CP	Massa de aglomerante (g)	Massa de lodo (g)	Conc. do solubilizado tratado [y] (mg.kg ⁻¹)	Conc. do solubilizado bruto [z] (mg.kg ⁻¹)	Eficiência de retenção expressão 13 (%)	Eficiência de retenção expressão 14 (%)
A	304,01	16,00	8,56	36,87	75,56	76,78
B	285,00	15,02	4,24	36,87	87,89	88,50
C	165,01	135,01	35,06	36,87	-72,89 *	4,91
D	165,00	135,02	4,91	36,87	75,78	86,68
E	225,00	75,01	32,04	36,87	-15,87 *	13,10

(*) Valores negativos indicam que não há eficiência. O teor de contaminante no solubilizado tratado foi muito alto. A massa do lodo e do aglomerante influencia no resultado da retenção.

Com relação à concentração de metais pesados no solubilizado, os corpos-de-prova A (7 dias e 5% de lodo), B (28 dias e 5% de lodo) e D (28 dias e 45% de lodo) tiveram redução para todos os metais analisados (cromo, cádmio, cobre e zinco). Os corpos-de-prova C (7 dias e 45% de lodo) e E (14 dias e 25% de lodo) tiveram redução apenas para o cádmio.

5.4 - Otimização do tratamento de lodo primário

A partir dos dados obtidos do planejamento experimental fatorial 2^2 com 3 pontos centrais, foi possível ampliar o fator percentual de lodo para o nível de 2,5% e manter o nível de 28 dias para o fator tempo.

A otimização tomou por base os melhores resultados obtidos, ou seja, do nível do fator tempo de cura (28 dias) e do fator percentual de lodo (5% de lodo). A escolha foi devido ao fato que o material resultante da E/S para os níveis de 5, 25 e 45% de lodo primário apresentou características contaminantes.

A TAB. 37 apresenta os dados obtidos para a integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes para o corpo-de-prova com 28 dias e 2,5% de lodo (tratamento F).

Tabela 37 - Valores médios para o processo otimizado - Tratamento F (28 dias, 2,5% de lodo)

INTEGRIDADE/DURABILIDADE				
Ensaio	Resultado obtido			
Resistência à compressão (MPa)	4,18			
Capacidade de absorção de água (%)	17,85			
Umidificação/Secagem (%)	2,20			
IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES				
Ensaio	Cromo	Cádmio	Cobre	Zinco
Lixiviação I (mg.kg^{-1})	96,0	6,0	20,78	13,27
Solubilização (mg.kg^{-1})	1,23	2,7	2,20	ND
EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO – Expressão 13 *				
Ensaio	Cromo	Cádmio	Cobre	Zinco
Lixiviação I	97,79%	99,93%	91,80%	86,42%
Solubilização	97,20%	93,70%	93,88%	-

Legenda: ND: não detectado (valor abaixo do limite de detecção do método)

*: A retenção considera as massas do lodo e aglomerante além das concentrações.

Comparando-se os resultados obtidos nos ensaios realizados no corpo-de-prova F na TAB. 37 (28 dias e 2,5% de lodo), com os valores apresentados nas TAB. 32 e 33 (ver Capítulo 5, item 5.2.2) observou-se que a integridade/durabilidade melhorou consideravelmente, sendo o corpo-de-prova F aprovado em todos os ensaios deste critério.

O valor obtido para resistência à compressão ficou 318,00% maior que o LMP, a capacidade de absorção de água ficou 55,3% abaixo do LMP e a umidificação/secagem ficou 85,33% abaixo do LMP. Vale a pena lembrar que, quanto maior for a resistência à compressão e menores forem a capacidade de absorção de água e umidificação/secagem, melhor será a avaliação do material E/S.

O material apresentou concentrações de cromo, cádmio, cobre e zinco inferiores aos limites máximos permissíveis (LMP) para lixiviação, porém, foi para o ensaio de solubilização apresentou concentrações de cromo e cádmio superiores aos LMP.

Na TAB. 37 (apresentada anteriormente) os valores para retenção dos metais pesados foram todos satisfatórios. A lixiviação e a solubilização apresentaram excelentes eficiências de retenção dos contaminantes em relação aos metais cromo, cádmio, cobre e zinco, ou seja, ficaram na faixa entre 91,80 a 99,93%.

5.5. Rotas de Destinação dos Materiais

As rotas de destinação estão apresentadas nos itens 5.5.1 a 5.5.3.

5.5.1. Corpos-de-prova A, B e E

Com base nos resultados dos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, o Protocolo propõe várias rotas de destinação e/ou disposição dos materiais. A FIG. 10 mostra as seqüências de avaliação dos corpos-de-prova A, B, e E.

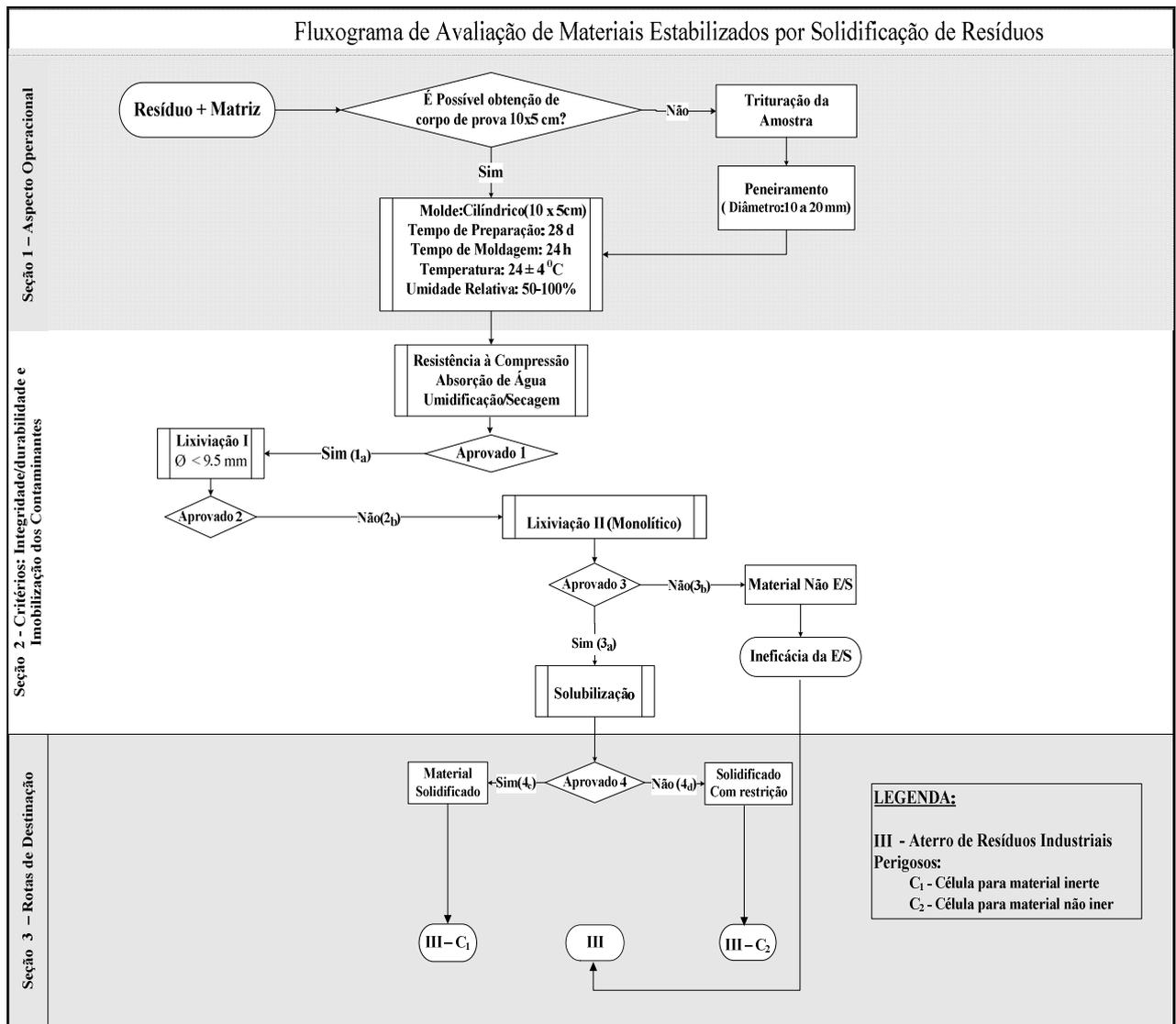


Figura 10- Seqüência de avaliação para os corpos-de-prova A, B e E.

Os corpos-de-prova A (7 dias e 5% de lodo), B (28 dias e 5% de lodo) e E (14 dias e 25% de lodo) seguem a rota de destinação III – C₂: foram aprovados no critério de integridade/durabilidade, portanto apresentam resistência mecânica e a variações do seu estado físico.

Quanto ao critério de imobilização dos contaminantes, eles foram reprovados no ensaio de lixiviação I. De acordo com o Protocolo de Avaliação, quando isto acontece existem duas opções para o material:

- 1) ser avaliado por meio do ensaio de lixiviação II, que é realizado com o material monolítico (sem haver trituração), ou
- 2) seguir normalmente o curso da avaliação, ou seja, realizar o ensaio de solubilização.

Neste trabalho, a segunda opção foi realizada e os corpos-de-prova foram reprovados no ensaio de solubilização. De acordo com o protocolo, os corpos-de-prova A, B, e E, são avaliados como material solidificado com restrição e devem ser dispostos em aterros de resíduos industriais perigosos, em células especiais para disposição de materiais não inertes ou nos locais de resíduos perigosos (Rota III – C₂). Nesta rota de avaliação o material foi classificado como solidificado com restrição.

5.5.2. Corpos-de-prova C e D

Os corpos-de-prova C (7 dias e 45% de lodo) e D (28 dias e 45% de lodo) seguem a rota de destinação III: não foram aprovados no critério de integridade/durabilidade e no critério de imobilização dos contaminantes, eles foram reprovados no ensaio de lixiviação I.

De acordo com o protocolo, os corpos-de-prova C e D são considerados materiais não estabilizados por solidificação, devendo ser dispostos em aterro de resíduos industriais perigosos (III).

A FIG. 11 mostra as seqüências de avaliação dos corpos-de-prova C e D conforme protocolo de avaliação.

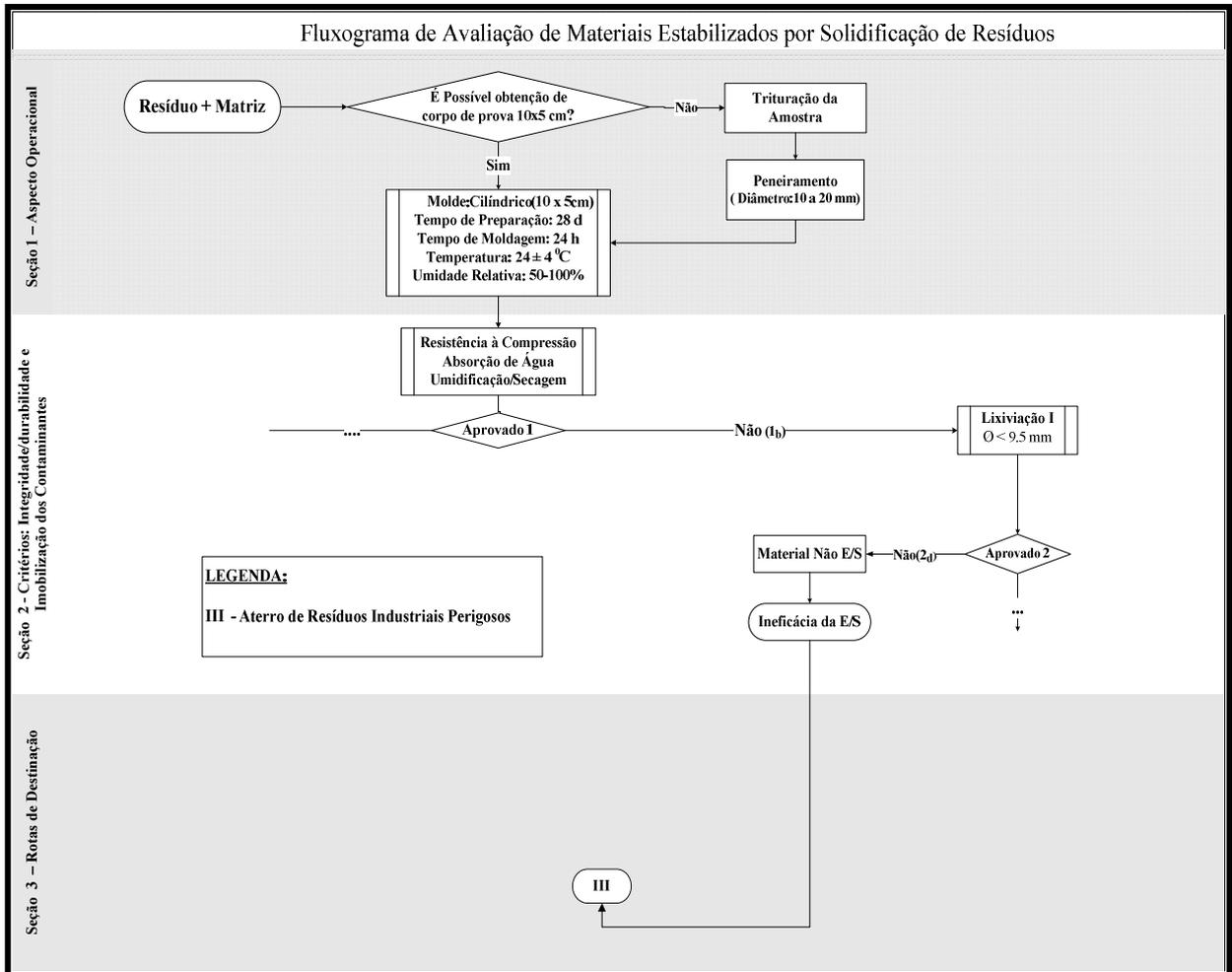


Figura 11 - Seqüência de avaliação para os corpos-de-prova C e D

5.5.3. Corpo-de-prova F

O corpo-de-prova F segue a rota de destinação II: foi aprovado no critério de integridade/durabilidade e aprovado no ensaio de lixiviação I, porém, apresentou valores superiores ao recomendado para solubilização, portanto é classificado como um material Classe II A (não inerte) e considerado um material E/S com restrição.

O termo estabilizado refere-se à emissão de contaminantes abaixo do limite máximo estabelecido para o ensaio de lixiviação, enquanto que o solidificado refere-se à aprovação em todos os ensaios de integridade/durabilidade. A restrição se deve

ao ensaio de solubilização da amostra F que ficou acima do limite máximo permitido.

Logo, por apresentar resistência à compressão igual a 4,18 MPa, o material pode ser utilizado como material termoplástico (betume) e como material de base em pavimentação, dependendo apenas de estudos específicos (BRITO, 2007).

Com a realização do tratamento do lodo primário, foi possível converter o resíduo perigoso Classe I para Classe II A. Esta nova classificação pode contribuir para diminuição dos custos de disposição na indústria. De acordo com a Companhia de Alagoas Industrial (CINAL), para cada m³ (volume) de Resíduos Classe I gerado paga-se R\$188,48 (Cento e oitenta e oito reais e quarenta e oito centavos) para dispô-lo nas células de disposição. Para os Resíduos Classe II B e II A, paga-se R\$ 98,45 (noventa e oito reais e quarenta e cinco centavos) e R\$ 107,70 (cento e sete reais e setenta centavos), respectivamente (CINAL, 2008). A FIG.12 mostra a avaliação do corpo-de-prova F.

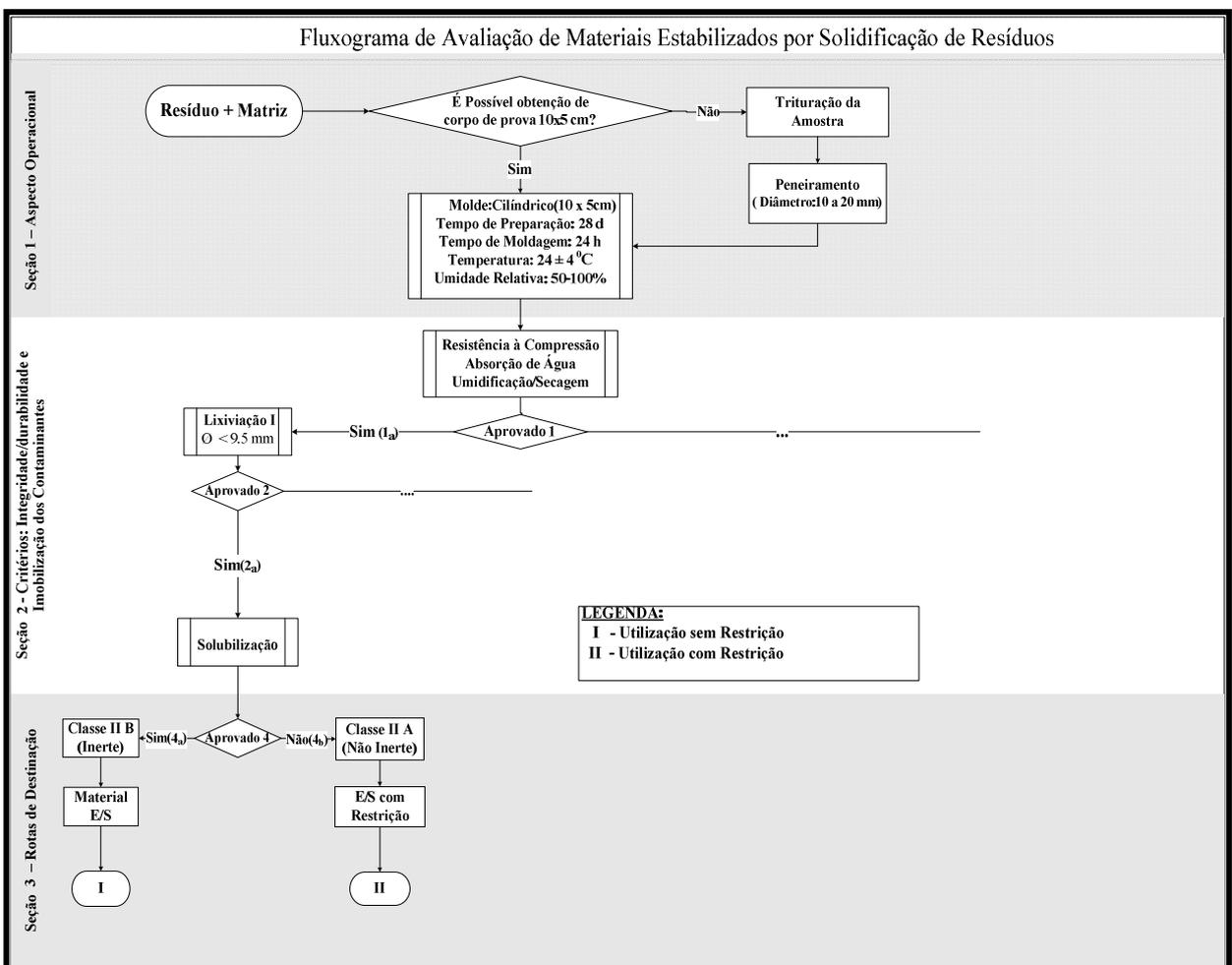


Figura 12 - Seqüência de avaliação para o corpo-de-prova F

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base na análise dos resultados deste trabalho, pode-se concluir que:

1 – O protocolo de avaliação mostrou-se adequado para avaliar a estabilização por solidificação de lodo primário, indicando a rota de destinação do material resultante.

2 - A integridade/durabilidade do material depende de forma significativa do percentual de lodo usado nas composições (quanto menor o percentual de lodo maior a integridade/durabilidade do material).

3 – Os corpos-de-prova A (7 dias e 5% de lodo), B (28 dias e 5% de lodo) e E (14 dias e 25% de lodo) foram avaliados como materiais solidificados com restrição, devido à sua não aprovação nos ensaios de lixiviação e solubilização, e com relação aos corpos-de-prova C (7 dias e 45% de lodo) e D (28 dias e 45% de lodo) ocorreu ineficácia do processo de tratamento, devido aos materiais não terem sido aprovados nos dois critérios de avaliação.

4 – A ampliação do nível do fator percentagem de lodo para 2,5% proporcionou um melhor resultado para resistência à compressão, capacidade de absorção de água e umidificação e secagem. Quando foi incorporado 2,5% de lodo primário (tratamento F) na massa aglomerante foi obtido melhor resultado para a integridade/durabilidade do material E/S.

5 – O ensaio de lixiviação e solubilização obteve melhor resultado na imobilização dos contaminantes. O material tratamento F (28 dias e 2,5% de lodo primário) foi aprovado no ensaio de lixiviação. Deste modo, o material F contendo lodo primário mais argamassa a base de cimento não apresentou características de toxicidade, ou seja, não pode ser considerado como material perigoso.

6 - Na estabilização por solidificação, a eficiência de retenção dos contaminantes tende a ser mais representativa em função do menor percentual de lodo e do maior tempo de processo.

7 – Na avaliação de materiais estabilizados por solidificação, a eficiência mostrou-se representativa em função da relação lodo e aglomerante usado, indicando realmente a ocorrência da diluição do lodo no aglomerante.

Quanto às recomendações, pode-se sugerir para trabalhos futuros:

- Avaliar a influência do pH de lodo primário e sua influência na precipitação e dissolução dos produtos formados durante a estabilização por solidificação.
- Estudar os mecanismos e modelos cinéticos usando lodo primário com diferentes aglomerantes, ou seja, hidróxido de cálcio, argilas e diferentes combinações de cimento Portland e hidróxido de cálcio e/ou argilas.

7. REFERÊNCIAS

ABICALÇADOS. Pólos Produtores. Acesso em: 19 de jan, 2008. Disponível em: <http://www.abicalcados.com.br/polos-produtores.html>

ADASKA A; TRESOUTNIEK, S.W; WEST,P.B. Stabilization/Solidification of Wastes Using Portland Cement. Portland Cement Association, PCA publication n. EB071, 1998.

ALVES, E. O preço dos resíduos. *Saneamento Ambiental*. São Paulo. N. 46, p. 5, jul/ago, 1997.

ANÁLISE EDITORIAL. Couromoda indica o empenho do setor para 2007. Acesso em: 20 de jan, 2008. Disponível em: <http://www.analisecomercioexterior.com.br/entrevistas>

ANGELIN, R. Gênero e meio ambiente: a atualidade do ecofeminismo. *Revista Espaço Acadêmico*, ano V, n. 58, mar. 2006.

APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, 1995. 1193 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). Guia básico de utilização do cimento Portland. 2 ed. São Paulo, ABCP, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 7.215: Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 9.778: Argamassa e concreto endurecido – Determinação da absorção de água por imersão. Rio de Janeiro, 1987. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.004 Resíduos Sólidos - Classificação. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004_a. 71p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.005: Procedimentos para obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004_b. 16p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.006: Procedimentos para obtenção de extrato de solubilizado de resíduos sólidos. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004_c. 3p.

BARBETTA, P. A.; REIS, M. M.; BORNIA, A. C. Estatística para cursos de Engenharia e Informática. Atlas, São Paulo, 2004, 410p.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. A vermicompostagem dos resíduos sólidos de curtume. Acesso em 03 de mar, 2008. Disponível em: <http://www.resol.com.br/textos/vermicompostagem>

BRASIL. MINISTÉRIO DO INTERIOR. Diretrizes nacionais de limpeza urbana: 1ª fase – Formulação do programa. Rio de Janeiro: Sema/CNDU/ABES, 1983.

BRAZILIAN LEATHER. O que é o CICB?. Acesso em: 18 de jan, 2008_a. Disponível em: <http://www.brazilianleather.com.br/conteudo.aspx>

BRAZILIAN LEATHER. Exportações mensais totais de couros e peles – 2006 e 2007. Acesso em 16 de fev, 2008_b. Disponível em: <http://www.brazilianleather.com.br/images/conteudo>

BRITO, A. L. F. de; MUNIZ, A. C. S.; LOPES, W. L; LEITE, V. D. PRASSAD, S. Processo de Codisposição de Resíduos Sólidos de Curtume. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 7, n. 3 e 4, p.144-150, 2002.

BRITO, A. L. F. de. Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos. 2007. 180 f. Tese (Doutorado - Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHAMIE, Sérgio Lima. Encapsulamento de resíduos de lama galvânica através da solidificação em matrizes de cimento. 1994. 269 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Universidade de São Paulo, 1994.

CINAL - Companhia de Alagoas Industrial . <http://www.cinal.com.br/index/index.asp>. Acesso em 20 de Março de 2008.

CINCOTTO, M. A. A agressividade do meio ao concreto. / Apresentado no curso de patologia das construções de concreto/. São Paulo: FDTE/EPUSP/IPT, 1980.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo: CETESB. Acesso em 14 de fev, 2008. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/residuos/industriais.asp>

CONNER, J.R. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. New York. Van Nostrand Reinhold, 1990. 692p.

CLAAS, I. C. e MAIA, R. A. M. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume. 1 ed. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 664 p.

CUNHA, V. e FILHO, J. V. C. Gerenciamento da coleta de resíduos sólidos urbanos: estruturação e aplicação de modelo não-linear de programação por metas. *Gestão e Produção*. V. 9, n. 2, p. 143-161, 2002.

FERREIRA, A. A. H. Novo Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa. 41. ed. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1986. 1838p.

FRANÇA, J.L; VASCONCELOS, A.C.de; MAGALHÃES, M.H. de A; BORGES, S.M. *Manual para normalização de publicação técnico-científicas*. 6.ed. Belo Horizonte. Ed. UFMG, 2003. 230 p.

GUIMARÃES, L. E. e SANTOS, D. R. Avaliação do módulo de deformação do concreto em diferentes idades e com diferentes relações água/cimento. 55 f. 1999. Monografia (Especialização – Construção Civil) Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1999.

HAIR Jr, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. Análise multivariada de dados. Trad. SANT' ANNA, A. S.; CHAVES NETO, A. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2005. 593p.

HOINACKI, E. Peles e Couros: origens, defeitos e industrialização. 2 ed. Porto Alegre, 1989. 319 p.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Acesso em 23 Disponível em: 23/02/2008. <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao>

JOHN, Vanderley M. Aproveitamento de resíduos sólidos como materiais de construção. In: CARNEIRO, A. P. et al. *Reciclagem de entulho para produção de materiais de construção*. Salvador: EDUFBA; Caixa Econômica Federal, 2001. 312 p., cap. 1, p. 26-45.

JOST, P. T. Tratamento de Efluentes de Curtumes. 1 ed. Rio de Janeiro: CNI, 1990. 185 p.

KLEIN, A. A. Curtume – Ecológico por Natureza. Revista do Couro. Edição 152, nov/dez. p. 30, 2001.

KONZEN, C. C. Panorama da cadeia produtiva do couro bovino no Brasil e em Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, 2006.

LA GREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. Hazardous waste management – Stabilization/solidification. McGraw-Hill International Editions – Civil Engineering Series, Chap. XI: 641 – 704, 1994.

LANGE, L. C.; SCHWABE, W. S.; HILLS, C. D. 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.

LORA, E. E. S. Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte. Ed. Interciência, 2002. 481 p.

MARAGNO, A. L. F. C.; OLIVEIRA, R. C.; POVINELLI, J. Solidificação de areia de fundição e de lodo de curtume em matrizes de cimento. (1996)

MALONE, P. G.; JONES, L. W.; LARSON, R. J. Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste, SW-872, Office of water and waste management, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, Sep. 1982.

MARTINES, A. M.; ANDRADE, C. A.; CARDOSO, E. J. B. N. Mineralização do carbono orgânico em solos tratados com lodo de curtume. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 41, n. 7, p. 1149-1155, jul, 2006.

MICHELS, I. Estudo das cadeias produtivas de Mato Grosso do Sul: couro bovino. Campo Grande: UFMS, 2003.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software. Version 13.0, 2000.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of experiments 4th ed. New York, John Wiley & Sons, Inc, 1996. 704 p.

MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. *Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros*. 2^a Ed. LTC Editora. São Paulo, 2003, 463p.

MOROSINE, F.; CONCÍLIO, W.; JÚNIOR, H. M. O.; ALBUQUERQUE, L. C. Gestão ambiental dos resíduos sólidos industriais da São Paulo Alpargatas S.A. de Campina Grande-PB. In: 22^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Joinville-SC, 2003.

MUNIZ, A. C. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S.; BRITO, A. L. F. Eficiência de atenuação de metais pesados no processo de codisposição aeróbia. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre- RS, 2000.

MUNIZ, A. C. S. Processo de tratamento aeróbio de resíduos sólidos urbanos e industriais. 1999. 113 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Paraíba/ Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 1999.

NAUMOFF, A. F.; PERES, C. S. Reciclagem de matéria orgânica. In: D'ALMEIDA, Maria L. O.; VILHENA, André. Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

OLIVEIRA, D. M.; CASTILHOS JR., A. B.; NICOLETTI, A. Classificação de Resíduos Industriais (NBR 10004). In: 22^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Joinville-SC, 2003.

PACHECO, J. W. F. Curtumes. São Paulo: CETESB, 2005. 76 p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>

PEREIRA, J. A. R. Geração de resíduos industriais e controle ambiental. Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará. Pará, 2002.

PIETROBON, C. L. R.; ANDRADE, C. M. G.; COLANZI, J.; BARROS, I. B.; BERGAMASCO, R.; PIETROBON, C. E. Lixiviação de contaminantes de compostos de lodo-cimento. Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v. 26, n. 1, p. 45-52, 2004.

PINTO, C. A. Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados. 2005. 229 f. Tese (Doutorado – Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PINTO, C. A.; HAMASSAKI, L. T.; DIAZ, F. R. V.; DWEK, J.; BÜCHLER, P. M. Estudo da estabilização por solidificação em cimento do resíduo do curtimento do couro contendo cromo. In: 14^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Natal/RN, 2002

PINTO, M. S. A coleta e disposição do lixo no Brasil. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1979.

POLLETINE, A; POMI,R; SIRINI; TESTA, F. Properties of Portland Cement – Stabilized MSWI Fly Ashes. *Journal of Hazardous Materials*. v. 88, n.1, p.123-138, 2001.

POON, C.S; QIAO, X.C; LIN, Z.S. Pozzolanic properties of reject fly ash in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*. n.33, p.1857-1865, 2003.

PRIM, E. C.; CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; BRITO, A. L. F.; SOARES, S. R. Influência dos fatores tempo de cura e percentual de lodo têxtil na estabilização por solidificação com cimento. In: VII SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS – PROJETOS SÓCIO-ECONÔMICOS, São Paulo/SP, 2004.

ROCCA, A. C. C.; IACOVONE, A. M. M. B.; BARROTI, A. J. ... | et al. |. 2. Ed. São Paulo: CETESB, 1993.

SAMPAIO, A.R. Reutilizar, Reciclar e Reduzir. *Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro, n.36, p. 24-27, 2005.

SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F.M.B.; PEIXOTO, G. B. T. Panorama do setor de couro no Brasil, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p.57-84, set. 2002.

SELBACH, P. Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. *Revista do Couro*, Estância Velha, p. 51-60, jul/ago, 1991.

SISINNO, C. L. S. Resíduos sólidos e saúde pública. In: SISINNO, Cristina Lucia Silveira e OLIVEIRA, Rosália Maria. Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde: uma visão multidisciplinar. Rio de Janeiro: Ed. Fiocruz, 2003_a, 142p, cap. 2, p.41-58.

SISINNO, C.L.S. Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, p.369-374, mar-abr, 2003_b.

SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA, R. M. Impacto ambiental dos grandes depósitos de resíduos urbanos e industriais. In: SISINNO, Cristina Lucia Silveira e OLIVEIRA, Rosália Maria. Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde: uma visão multidisciplinar. Rio de Janeiro: Ed. Fiocruz, 2003, 142p., cap.3, p.59-78.

SOUZA, M. B. O livro do couro. Porto Alegre: ABQTIC, 1989. 13 p.

SPENCE, R. D.; SHI, C. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. Boca Raton, Florida. Ed. CRC Press. 2005. 378p.

SUPERINTENDÊNCIA DE ADMINISTRAÇÃO DO MEIO AMBIENTE - SUDEMA. Controle ambiental de resíduos sólidos industriais. João Pessoa: SUDEMA, 2008. Acesso em: 15 de fev, 2008. Disponível em: <http://www.sudema.pb.gov.br>.

SUPERINTENDÊNCIA DE ADMINISTRAÇÃO DO MEIO AMBIENTE - SUDEMA. Inventário de resíduos sólidos industriais do estado da paraíba. João Pessoa: SUDEMA, 2004. 92p.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. U.S EPA - *Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste*. Washington, D.C., 1986.

UNIVERSO AMBIENTAL. Disposição de resíduos. Acesso em: 19 de jan, 2008. Disponível em: <http://www.universoambiental.com.br/novo/artigos>

WASTEWATER TECHNOLOGY CENTER - *WTC-EC-EPS-3/HÁ/9*. Proposed evaluation protocol for cement-based stabilization/solidification wastes. Canada: Environment Canada. 1991.