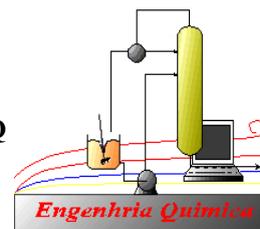




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE-UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA-UAEQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. QUÍMICA-PPGEQ

LABORATÓRIO DE NOVOS MATERIAIS - LABNOV
LABORATÓRIO DE GESTÃO AMBIENTAL E TRATAMENTO
DE RESÍDUOS – LABGER



REMOÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTE SINTÉTICO E TRATAMENTO DO RESÍDUO SÓLIDO PERIGOSO GERADO UTILIZANDO A ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO

LÍVIA JORGE DE SOUSA

Campina Grande - Paraíba

Março/2009

LÍVIA JORGE DE SOUSA

**REMOÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTE SINTÉTICO E TRATAMENTO
DO RESÍDUO SÓLIDO PERIGOSO GERADO UTILIZANDO A
ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO**

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 Regionais e Meio Ambiente

Orientadores: Prof. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Campina Grande - Paraíba

Março/2009

LÍVIA JORGE DE SOUSA

REMOÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTE SINTÉTICO E TRATAMENTO
DO RESÍDUO SÓLIDO PERIGOSO GERADO UTILIZANDO A
ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S725r
2009

Sousa, Livia Jorge de.

Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação / Livia Jorge de Sousa. — Campina Grande, 2009.

117f. : il.

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

Referências.

Orientadores: Prof. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues e Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito.

1. Metal Pesado. 2. Argila. 3. Adsorção. 4. Resíduo Sólido.
5. Estabilização por Solidificação(E/S). I. Título.

CDU– 549.25(043)

UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
5205	15-07-09

Março/2009

LÍVIA JORGE DE SOUSA

REMOÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTE SINTÉTICO E TRATAMENTO
DO RESÍDUO SÓLIDO PERIGOSO GERADO UTILIZANDO A
ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM 27 / 03 / 2009

BANCA EXAMINADORA



Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Orientador (UFCG)



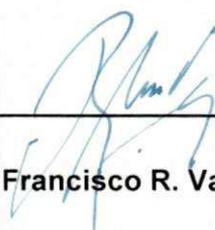
Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Orientador(UFCG)



Dr. Valderi Duarte Leite

Examinador Interno (UEPB)



Dr. Francisco R. Valenzuela-Diaz

Examinador Externo (USP)

Campina Grande-PB
2009

DEDICATÓRIA

Aos meus Pais: Marilene e José Mota,
minha maior motivação para seguir em frente

Ofereço

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela minha existência, porque nada nos é possível se não for de sua vontade.

A minha família que é minha base e a força motivadora em tudo que faço.

A Andrey por ser mais que um noivo, por ser um amigo leal, um companheiro incomparável e por aceitar a difícil tarefa de me amar.

Aos meus queridos orientadores: Meiry Gláucia Freire Rodrigues e André Luiz Fiquene de Brito, cada um com suas qualidades, e a combinação final não poderia ter sido melhor. Agradeço pela confiança, pelo apoio e pela amizade construída durante todo esse tempo.

A todos que compõe o LABNOV em especial, a Patrícia, Waleska e Shâmia grandes amigas do grupo de meio ambiente.

Ao coordenador do programa de pós-graduação em engenharia química (PPGEQ) Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos, pela presteza.

A Universidade Federal de Campina Grande, pela oportunidade na realização deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho.

*Sempre é preciso saber quando uma etapa chega ao final...
Se insistirmos em permanecer nela mais do que o tempo necessário, perdemos a
alegria e o sentido das outras etapas que precisamos viver.
Encerrando ciclos, fechando portas, terminando capítulos. Não importa o nome
que damos, o que importa é deixar no passado os momentos da vida que já se
acabaram...
Tudo o que chega, chega sempre por alguma razão.*

Fernando Pessoa

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS.....	4
LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES.....	9
LISTA DE TABELAS E QUADROS.....	11
RESUMO.....	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	14
1.2 PROBLEMÁTICA DA PESQUISA.....	14
1.3 JUSTIFICATIVA	16
1.4 OBJETIVO GERAL	19
1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 POLUIÇÃO E MEIO AMBIENTE.....	20
2.1.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS.....	21
2.1.2 POLUIÇÃO DOS SOLOS	21
2.1.3 RESÍDUOS SÓLIDOS	22
2.2 METAIS PESADOS.....	24
2.2.1 METAL PESADO: CHUMBO (Pb^{2+}).....	25
2.2.2 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DO CHUMBO	25
2.2.3 LEGISLAÇÃO SOBRE O CHUMBO.....	26
2.2.4 IMPACTOS AMBIENTAIS NO BRASIL CAUSADO PELO CHUMBO.....	27
2.3 ARGILAS	31
2.3.1 ESTRUTURA DOS ARGILOMINERAIS	32
2.3.2 CAULINITA	34
2.3.3 MICA	34
2.3.4 ARGILOMINERAIS DE CAMADAS MISTAS OU INTERESTRATIFICADAS.....	35
2.4 ADSORÇÃO.....	36
2.4.1 ADSORÇÃO FÍSICA	36
2.4.2 ADSORÇÃO QUÍMICA	37
2.4.3 ARGILA COMO ADSORVENTE	38

2.4.4 ESTUDOS REALIZADOS SOBRE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	39
2.5 TECNOLOGIA DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S).....	40
2.5.1 DEFINIÇÕES.....	41
2.5.2 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE E/S.....	42
2.5.3 GRUPO DE AGLOMERANTES INORGÂNICOS USADOS NA E/S.....	42
2.5.3.1 E/S BASEADO EM CIMENTO PORTLAND COMUM (CPC).....	43
2.5.3.2 E/S BASEADO EM MATERIAIS POZOLÂNICOS.....	44
2.5.3.3 E/S BASEADO EM ARGILAS.....	45
2.5.4 ESTUDOS REALIZADOS ACERCA DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S).....	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 MATERIAIS.....	50
3.2 METODOLOGIA UTILIZADA PARA CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA CINZA.....	50
3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	51
3.2.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA - EDX.....	51
3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	51
3.2.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATD/TG).....	52
3.3 TRATAMENTO DA ARGILA.....	52
3.4 PREPARAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO.....	52
3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO BANHO FINITO.....	53
3.5.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS DO BANHO FINITO.....	54
3.5.2 VALOR P E ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA): BANHO FINITO.....	55
3.5.3 MODELO: FATORIAL 2 ³ COM PONTO CENTRAL.....	56
3.6 REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO BANHO FINITO.....	57
3.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CHUMBO.....	58
3.8 REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO: TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DO RESÍDUO SÓLIDO DA ADSORÇÃO.....	59
3.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: TRATAMENTO DO RESÍDUO SÓLIDO GERADO.....	61
3.9.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	62
3.9.2 COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DE MÉDIAS.....	63
3.10 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO.....	64
3.11 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO: ABNT NBR 10.005.....	65
3.12 ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO: ABNT NBR 10.006.....	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	67
4.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)	69
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	70
4.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA (ATD/TG)	72
4.5 PERCENTUAL E CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO CHUMBO	74
4.5.1 MODELO E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS OBTIDOS PARA O PERCENTUAL DE REMOÇÃO (%REM).....	75
4.5.2 MODELO E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS OBTIDOS PARA A CAPACIDADE DE REMOÇÃO QEQ (MG/G)	79
4.6 ENSAIO DE INTEGRIDADE: RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO (RC)	82
4.6.1 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA A RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO (RC).....	83
4.7 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO – CHUMBO	85
4.7.1 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO	87
4.8 ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO – CHUMBO	89
4.8.1 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO	90
4.9 EFICIÊNCIA DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (LIXIVIAÇÃO)	91
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	93
5.1 CONCLUSÕES	93
5.2 RECOMENDAÇÕES	94
REFERÊNCIAS	95
APÊNDICE A.....	108
ANEXO A - FLUXOGRAMA DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO	109
ANEXO B – RESULTADO DAS ANÁLISES DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	110

LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Diagrama de bloco das etapas do trabalho de dissertação.....	18
FIGURA 2 - a) arranjo tetraédrico de SiO_4 e b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros...	32
FIGURA 3 - (a) unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas.....	32
FIGURA 4 - (a) camada tipo 1:1 – agrupamento de 1 folha de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O); (b) camada tipo 2:1 – agrupamento de 2 folhas de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O).....	33
FIGURA 5 – Estrutura cristalina da Caulinita.	34
FIGURA 6 - Estrutura cristalina da Mica.	35
FIGURA 7 – Diagrama de blocos da metodologia experimental	49
FIGURA 8 - Ensaio de Banho Finito	58
FIGURA 9 – (a) Moldagem dos corpos de prova e (b) Corpos de prova após estabilização por solidificação com os tratamentos A, B, C e D aptos à avaliação	61
FIGURA 10 – Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação	66
FIGURA 11 - Micrografia obtida por Microscopia eletrônica de varreduras da argila cinza natural, com ampliações: (a) de 1000x, (b) de 6500x e (c) de 15000x	71
GRÁFICO 1- Curva de DRX da argila cinza natural.....	67
GRÁFICO 2 - Curva de DRX da argila tratada.....	68
GRÁFICO 3 - Curva de ATD da argila cinza natural	72
GRÁFICO 4 - Curva de TG da argila cinza natural	73
GRÁFICO 5 – Superfície de resposta da interação (concentração e velocidade de agitação)	78
GRÁFICO 6 - Superfície de resposta da interação (velocidade de agitação e pH).....	79

GRÁFICO 7 - Superfície de resposta da interação (concentração e velocidade de agitação)	81
GRÁFICO 8 – Influência do % RS_{ad} versus Resistência a Compressão	83
GRÁFICO 9 – Intervalo de confiança de 95% para as médias dos tratamentos A, B, C e D	84
GRÁFICO 10 – Intervalo de confiança de 98,48% para as médias dos tratamentos B, C e D	88
GRÁFICO 11 – Intervalo de confiança de 98,48% para as médias dos tratamentos B, C e D	90

LISTA DE TABELAS E QUADROS

TABELA 1 – Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade.....	23
TABELA 2 - Matriz de entrada dos dados do experimento no Minitab 13.0.....	53
TABELA 3 - Análise de variância (ANOVA) para três fatores.....	55
TABELA 4 - Aspectos Operacionais	59
TABELA 5 – Resultado da Análise de Variância	63
TABELA 6 - Constituintes químicos da argila cinza natura obtidos por EDX.....	69
TABELA 7 - Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial $2^3 + 3$ para argila tratada.	74
TABELA 8- Análise de variância (ANOVA) para o % Remoção	76
TABELA 9 - Análise de variância (ANOVA) para a Capacidade de Remoção (mg/g).....	80
TABELA 10 – Resultado do ensaio de Resistência a Compressão.....	82
TABELA 11- Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão (RC).	84
TABELA 12 – Resultado médio do ensaio de lixiviação – Pb^{2+}	85
TABELA 13 – Lixiviação desconsiderando o efeito da diluição	86
TABELA 14 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de Lixiviação.....	88
TABELA 15 – Resultado do ensaio de solubilização desconsiderando a diluição	89
TABELA 16 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de Solubilização	90
TABELA 17 – Eficiência de retenção da E/S para o chumbo	91
QUADRO 1 – Critérios de diferenciação entre fisissorção e quimissorção.....	37
QUADRO 2 – Fatores adotados no planejamento experimental do RS_{ad}	62

SOUSA, Livia Jorge de. **Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a Estabilização por Solidificação.** 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado – Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009. Orientadores: Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues e Dr. André Luiz Fiquene de Brito.

RESUMO

O metal pesado chumbo é altamente tóxico ao seres vivos e ao meio ambiente. A Adsorção tem sido usada para remover o chumbo de efluentes industriais, enquanto que a estabilização por solidificação tem se mostrado eficiente na conversão e retenção dos metais pesados presentes em resíduos sólidos. O objetivo principal desse trabalho foi estudar a remoção de metais pesados de efluentes contaminados, com chumbo, utilizando-se como sólido adsorvente, argila cinza nacional, além de, realizar o tratamento do resíduo sólido, oriundo, do processo de remoção do chumbo por adsorção. O trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira etapa, foi realizada a caracterização da argila cinza, através das técnicas de Difração de Raios-X, Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica. Na segunda etapa foram realizados os ensaios de banho finito, ou ensaios de adsorção, para determinar o percentual e a capacidade de remoção do chumbo pela argila cinza. Na terceira etapa foi realizado o estudo da estabilização por solidificação do resíduo sólido perigoso gerado na adsorção, visando converter o resíduo de classe I (perigoso), para classe II (não perigoso). O resultado das caracterizações identificou a argila cinza como sendo uma mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas. Os ensaios de banho finito comprovaram que a argila cinza tem grande afinidade com o metal chumbo (Pb^{2+}), atingindo remoções de 100% nas condições de pH igual a cinco, independente das variáveis concentração e velocidade de agitação. Os resíduos sólidos perigosos tratados pela estabilização por solidificação apresentaram boa integridade. A lixiviação e solubilização mostraram que após o tratamento, o resíduo sólido da adsorção passou de classe I (perigoso) para classe IIA - não inerte (não perigoso) e a eficiência do processo, em todos os ensaios foram superiores a 99%, atingindo 99,92% para o ensaio que utilizou 10% de resíduo sólido da adsorção.

Palavras-chave: Metal Pesado, Argila, Adsorção, Resíduo Sólido e Estabilização por Solidificação (E/S)

SOUSA, Livia Jorge de. **Synthetic effluent lead removal and treatment of hazardous solid waste generated by stabilization and solidification**. 2009. 113 f. Paper (Master's - Chemistry Engineering). Federal University of Campina Grande, Campina Grande-PB, 2009. Tutor: Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues and Dr. André Luiz Fiquene de Brito.

ABSTRACT

Lead is a heavy metal strongly toxic to human beings and environment. The adsorption has been used to remove lead from industrial effluents; while the stabilization by solidification has been efficient to convert and retain heavy metals that can be finding in solid waste. The proposal of this research was to study the removal of heavy metals from wastewater contaminated by lead, using national gray clay as the solid adsorbent, and treat the solid waste that was developed by the process of removal of lead by adsorption. The research was done into three stages. In the first one, the gray clay was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis (ATD / ATG). In the second step, the finite bath tests, or adsorption tests, were used to determine the percentage and capacity removal of lead by gray clay. In the third step, the stabilization by solidification of harmful solid waste, generated by the previous stage, was done to convert the residue from class I (harmful) to class II A (not harmful). The results of the characterizations identified the gray clay as a mixture of clay minerals from mica and kaolinite group. The finite bath tests proved the great affinity of gray clay for the metal lead (Pb^{2+}), reaching 100% removal in conditions of pH equal to 5, independent of concentration and agitation speed. The hazardous waste treated by stabilization by solidification had good integrity. The leaching and solubilization tests showed that after treatment, the solid residue of adsorption increased from class I (hazardous) to class II - non-inert (not dangerous) and process efficiency in all tests was higher than 99%, reaching 99,92% for the one that used 10% of solid residue of adsorption.

Keywords: heavy metal, clay, adsorption, solid waste and stabilization and solidification (S/S).

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A questão ambiental é um dos temas mais relevantes da atualidade, já que a qualidade de vida está diretamente associada ao equilíbrio do meio ambiente. O aceleramento nos últimos anos da globalização, processo de integração das economias e das sociedades dos diversos países, além do crescimento descontrolado da população, aumentou a produção e o consumo de produtos industrializados, o que fez com que a exploração dos recursos naturais chegasse a índices alarmantes. Por essa razão, as legislações em todo o mundo começaram a se voltar para a proteção dos ecossistemas (FARIAS, 2003).

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, em que se tem procurado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos resíduos, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos através da adoção de procedimentos visando a menor geração e maior remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais (ZAMBON, 2003), além dos resíduos sólidos industriais gerados.

1.2 Problemática da pesquisa

Atualmente os resíduos com concentração de metais pesados têm exigido cuidados especiais para o seu manuseio, tratamento e disposição.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) os metais que mais afetam a saúde são: alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e o chumbo (ZAMBON, 2003). Os elementos conhecidos como metais pesados são responsáveis por inúmeras enfermidades, desde simples alergia até problemas respiratórios, e em algumas situações podem levar à morte. Existem, ainda, evidências concretas que mostram que muitos destes metais são cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos.

Em relação aos processos industriais, há sempre a produção de um resíduo indesejado que é descartado no meio ambiente, seja no solo, em cursos de água ou no ar, com ou sem um tratamento adequado. Este descarte, em grande parte, é feito sem critérios claros, visando, quase sempre, um custo reduzido. A classificação do resíduo e a seleção da melhor opção para o seu tratamento ou descarte envolvem custos, muitas vezes, elevado e é este ponto em que se origina grande parte dos problemas ambientais. Por sua vez, o desconhecimento do impacto que um resíduo pode ter no meio ambiente e nas comunidades vizinhas é um fator que compromete a situação mostrada (HOMEM, 2001).

A Resolução N° 357/2005 do CONAMA, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução e em outras normas aplicáveis.

O padrão de lançamento de efluentes contendo o chumbo é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, porém, no caso de empreendimento de significativo impacto, o órgão ambiental competente exigirá, nos processo de licenciamento ou de sua renovação, a apresentação de estudo de capacidade de suporte de carga do corpo de água receptor, não ocasionando a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência (CONAMA, 2005). Com relação ao descarte de resíduo sólido contendo chumbo, o limite máximo permissível é igual a 1 mg.L^{-1} ou 20 mg.kg^{-1} (ABNT NBR 10004, 2004a; BRITO, 2007).

Como conseqüências, do lançamento de resíduos com elevado nível de periculosidade, estão: à contaminação de lençóis freáticos, contaminação de cursos de água e doenças causados ao ser humano e outras formas de vida.

Neste sentido, procurar alternativas para atenuar e/ou remover os metais pesados tem sido uma das preocupações dos órgãos ambientais, indústrias e instituições de pesquisas em nosso país.

1.3 Justificativa

Justifica-se a elaboração deste trabalho por dois aspectos: i) pela importância de usar a adsorção para remover chumbo de efluente industrial, além de tratar o resíduo sólido gerado e ii) pelo benefício em gerenciar os resíduos sólidos perigosos gerados.

Em relação ao primeiro aspecto, para a remoção de metais pesados de resíduos industriais, podem-se utilizar os seguintes processos: neutralização, precipitação química, oxi-redução, técnicas eletroquímicas, troca-iônica usando solventes orgânicos ou resinas sintéticas, carvão ativado e sofisticadas tecnologias com emprego de membranas. No entanto, estes processos mostram-se ineficientes ou com elevado custo quando aplicados a efluentes com concentrações muito baixas de metais, menores que 100 mg.L^{-1} , o que não acontece com o processo de adsorção (MATHEICAL E YU, 1999).

Dentre os processos voltados à recuperação de metais, a adsorção tem sido muito utilizada principalmente por sua eficiência, especificidade e ainda, pela possibilidade de se trabalhar em baixas concentrações. A adsorção é uma operação de transferência de massa em que, um sólido (adsorvente) tem a propriedade de assimilar em sua estrutura, determinadas moléculas (adsorbato) presente em um fluido (RUTHVEN, 1984). Dentre os adsorventes mais comuns podem-se citar zeólitas, carvões ativados, sílica-gel, argilas naturais, argilas ativadas e aluminas ativadas. Neste trabalho será usada argila cinza nacional (mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas)

A abundância e o baixo custo das argilas, agregado ao potencial que elas representam com propriedades catalíticas, como adsorventes e como descorante de óleo, principalmente quando modificadas, resultam em grande interesse científico e industrial para o tratamento de efluentes (OLIVEIRA, 2004).

Em relação ao segundo aspecto, o processo de adsorção utilizado para separar metais pesados de efluentes, gera resíduos sólidos perigosos, pois contém metais pesados que foram removidos do efluente. De acordo com a classificação fornecida pela norma brasileira ABNT NBR 10004 – o resíduo sólido perigoso deve ter uma disposição correta devido à sua toxicidade.

Para tratar o resíduo perigoso resultante da adsorção, foi usado a estabilização por solidificação (E/S). A E/S é alternativa, dentre as várias formas de tratamento dos resíduos sólidos perigosos. Para o melhor entendimento da E/S, deve-se inicialmente entender os conceitos de estabilização e de solidificação.

A estabilização refere-se à conversão do resíduo perigoso em uma forma quimicamente mais estável. Nesta conversão são dadas condições para diminuir a solubilidade, mobilidade e periculosidade do componente perigoso. A natureza e a característica física dos resíduos não precisam ser necessariamente modificadas pela estabilização. A solidificação é uma técnica para encapsular o resíduo formando um material sólido, que não necessariamente envolve interação química entre contaminante e aglomerante. O produto da solidificação pode ser um bloco monolítico, partículas de resíduos e outras formas consideradas sólidas. A mistura entre o resíduo e o aglomerante é de primordial importância no processo sendo realizada em equipamentos específicos (BRITO, 2007).

Assim sendo, na E/S os contaminantes são aprisionados (estabilizados) numa matriz sólida. Neste caso, a retenção do contaminante é limitada (MALONE et.al, 1980):

- a) Pela diminuição da área de superfície exposta ao meio ambiente e/ou;
- b) Pelo isolamento dos contaminantes da influência do meio externo por partículas presentes no resíduo.

Completando a definição anterior, SPENCE e SHI (2005) dizem que na estabilização por solidificação ocorrem reações químicas entre os contaminantes e aglomerantes e/ou processos de retenção física. Portanto, a solidificação é um processo particular de estabilização de resíduos (do qual o termo estabilização por solidificação ou E/S) (BRITO, 2007).

Neste trabalho a E/S diminuiu a periculosidade do metal pesado (chumbo) com o objetivo de reduzir a toxicidade de forma a obter uma disposição final segura. Para ser completamente eficaz, o processo de tratamento deve gerar um produto final com boa integridade, durabilidade e imobilização dos contaminantes.

Este trabalho faz parte de uma série de estudos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) e do laboratório de Gestão

Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) que vêm pesquisando a caracterização e modificação de argilas visando seu uso na indústria petrolífera e no tratamento de substâncias contaminadas (PEREIRA et al, 2007; SILVA et al, 2007; RODRIGUES et al, 2007; PEREIRA et al, 2005, RODRIGUES et al, 2006; RODRIGUES et al, 2004a, RODRIGUES et al, 2004b, RODRIGUES et al, 2004c, RODRIGUES et al, 2004d, RODRIGUES et al, 2004e; PEREIRA, 2003), além de tratamento de lodo e resíduo sólido industrial perigoso (GUIMARÃES, 2008).

A FIG. 1 mostra uma visão geral das etapas do trabalho, em que se inicia com a remoção do chumbo (Pb^{2+}) do efluente sintético e termina com o tratamento dos resíduos sólidos gerados na adsorção.

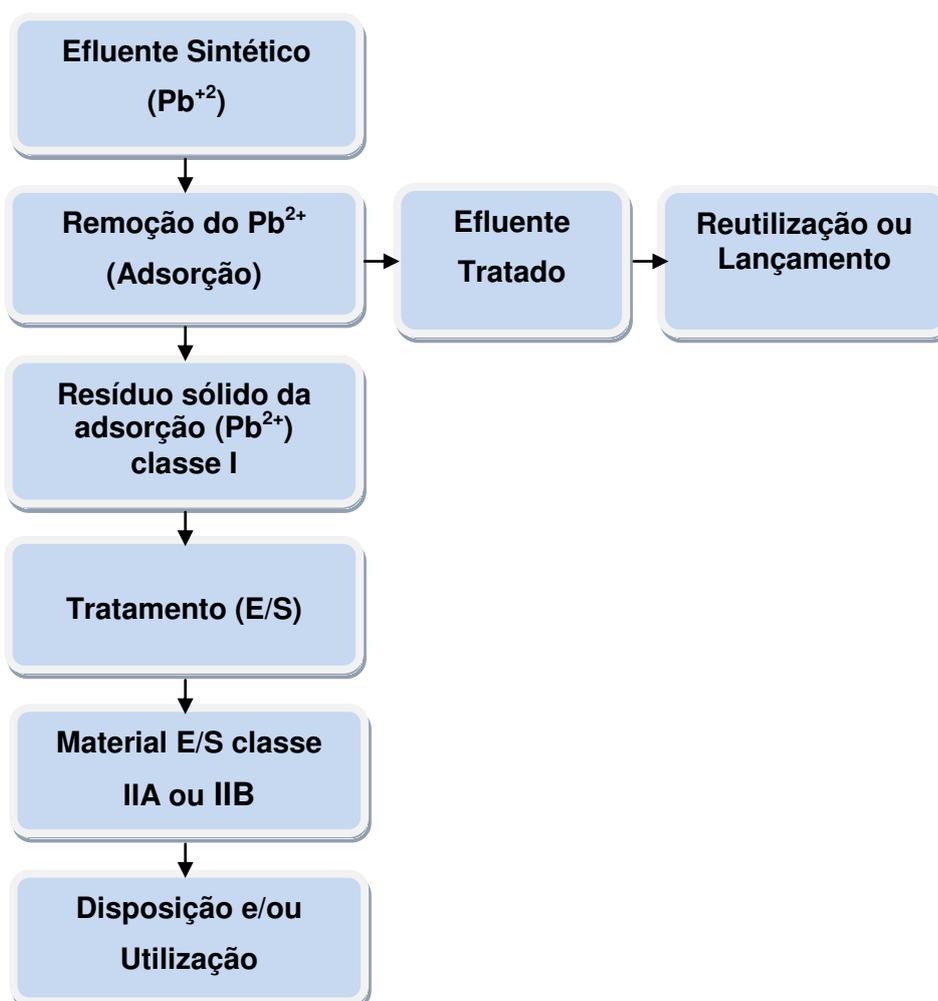


FIGURA 1 – Diagrama de bloco das etapas do trabalho de dissertação

Na FIG. 1 o efluente e o resíduo sólido resultante da adsorção (RS_{ad}) contendo chumbo, serão removidos e/ou atenuados. No caso do resíduo líquido, o efluente tratado poderá ser reutilizado ou lançado em corpos receptores (dentro dos padrões legais). Por outro lado, o RS_{ad} resultante será convertido num material classe IIA (não inerte) visando a sua disposição em aterro sanitário industrial ou aterro de resíduos não inerte.

1.4 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo remover metal pesado de efluente contaminado com chumbo, utilizando-se como sólido adsorvente, argila cinza nacional fornecida pela Süd-Chemie do Brasil LTDA, além de, realizar o tratamento físico-químico do resíduo sólido gerado utilizando a estabilização por solidificação, oriundo, do processo de remoção do chumbo por adsorção.

1.5 Objetivos específicos

- Caracterizar o adsorvente através das técnicas: Difração de Raios-X (DRX); Espectrofotometria de Raio-X por Energia Dispersiva (EDX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG).
- Realizar ensaios de banho finito e determinar o percentual de remoção do metal chumbo (Pb^{2+}) pela argila cinza.
- Realizar a conversão do resíduo sólido perigoso (classe I) em um resíduo não perigoso (classe IIA) por meio da estabilização por solidificação.
- Avaliar a eficiência de retenção do chumbo no processo de estabilização por solidificação.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição e Meio Ambiente

Com o homem e sua atividade industrial, apareceu a poluição ambiental. O descobrimento do fogo e a conseqüente poluição do ar, assim como a salinização e o esgotamento de terras agrícolas foram as causas dos primeiros impactos negativos do homem sobre o meio ambiente. A carga de poluentes ultrapassou a capacidade natural de “tratamento” da natureza e começaram a se agravar os problemas ambientais, passando de locais e regionais, a problemas de caráter global (LORA, 2000).

A definição de poluição pode ser dada conforme a Lei n.º 6.938/81 como sendo a "degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos".

Segundo Braga et. al. (2005) a poluição é uma alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera que cause ou possa causar prejuízo à saúde, à sobrevivência ou às atividades dos seres humanos e outras espécies ou ainda deteriorar materiais. Para fins práticos, em especial do ponto de vista legal de controle da poluição, o conceito de poluição deve ser associado às alterações indesejáveis provocadas pelas atividades e intervenções humana no ambiente.

2.1.1 Poluição das Águas

Conforme consta no Decreto n.º 73.030/73, art. 13, § 1º, a poluição da água é qualquer alteração de suas propriedades físicas, químicas ou biológicas, que possa importar em prejuízo à saúde, à segurança e ao bem estar das populações, causar dano à flora e à fauna, ou comprometer o seu uso para fins sociais e econômicos.

Quando se fala em poluição das águas, devem ser abrangidas não só as águas superficiais como também as subterrâneas, pois é nela, o destino final de muitas substâncias poluentes lançadas no ar e no solo.

As atividades industriais, mineradoras e agrícolas são as principais emissoras de poluentes tóxicos nas águas. Esses poluentes são classificados de acordo com sua natureza e com os principais impactos causados pelo seu lançamento no meio aquático, dentre eles, estão os metais.

Todos os metais podem ser solubilizados e/ou lixiviados pela água, podendo gerar danos à saúde em função da quantidade ingerida, pela sua toxicidade, ou de seus potenciais carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos. Dentre os metais tóxicos podem ser citados: o arsênio, o bário, o cádmio, o cromo, o chumbo e o mercúrio (BRAGA et. al, 2005).

Um organismo aquático pode apresentar dois tipos básicos de comportamento em relação aos metais: ou é sensível à ação tóxica de um determinado metal ou não é sensível, mas pode bioacumular, potencializando seu efeito nocivo ao longo da cadeia alimentar, colocando em risco organismos situados no topo dessa cadeia (BRAGA et. al, 2005).

2.1.2 Poluição dos Solos

Embora a poluição do solo geralmente não seja tão visível ou imediatamente perceptível, seus efeitos podem ser muito nocivos, uma vez que o solo é um compartimento ambiental que não se move e não se renova rapidamente, ao contrário do ar e da água (SISINNO e OLIVEIRA, 2003).

A poluição do solo pode ser definida como sendo a introdução no solo de qualquer matéria ou energia que venha a alterar as propriedades físicas ou químicas desse solo (VILAR, 2008).

O solo atua freqüentemente como um "filtro", tendo a capacidade de depuração e immobilizando grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo, devido ao efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, à aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e à disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (CETESB, 2008).

Embora a poluição do solo possa ser provocada por resíduos nas fases sólida, líquida e gasosa, é, sem dúvida, sob a primeira forma que ela se manifesta mais intensamente por duas razões principais: as quantidades geradas são grandes e as características de imobilidade (ou pelo menos, de muito menor mobilidade dos sólidos) impõem grandes dificuldades ao seu transporte no meio ambiente (BRAGA et al, 2005).

2.1.3 Resíduos Sólidos

Atualmente, existe uma preocupação mundial em torno dos impactos ambientais ocasionados pelos resíduos sólidos. Esta preocupação é resultado das contaminações ambientais atuais, que afetam a saúde pública e a biodiversidade e foram geradas pela má administração dos resíduos anteriormente produzidos (SISINNO e OLIVEIRA, 2003).

De acordo com a ABNT NBR 10.004 (2004a) a definição de resíduo sólido é a seguinte: Todos os 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 nessa 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 d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

A classificação dos resíduos sólidos segundo sua periculosidade é uma etapa primordial nos trabalhos com esse tipo de resíduo, assim, a ABNT através da norma 10.004 padroniza a classificação dos resíduos em duas classes, com três denominações conforme TAB. 1.

TABELA 1 – Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade

Tipo	Características
Classe I – Perigoso	Resíduos ou misturas de resíduos que apresentam risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, risco ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada. Possuem uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
Classe II A - Não-perigoso e não-inerte	Resíduos ou misturas de resíduos que não se enquadram na classe I ou na classe II-b. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
Classe II B – Não-perigoso e inerte	Resíduos ou misturas de resíduos que não têm nenhum dos seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de águas.

Fonte: (ABNT NBR 10004, 2004a)

De acordo com essa norma, a classificação pode ser realizada por duas principais maneiras:

- a) Por meio da realização de testes: lixiviação, solubilização, identificação da composição e características química.
- b) Pela identificação da natureza do processo industrial do resíduo.

Assim, sabe-se também que mesmo sem a realização de testes específicos, a origem do resíduo é capaz de revelar a sua periculosidade, porém, sem dar, subsídio para quantificá-la.

2.2 Metais pesados

Metais pesados são elementos tais como o chumbo, mercúrio, cromo, níquel, cádmio, cobre, e zinco que possuem densidade molecular maior do que 5 g/cm^3 e são geralmente associados com envenenamentos (ALLOWAY, 1990). Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, causando várias doenças e desordens (BAILEY, 1999). São elementos químicos que apresentam boa condução de eletricidade e cuja resistência elétrica é diretamente proporcional à temperatura absoluta (FORSTNER e WITTMANN, 1983). Além destas características, vários metais apresentam também outras propriedades físicas comuns tais como: boa condução de calor, altas densidades, maleabilidade e ductilidade.

O termo “metais pesados” é normalmente utilizado para referir-se aos metais e metalóides, os quais estão associados com poluição e toxicidade, assim são muitas vezes denominados “metais tóxicos”. No entanto, alguns desses elementos são biologicamente essenciais em baixas concentrações tais como o cobalto, cobre, manganês, selênio e zinco (LESTER, 1987).

Um dos principais problemas com metais pesados é o seu efeito cumulativo, mesmo em baixas concentrações, tornando-se potencialmente letais para a população de um corpo receptor. A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano. A toxicidade do metal ou do composto metálico tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos, incluindo seu potencial cancerígeno, mutagênico e efeitos teratogênicos. Essa toxicidade pode ser manifestada de forma aguda ou crônica; aguda refere-se aos efeitos adversos produzidos por tóxicos administrados por uma dose ou doses múltiplas num período menor ou igual a 24 horas. Verifica-se que a toxicidade crônica é difícil de avaliar através das condições de laboratório e do tempo requerido (PAVAN, 1988).

2.2.1 Metal pesado: Chumbo (Pb²⁺)

O chumbo vem sendo usado pelos seres humanos por pelo menos há 7000 anos, porque era (e continua sendo) muito difundido na natureza e de fácil extração. Também é fácil de ser trabalhado por ser altamente maleável, ductil e de baixo ponto de fusão. O chumbo se funde com facilidade (327,4°C), com temperatura de vaporização a 1725°C. Os estados de oxidação que pode apresentar são +2 e +4. É relativamente resistente ao ataque dos ácidos sulfúrico e clorídrico, porém se dissolve lentamente em ácido nítrico.

O chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre, apresentando uma concentração média no solo de 10 a 20 mg.kg⁻¹. Sua concentração natural na atmosfera foi estimada em cerca de 0,0005 µg.m⁻³ de ar. Em águas superficiais a concentração natural do metal é em torno de 0,02 µg.L⁻¹ (SCHIFER et al, 2005).

O mais amplo uso do chumbo é na fabricação de acumuladores (baterias). Outras aplicações importantes são na fabricação de forros para cabos, elemento de construção civil, pigmentos, soldas suaves e munições.

2.2.2 Aspectos toxicológicos do chumbo

O chumbo é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana (VANZ et al, 2003). Dentre os vários compostos onde o chumbo está presente, destacam-se dois grupos tóxicos que englobam essa diversidade e apresentam diferenças de toxicidade:

- a) Chumbo Inorgânico: a intoxicação por este grupo ocorre principalmente através da via respiratória e digestiva (SADAO, 2002). O chumbo inorgânico distribui-se inicialmente nos tecido moles e posteriormente, sofre redistribuição e deposição nos ossos, nos dentes e no cabelo. Quase todo o chumbo inorgânico circulante encontra-se associado aos eritrócitos (SCHIFER, 2005).
- b) Chumbo Orgânico: a intoxicação por este grupo ocorre principalmente através do chumbo tetraetila e tetrametila. Apresentam características

lipossolúveis, sendo facilmente absorvidos pela pele, pelo trato gastrointestinal e pelos pulmões. A toxicidade destes, todavia, deve-se à conversão dos mesmos em chumbo trietila e chumbo inorgânico (SADAO, 2002).

No organismo humano, o chumbo inorgânico não é metabolizado, e sim complexado com macromoléculas, sendo diretamente absorvido, distribuído e excretado (SCHIFER, 2005). Depois de absorvido, o chumbo distribui-se, através do sangue, para todo o organismo e uma vez no organismo, o chumbo é então distribuído entre três compartimentos. O primeiro, constituído pelo sangue, que estaria em comunicação direta com os outros dois, o segundo seria composto pelos tecidos moles como fígado e rins, e o terceiro, constituído por tecidos rígidos como ossos e dentes (PAOLIELLO e CHASIN, 2001). O tempo de meia-vida descrita para o chumbo no sangue é cerca de 36 dias; 40 dias nos tecidos moles e de 20 a 27 anos nos ossos. Além disso, o Chumbo pode atravessar a membrana placentária provocando efeitos teratogênicos em fetos (SADAO, 2002).

A intoxicação aguda pelo chumbo é bastante rara, mas muito perigosa, podendo causar a morte de uma pessoa em 1 ou 2 dias (SCHIFER, 2005). A intoxicação crônica é mais comum e bastante danosa ao organismo. A cronicidade da exposição ao chumbo pode gerar distúrbios gastrointestinais, neuromusculares e sobre o Sistema Nervoso Central (SNC), além de alterar a pressão arterial e afetar negativamente o fígado, o sistema renal e a biossíntese do heme (PAOLIELLO e CHASIN, 2001; JACOB et al., 2002).

2.2.3 Legislação sobre o chumbo

No Brasil, a NR-7 (Portaria nº 24, de 29/12/94), determina a realização de exames médicos anuais para monitorar os efeitos tóxicos do chumbo inorgânico no organismo de trabalhadores expostos. Para tanto, a NR-7, estabelece os valores de Referência (VR), isto é, os níveis máximos de chumbo em pessoas não ocupacionalmente expostas e os Índices Biológicos Máximos Permitidos (IBMP) em trabalhadores expostos; para o metal no sangue estes são respectivamente $40 \mu\text{g.dl}^{-1}$ e $60 \mu\text{g.dl}^{-1}$ (JACOB et al., 2002).

Tais parâmetros para o controle da exposição ao chumbo são muito importantes na prevenção da intoxicação profissional pelo chumbo (IPPb). No entanto, é comprovado que níveis de chumbo no sangue e ácido deltaminolevulínico urinário (ALA – U), inferiores aos fixados pela legislação brasileira, podem provocar alterações de humor, disfunções da memória, da associação verbal, da inteligência visual e da atenção em trabalhadores expostos ao metal (SCHIFER, 2005).

A Portaria nº 685 de 27/08/1998 da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária, estabelece limites máximos de tolerância (LMT) para o chumbo em alimentos, nas condições em que são consumidos. Esses valores variam de 0,05 a 2 mg.kg⁻¹ de alimento. A ingestão diária tolerável provisória (PTDI) para o chumbo é de 3,6 µg/kg de peso corpóreo, enquanto que a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) é de 25 µg.kg⁻¹ de peso corpóreo, ambas recomendadas pela Organização Mundial de Saúde (OGA, 2003).

A Anvisa, através da Portaria 71, de 29/05/1996, estabelece em 0,6% o limite máximo de chumbo em tinturas de cabelo e em 20µg.kg⁻¹ o limite máximo para chumbo em corantes orgânicos. Pela Resolução nº 105 de 19/05/1999 estabelece os parâmetros máximos de migração total de metais tóxicos em embalagens.

De acordo com a resolução N° 357/2005 do CONAMA, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução, que é de 0,5 mg.L⁻¹ e em outras normas aplicáveis.

2.2.4 Impactos ambientais no Brasil causado pelo chumbo

Neste tópico foram abordados alguns impactos ambientais de grande repercussão que ocorreram no Brasil, devido à contaminação pelo metal pesado chumbo.

- ***Poluição por chumbo em Santo Amaro da Purificação***

A população da cidade de Santo Amaro da Purificação (BA), distante cerca de 100 km de Salvador, sofreu ao longo de 33 anos, com as conseqüências da poluição

e a contaminação do chumbo (Pb) e cádmio (Cd), em nível endêmico, pela Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC).

A empresa começou a operar em Santo Amaro da Purificação-Bahia, no ano de 1960, na forma de uma usina para produzir lingotes de chumbo. Neste período foram produzidas e comercializadas cerca de 900 mil toneladas de liga de chumbo, gerando um passivo ambiental de milhões de toneladas de rejeito e cerca de 500 mil toneladas de escória com 3% de concentração de chumbo. As atividades de fundição foram paralisadas em 1993, após 33 anos em operação.

Em termos de preservação da qualidade do meio ambiente, a escolha de localização da fábrica foi muito pouco favorável: os corpos receptores tinham pouca capacidade de diluição e dispersão dos poluentes. Os efluentes líquidos eram lançados no rio, o qual apresenta baixo volume de água, sem nenhum tratamento.

De forma mais explícita, o processo metalúrgico adotado na indústria da COBRAC, realmente provocou a contaminação ambiental em Santo Amaro da Purificação, devido à utilização de tecnologias que não previam o controle seguro sobre os efluentes líquidos e gasosos, destacando-se: (i) o material particulado emitido pela chaminé da fábrica, que poluiu a atmosfera da região; (ii) os efluentes lançados in natura no rio Subaé, que contaminaram suas águas; (iii) a lixiviação das águas de drenagem da escória que, ao se infiltrarem e percolarem no solo, contaminaram o lençol freático na área da fábrica; e (iv) a escória depositada criminosamente a céu aberto, sem nenhum tratamento, que motivou sua utilização pela população e pela Prefeitura, nos jardins e pátios das escolas e na pavimentação de ruas. Os filtros instalados na chaminé da fábrica após embargo das instalações pelo Governo do Estado, apesar de conter materiais particulados de alta toxicidade, eram removidos e dispostos de forma inadequada permitindo que funcionários e transeuntes os levassem para dentro das residências e os utilizassem na forma de tapetes e colchões de dormir. Em suma, o impacto ambiental negativo das atividades da fábrica sobre o meio ambiente, se deu no ar, na água, no solo, na vegetação natural e nas atividades econômicas da região - em especial na produção hortifrutigranjeira, além da morte de animais nas áreas adjacentes ao empreendimento e, sobretudo, no comprometimento da saúde da população (MAZONI, 2009).

- ***Rejeitos de chumbo causam desastre ambiental em Jacareí-SP***

Após um longo processo judicial ajuizado em 1998, pela Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Jacareí, região do Vale do Paraíba, no Estado de São Paulo, a indústria de reciclagem de chumbo TONOLLI foi fechada por determinação judicial que junto com técnicos da CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) do Governo do Estado, efetivou a interdição da fábrica encerrando as atividades de produção.

O passivo ambiental da empresa é de 120.000 toneladas de rejeitos de chumbo oriundos da linha de produção, que foram sendo acumulados no pátio da empresa durante 17 (dezessete) anos, a céu aberto.

A decisão judicial além de determinar a interdição da fábrica, ainda obriga a remoção das 120.000 toneladas de rejeitos de chumbo para um aterro industrial especializado. Além da estocagem do chumbo irregularmente, ficou constatado pelos laudos judiciais que a TONOLLI é responsável por emissões de gases tóxicos bem acima dos níveis permitidos, numa situação constatada como de "caos ambiental", acumulando emissões perigosas e acumulação de lixo tóxico em quantidades absurdamente altas.

A fábrica está instalada no bairro Parateí do Meio, zona rural de Jacareí. Ela trabalha com reciclagem de chumbo - utiliza baterias de automóveis para transformação dos resíduos do chumbo em lingotes, que vão servir para a produção de aço.

O chumbo causou contaminação do ar, do solo e da água e dos trabalhadores da fábrica, principalmente. O local onde está instalada a fábrica fica na zona rural do município, cercado por plantações de hortifrutigranjeiros, criadouros de animais, nascentes, córregos e bem próximo ao Rio Parateí, que é um dos rios que desembocam no Rio Paraíba do Sul, responsável pelo abastecimento de vários municípios.

O Sindicato dos Metalúrgicos alega que os empregados tinham contato diário com resíduos de chumbo e podem estar contaminados e que parte do produto armazenado já havia contaminado o lençol freático (ECOL NEWS, 2009).

- ***Metal Barras, acusada de contaminar rio e intoxicar moradores vizinhos***

A empresa Metal Barras Indústria e Comércio de Metais foi lacrada por ordem judicial, devido ao vazamento de chumbo, que provocou danos ambientais em Quatro Barras, contaminando moradores vizinhos à empresa.

Segundo o secretário municipal do Meio Ambiente, Marco Antônio Pereira, laudos do IAP (Instituto Ambiental do Paraná) constataram a presença do metal no solo e também no Rio Floresta, afluente do Capivari e que passa nos fundos da empresa.

O maior problema é que estavam sendo armazenadas sucatas de baterias a céu aberto e em contato direto com o solo, sem um piso apropriado. Em outra vistoria, conta, foi verificado um vazamento no tanque de neutralização do metal.

Exames realizados pela secretaria de saúde, em onze vizinhos da empresas, comprovaram a contaminação por chumbo (MARTINS, 2009).

- ***Grupo Votorantim causa desastre ecológico em Minas Gerais***

A região de Três Marias, onde o rio São Francisco representa a principal fonte de vida e sustento da população, tem sido explorada por fortes interesses econômicos, principalmente pela atuação da siderúrgica Votorantim Metais, do grupo Votorantim. Em 1969, a Votorantim começou a funcionar e desde então os impactos ambientais foram aparecendo. A empresa jogava os resíduos no córrego Consciência, que ia direto pro rio. De 1969 até 1990, todos os anos era essa tragédia. A água ficava vermelha de tanto resíduo e os peixes morriam. Em 1997, estourou um cano na empresa e morreram 50 toneladas de peixes. E continuam morrendo. Conta os moradores que dependem do rio para sobreviver.

Os resultados de diversos relatórios técnicos confirmam índices altíssimos de contaminação por metais pesados na água, sedimentos e peixes. Um relatório do Sistema Estadual de Meio Ambiente (SISEMA - MG) constatou que o nível de zinco nas águas do córrego Consciência, afluente do São Francisco que recebe dejetos da Votorantim, atinge o alarmante índice de 5.280 vezes acima do limite legal. O Cádmio apresenta uma quantidade 1140 vezes acima do permitido; o *chumbo*, 46 vezes; e o cobre, 32 vezes. Sobre a morte de peixes, o relatório do SISEMA concluiu

que isto ocorre porque “O efluente da Companhia Mineira de Metais – ou Votorantim Metais – em estado coloidal, pós diluição pelas águas do rio São Francisco, deposita-se nas guelras dos peixes, na forma de película impermeabilizante, provocando morte por asfixia.

Além dos laudos técnicos, qualquer pessoa pode constatar a presença de metais nas margens do rio. Navegando no córrego Consciência, é possível coletar resíduos tóxicos no solo de suas encostas. De 1969, quando a empresa começou a funcionar, até 1983, quando foi construída a primeira barragem de contenção de resíduos, não houve nenhum controle ambiental. Mesmo após esse período, não houve um controle eficaz da poluição. “As barragens que foram feitas para conter a contaminação estão na beira do rio e não são impermeabilizadas. Além disso, essas barragens têm bombas que jogam os resíduos diretamente no rio (MENDONÇA, 2009).

2.3 Argilas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; Quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa ainda o nome “argila” um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa específica de valores, geralmente inferiores a 2 μm (SOUZA SANTOS, 1989).

Modernamente sabe-se que todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas e de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais contêm as argilas, geralmente, outros materiais e minerais, tais como: “matéria orgânica”, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não-cristalinos ou amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

2.3.1 Estrutura dos argilominerais

As camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraedros ou octaedros. Na folha de tetraedros, FIG. 2, o cátion dominante é o Si^{4+} , mas o Al^{3+} o substitui freqüentemente e o Fe^{3+} ocasionalmente.

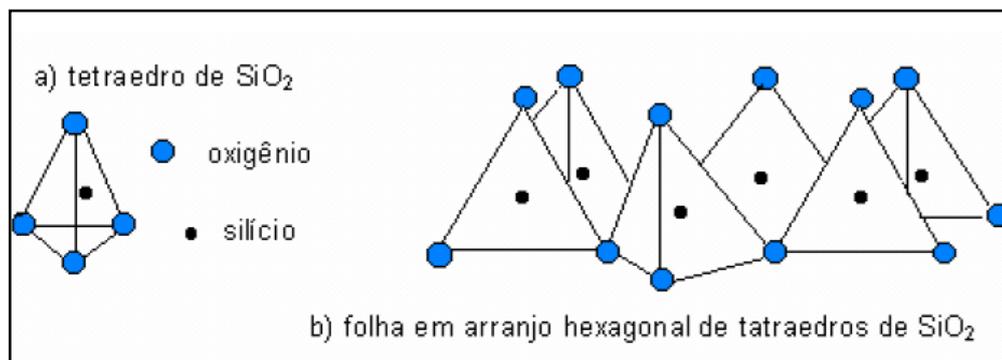


FIGURA 2 - a) arranjo tetraédrico de SiO_4 e b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros.
Fonte – SANTOS (2007)

A folha de octaedros, FIG. 3 (a) e (b), pode ser vista como dois planos de oxigênios estreitamente empacotados com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Esses cátions são usualmente: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} (MOORE, 1989).

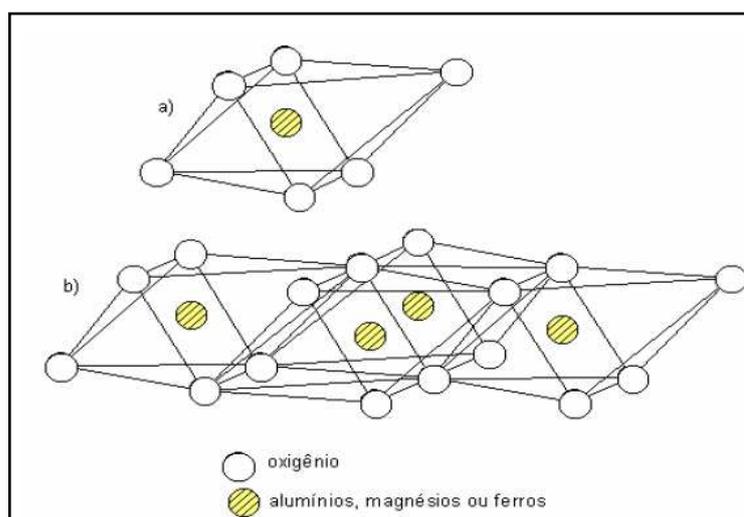


FIGURA 3 - (a) unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas.
Fonte - SANTOS (2007)

Segundo Souza Santos (1989), o comitê Internacional “pour l’Étude des Argiles” recomenda a seguinte subdivisão para os argilominerais cristalinos, em

duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos nos dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos e b) camadas 2:1 ou trifórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:1, se prende ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral conforme pode ser observado na FIG.4.

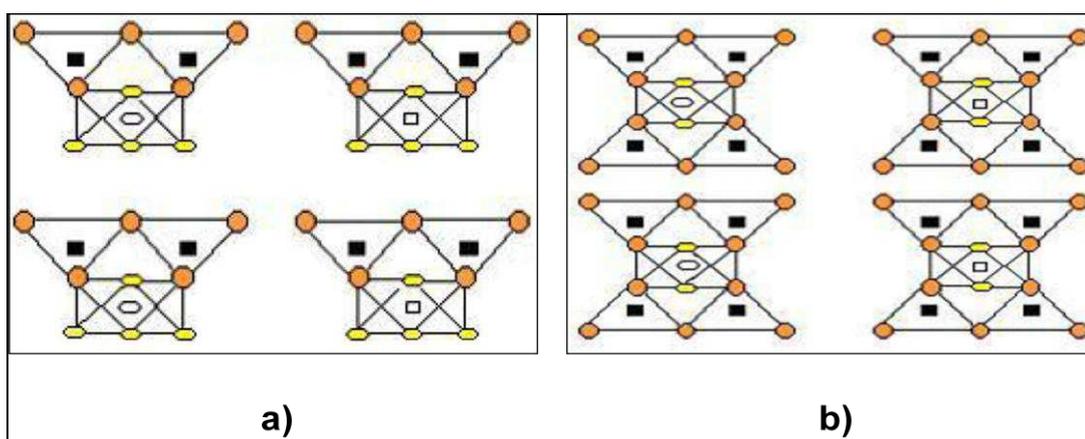


FIGURA 4 - (a) camada tipo 1:1 – agrupamento de 1 folha de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O); (b) camada tipo 2:1 – agrupamento de 2 folhas de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O).

Fonte - SANTOS (2007)

O maior número de argilominerais tem a estrutura lamelar e são formados pelos seguintes grupos principais: a) grupo da caulinita ou de candita; b) grupo da montmorilonita ou dos montmorilonoides ou da esmectita; c) grupo da vermiculita; d) grupo das micas hidratadas ou hidromicas; e) grupo das cloritas; f) grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas; g) grupo das serpentinas; h) grupo da paligorsquita-sepiolita; i) grupo do talco-pirofilita. Já os silicatos de estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita.

Neste trabalho foi utilizado a argila cinza, do grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas, sendo constituída por argilominerais: Caulinita e Mica.

2.3.2 Caulinita

O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em cada camada de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, gibsita, ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio em comum, dando uma estrutura fortemente polar, podendo ser observada na FIG. 5.

A fórmula estrutural da cela unitária é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual é de: 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O . Praticamente não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, a qual é eletricamente neutra; os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) para neutralizar as cargas residuais dos silicatos (SOUZA SANTOS, 1989).

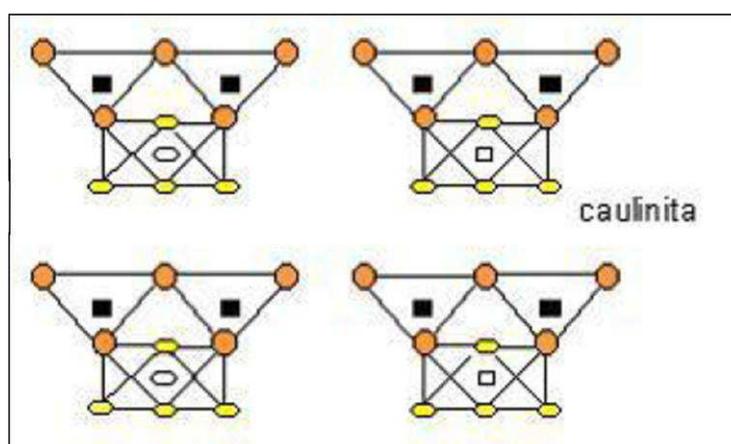


FIGURA 5 – Estrutura cristalina da Caulinita.
Fonte - SANTOS (2007)

2.3.3 Mica

O argilomineral ilita (Mica) tem uma estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, com camadas 2:1, logo, são constituída por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, com a diferença de que, há uma substituição maior de alumínio por silício, o que dá uma maior carga à estrutura cristalina e o cátion neutralizante é o potássio, conforme pode ser visto na FIG. 6. Como conseqüência dessas diferenças, as camadas estruturais são rigidamente ligadas e não expandem, e o argilomineral tem

uma distância interplanar basal fixa de 10,1 Å.

Os minerais do grupo das micas também podem ser divididos em micas ígneas, micas metamórficas e micas argiláceas. As duas primeiras compreendem as micas bem cristalizadas, como moscovita, biotita e flogopita; as micas argiláceas compreendem as ilitas e os argilominerais de camadas interestratificadas em que as ilitas são constituintes (SOUZA SANTOS, 1989).

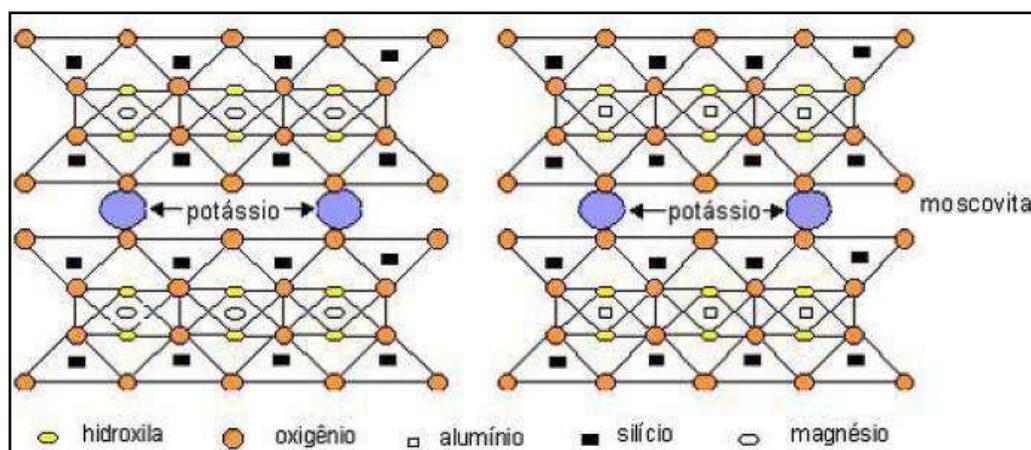


FIGURA 6 - Estrutura cristalina da Mica.
Fonte - SANTOS (2007)

2.3.4 Argilominerais de Camadas Mistas ou Interestratificadas

Segundo Sousa Santos (1989), todos os argilominerais com estrutura em camadas, mas especialmente: ilita, montmorilonita, clorita e vermiculita, freqüentemente ocorrem na natureza em unidades compostas, em que camadas de espessura variável de um tipo estão entremeadas por camadas de espessura variável de outro tipo de argilomineral. Em outras palavras, uma dada partícula de um argilomineral pode ser constituída pelo empilhamento de camadas unitárias alternadas, por exemplo, de ilita e montmorilonita. As camadas sucessivas podem estar empilhadas ao acaso ou regularmente.

Caillère e Hérnin (1949) mostraram quão facilmente os argilominerais expansíveis e não-expansíveis podem ser transformados uns nos outros e Barshad (1948) e Walker (1961) mostraram que essas transformações, dependem da natureza do cátion interlamelar, especificamente do raio iônico e do índice de

coordenação do cátion interlamelar que regula o número de moléculas de água que estão coordenadas (SOUZA SANTOS, 1989).

2.4 Adsorção

A teoria da adsorção é baseada na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Na mistura, há um composto que está diluído na fase fluida, seja gás ou líquido, e um sólido, o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto que está diluído se difunde, indo do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre o seio da solução e a superfície do material sólido. No caso de um sistema de leito fixo ou fluidizado ou um sistema agitado, existe uma componente de difusão forçada originada pelo fluxo da fase fluida (RUTHVEN, 1984).

Quando a molécula atinge a superfície do material sólido, as forças residuais, resultantes do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície do adsorvente, criam um campo de força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo de residência da molécula na superfície é uma função direta da energia com que a molécula é segura e, em termos práticos, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas (HOMEM, 2001).

Segundo Ruthven (1984) dependendo da natureza das forças envolvidas, são diferenciados dois tipos de adsorção: física ou fisissorção e química ou quimissorção.

2.4.1 Adsorção física

A adsorção física caracteriza-se por forças atrativas relativamente fracas, principalmente interações de Van der Waals, ocorre a baixas temperaturas com possibilidade de formação de multicamada de moléculas na fase adsorvida. Geralmente, é reversível. Em decorrência das altas capacidades de retenção alcançadas com a multicamada e a facilidade de recuperação do adsorvente, a

fisissorção é empregada na maioria dos processos de separação e purificação por adsorção (RUTHVEN, 1984).

2.4.2 Adsorção química

Na quimissorção, as forças de interação são equivalentes às de uma reação química, comparativamente mais forte e mais específica que as da fisissorção. A adesão das moléculas fluidas acontece em monocamada e são necessárias elevadas temperaturas para vencer a energia de ativação. Sua principal aplicação é na catálise heterogênea (RUTHVEN, 1984).

O QUADRO 1 mostra as principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.

QUADRO 1 – Critérios de diferenciação entre fisissorção e quimissorção

Critério	Fisissorção	Quimissorção
Adsorvente	todos os sólidos	alguns sólidos
Adsorbato	todos os gases abaixo da temperatura crítica	alguns gases quimicamente reativos
Calor de adsorção	baixo calor de adsorção : 2 à 6 Kcal/mol	alto calor de adsorção
Velocidade de adsorção	rápida, baixa energia de ativação	lenta pode necessitar de uma energia de ativação
Especificidade	não-específica	específica
Cobertura superficial	monocamada ou camadas múltiplas	apenas monocamada
Aplicação em laboratório	determinação da área superficial distribuição do raio de poros	determinação dos sítios ativos e transformação catalítica

Fonte: RUTHVEN (1984)

Conforme visto no QUADRO 1, a fisissorção e a quimissorção são diferenciadas pelos critério, ou seja, dependendo dos critérios adotados, pode-se definir se ocorre fisissorção ou quimissorção.

2.4.3 Argila como Adsorvente

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (RUTHVEN, 1984).

Os processos de adsorção com adsorventes tradicionais como carvão ativado e resinas de troca iônica, empregados no tratamento de efluentes gerados nos diferentes tipos de indústrias, são considerados onerosos, o que dificulta a sua utilização industrial, resultando em um problema tecnológico e/ou econômico.

Desta forma, diversos materiais sorventes não convencionais, tais como: casca de árvore, quitosana, xantato, argila, musgo de turfa, alga, biomassa morta e outros, têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Esses sorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial, tais como: altas capacidades de sorção, abundância e baixo custo (COSTA et al., 1999; BAILEY et al., 1999; REED et al., 1997; SCHNEIDER e RUBIO, 1999).

As argilas são materiais importantes para as indústrias, porque são encontrados em abundância na natureza e, portanto, tem um baixo custo. No conceito moderno, consideram-se as argilas como compostas essencialmente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de um certo grupo de substâncias denominadas argilominerais, que são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura peculiar dos argilominerais que geram uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos (SOUZA SANTOS, 1989).

A Paraíba tem sido um dos maiores produtores de argila, onde hoje atuam cerca de oito empresas, e que apenas uma delas, respondem por 28,12% da produção nacional (SUMÁRIO MINERAL, 2006).

2.4.4 Estudos realizados sobre remoção de metais pesados utilizando o processo de adsorção

COTTET et. al. (2008) estudaram a remoção de Pb^{2+} em soluções aquosas, utilizando argila montmorilonita como sólido adsorvente em reator batelada. Foram estudados os efeitos da temperatura, velocidade de agitação e tempo de contato. Após o teste de adsorção pode-se observar que a adsorção de chumbo pela argila montmorilonita foi eficiente, alcançando resultados superiores a 90% de adsorção.

INGLEZAKIS (2007) estudou a remoção de $Pb(II)$ em soluções aquosas, operando com reator em batelada, utilizando clinoptilolita e bentonita como adsorventes. Observou-se que a bentonita foi mais eficiente na remoção do $Pb(II)$ que a clinoptilolita, alcançando 100% de remoção a temperatura ambiente e com agitação de 100rpm, enquanto que, a clinoptilolita alcançou 55% de remoção.

AYARI (2007) estudou a retenção de chumbo em soluções aquosas usando argila bentonita como adsorvente, na redução de contaminates em efluentes industriais, os experimentos foram realizados em reatores bateladas. Foi percebido que, a capacidade de adsorção do chumbo depende do cátion de compenção existente na argila bentonita, assim, foi estudado os seguintes cátions mono, di e tri valentes: (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+}). De acordo com os resultados, a remoção varia seguindo a ordem decrescente metal-bentonita: $Al-bent > Fe-bent > Na-bent > Li-bent > Ca-bent > Mg-bent > K-bent$.

ROSOLINO (2006) estudou a remoção dos íons Pb^{+2} de soluções aquosas, no processo descontínuo, utilizando argila natural, caulinita, e a zeólita NaY. Os resultados indicaram que a zeólita NaY e a caulinita apresentam uma boa capacidade de retenção de cátions chumbo(II), tendo removido uma maior quantidade do íon metálico presente em solução em um período de 24h.

MALANDRINO et. al (2006) estudaram a adsorção de metais pesados na vermiculita, verificando: a influencia do pH e ligantes orgânicos, em processo contínuo na coluna de leito fixo. Podê-se concluir, que a vermiculita apresenta boa eficiência de adsorção na remoção de metais pesados em soluções aquosas, e que

essa eficiência diminui com a diminuição do pH e a capacidade de adsorção aumenta de acordo com a seguinte ordem: $Mn^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$.

BARBIER (2000) estudou a adsorção do chumbo e cádmio em soluções aquosas, em reatores bateladas, analisando a influência do pH e da concentração do metal, utilizando argila montmorilonita. Foi constatado que a remoção é mais efetiva na remoção do chumbo que no cádmio, e que a adsorção aumenta com o aumento do pH.

AHMED et al. (1998) estudaram a remoção de chumbo e cádmio pela zeólita Na-Y, em sistema batelada, e verificaram que a remoção de chumbo é muito maior que a de cádmio sob as mesmas condições.

CURKOVIC et al. (1997) estudaram a remoção de cádmio e chumbo com zeólita clinoptilolita. A remoção de chumbo foi de cerca de 90% enquanto a de cádmio ficou entre 45 e 70% para uma concentração inicial de 2,5 mmol/L de ambos os metais.

LOIZIDOU (1985) estudou a remoção de metais pesados utilizando a zeólita natural clinoptilolita, proveniente da Grécia e Estados Unidos. Observou que a $pH < 5,0$ esta zeólita demonstrou uma capacidade de troca iônica seletiva para alguns metais pesados obedecendo a seguinte série: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+}$

BLANCHARD et al. (1984), estudaram a remoção de Pb^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Co^{2+} de efluentes sintéticos utilizando a zeólita natural clinoptilolita com partículas de 0,315mm de diâmetro e utilizando uma concentração inicial de 15mEq/L a $pH=5,5$. A seguinte seletividade foi observada: $Pb^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$

2.5 Tecnologia da Estabilização por Solidificação (E/S)

Os resíduos sólidos perigosos recebem um pré-tratamento ou tratamento por meio da E/S por requererem cuidados especiais quanto à coleta, ao acondicionamento, ao transporte e ao destino final devido a sua substancial periculosidade à saúde humana e aos organismos vivos.

Atualmente são conhecidos inúmeros processos de tratamento de resíduos industriais que podem ser agrupados em três grandes classes: (a) processos de tratamento físicos; (b) processos de tratamento químicos e (c) processos de tratamento biológicos. Entre esses processos, alguns dos mais conhecidos são a incineração (tratamento químico), por constituir-se num processo de destruição e único recomendado para muitos resíduos; o encapsulamento (tratamento físico), muito útil para a disposição de resíduos em aterros e o *landfarming* (tratamento biológico) ocorre através da disposição do resíduo no solo (SILVA, 2007). A E/S pode ser considerado um processo de tratamento físico-químico.

A E/S constitui uma importante opção de tratamento para os quais os outros tratamentos apresentam limitações técnicas e/ou econômicas, sendo capazes de tratar as frações resultantes dos outros processos, por exemplo, lodos resultantes de estações de tratamentos ou de lagoas de sedimentação, e cinzas tóxicas resultantes da incineração. Desta forma, os processos E/S constituem, inegavelmente, uma importante área das tecnologias ambientais, tendo sido por diversas vezes considerada, em muitos relatórios governamentais e publicações científicas, como a “melhor tecnologia disponível comprovada” (SHI e SPENCE, 2004).

2.5.1 Definições

Segundo a USEPA, a E/S é uma tecnologia que vem sendo usada à cerca de cinquenta anos para tratar uma variedade de resíduos em vários países e historicamente tem sido uma alternativa dentre as principais tecnologias disponíveis para o tratamento de resíduos sólidos industriais que não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente em que foram gerados e na sua condição original (STEGEMANN e BUENFELD, 2003).

Para facilitar a compreensão do presente trabalho, torna-se importante adotar uma definição do processo de estabilização por solidificação, a qual servirá de referência durante todo o trabalho.

Brito 2007 define a E/S como sendo 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.

2.5.2 Classificação dos Processos de E/S

Os processos de E/S podem ser classificados conforme os agentes solidificantes utilizados no processo e local. Com relação aos agentes de solidificação, destacam-se os grupos orgânicos e inorgânicos. Pertencente ao grupo inorgânico destaca-se o emprego de matrizes de cimento, que utiliza hidróxido de cálcio, pozolonas, vermiculita e silicatos solúveis. Pertencente ao grupo orgânico destaca-se os sistemas baseados em asfalto/betume, poliéster, polietileno, polibutadieno, epoxy, uréia/formaldeído e materiais cerâmicos (LIU, 1999).

A classificação associada ao local é dividida em 04 processos principais, *in situ*, *ex situ*, *móvil plant* e *in plant*. No processo *in situ* a adição de agentes solidificantes é diretamente em lagoas ou por meio de injeção de materiais solidificantes ou estabilizantes no sub-solo. No processo *móvil plant* a solidificação é realizada em um equipamento móvel ou facilmente transportado de um local para outro. No processo *in plant*, a solidificação é realizada numa planta de tratamento projetada especificamente para solidificar e estabilizar um determinado volume de resíduo. No processo *ex situ*, os agentes solidificantes são adicionados aos resíduos estocados em locais onde não foram gerados, e que após a mistura e cura o resíduo solidificado é disposto em aterro ou no próprio tambor (BRITO, 2007).

2.5.3 Grupo de aglomerantes inorgânicos usados na E/S

Dentre os principais agentes aglomerantes inorgânicos destacam-se o cimento Portland comum, os materiais pozolânicos e as argilas.

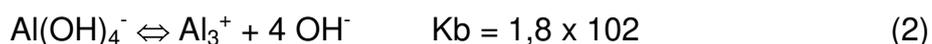
2.5.3.1 E/S baseado em cimento Portland comum (CPC)

Os principais objetivos do tratamento E/S é reduzir a mobilidade dos contaminantes, minimizar os líquidos livres, e aumentar a resistência física do resíduo. Os processos baseados em cimento *Portland* alcançam esses objetivos pela formação de um sólido granular ou monolítico que incorpora o material residual e imobiliza os contaminantes. Nos sistemas baseados em cimento, com a adição da água ocorre a formação de uma pasta resistente que terá como função solidificar (com possível estabilização) os resíduos contaminados (CONNER, 1990).

Na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. O processo de hidratação do cimento inicia-se quando a água entra em contato com a superfície das partículas do cimento, sendo esta etapa descrita por meio da seguinte equação química (1):



Os íons $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ comportam-se como uma base, sendo que uma pequena parte deles se dissocia em íons Al^{3+} e OH^- em solução, estabelecendo um equilíbrio comandado pela constante básica K_b . Este fenômeno é o responsável pelo aumento do pH do meio:



A ocorrência destas reações químicas provoca a dissolução das fases anidras que compõem o cimento proporcionando um aumento das concentrações dos íons Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ em solução. Este processo continua até que um estado de saturação da solução, em relação à dissolução do cimento, seja alcançado. Desta forma, o processo atinge um estado de equilíbrio químico e a dissolução do cimento é interrompida. Entretanto, em relação aos produtos da reação de hidratação, o equilíbrio alcançado não é estável, ou seja, a solução está supersaturada em relação aos compostos formados e, por esse motivo, existe uma tendência natural para que ocorra a precipitação desses produtos (GEORGE, 1994).

Apesar de favorecida, a precipitação dos hidratos envolve um processo lento de nucleação, durante o qual não ocorre precipitação. Esse tempo de espera para

que se atinja as condições ideais para a precipitação é conhecido como “período de indução”. Este estado de equilíbrio metaestável é mantido até que se vença a barreira de energia de ativação (E_a) necessária à formação dos primeiros germes dos cristais dos hidratos (GEORGE, 1994).

A partir da formação destes germes de hidratos a velocidade do processo não é mais limitada pela E_a , uma vez que a precipitação passa a ocorrer por meio do crescimento deles. Dessa maneira, íons de Ca^{2+} e $Al(OH)_4^-$ são retirados da solução, proporcionando a retomada da dissolução das partículas de cimento, o que possibilita um contínuo crescimento dos hidratos (GEORGE, 1994).

A vantagem de usar o cimento é a compatibilidade com metais pesados e substâncias oxidantes. Por outro lado, o uso de cimento apresenta como aspecto limitante, o retardo do tempo de cura quando o processo de E/S é realizado com resíduos contendo solventes orgânicos, óleos e produtos a base de sulfatos (MALONE et al. 1980).

2.5.3.2 E/S baseado em materiais pozolânicos

A E/S baseada em materiais pozolânicos envolve silicatos e aluminosilicatos, onde não ocorre reação cimentícia isolada, mas substâncias em formas cimentícias que combinam com a cal ou cimento em água em temperatura ambiente. O primeiro mecanismo de contenção é o aprisionamento físico do contaminante na matriz pozolânica. Exemplos de pozolanas comuns são cinzas volantes, pedra pomes e escória de alto forno. Pozolanas contendo quantidades significantes de silicatos distingue-se dos materiais à base de cal. O produto final pode variar de um material mole granulado fino para um material duro coesivo similarmente parecido com o cimento. Reações pozolânicas são geralmente mais lentas que as reações cimentícias. Alguns dos resíduos que tem sido E/S com materiais pozolânicos incluem borras oleosas, lodos de galvanização contendo vários metais (alumínio, níquel, cobre, chumbo, cromo e arsênio), resíduos ácidos e creosoto (BARTH et al., 1989).

2.5.3.3 E/S baseado em argilas

As argilas têm sido empregadas com frequência em diversos processos industriais, tais como no tratamento de água, na remoção de materiais corantes dissolvidos em óleos minerais, vegetais e animais, no refino de óleos e outros.

A utilização da argila como agente solidificante no tratamento de resíduos, passou a ser investigada a partir da constatação de que os processos clássicos de E/S a base de cimento e cal, não eram eficientes para todos os tratamentos de resíduos, sobretudo, os que apresentam alto conteúdo de orgânicos (LA GREGA, 1994).

Mecanismos químicos podem interferir com a E/S em processos a base de cimento, por meio de adsorção química, complexação, precipitação e nucleação. Alguns orgânicos problemáticos incluem os óleos e graxas e os fenóis (ARAFAT et al., 1990; VIPULANANDAM e KRISHNAN, 1990). Por este motivo, pesquisas recentes têm explorado o uso de materiais adsorventes para ajudar a reduzir a lixiviação de alguns contaminantes quando solidificados. Sob este sistema, o sorbente com o contaminante adsorvido, pode ser incorporado dentro de uma matriz cimentícia.

Materiais tais como: resinas de troca iônica, argilas e zeólitas podem ser classificadas como sorbentes. A adsorção permite o uso combinado de agentes estabilizantes para ajudar a imobilizar compostos presentes em resíduos tóxicos tais como óleos, os quais não são facilmente estabilizados sob condições normais (WILES, 1987).

2.5.4 Estudos Realizados acerca da Estabilização por Solidificação (E/S)

BRITO (2009) estudou os efeitos da integridade e retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação, utilizando como aglomerante: cimento Portland comum, bentonita sódica e hidróxido de cálcio, e o resíduo sólido sintético contendo: óxido de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , nas proporções de 0, 40, 50 e 60% de resíduo. Verificou-se nos ensaios de integridade que o aumento da absorção de água diminuía a resistência à compressão. E para os ensaios de lixiviação o aumento da concentração de resíduo também aumentava a concentração do extrato

lixiviado e solubilizado. O uso de cimento Portland comum, bentonita sódica e hidróxido de cálcio como aglomerante se mostrou ideal para retenção de metais pesados, evitando a lixiviação e solubilização para o meio ambiente e reduzindo os custos do processo.

GUIMARÃES (2008) desenvolveu no LABGER (Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos) um estudo afim de, realizar o tratamento do lodo primário resultante da estação de tratamento de efluentes de curtume e avaliar o material resultante da estabilização por solidificação aplicando o protocolo específico de avaliação deste processo. 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.

ZHANG et al. (2008) estudaram os efeitos da adição de sacarose e sorbitol na hidratação do cimento *Portland*, contendo 1% de Pb e 1% de Zn durante o processo de E/S, e verificou que adições controladas de sacarose ou sorbitol podem acrescentar flexibilidade à manipulação do resíduo contendo metal pesado e cimento, particularmente quando precisa ser transportado por caminhão ou oleoduto entre a planta de tratamento e o local de disposição, sem afetar seu desempenho de resistência a compressão e lixiviação a longo prazo.

ROJAS (2007) estudou a E/S em um solo contaminado com grande quantidade do resíduo industrial, borra oleosa ácida, utilizando como aglomerante o cimento *Portland* (CP-V ARI) da marca Cauê. A técnica de E/S mostrou-se eficiente quanto à redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Devido, porém, aos elevados valores obtidos na relação entre DQO/DBO, pode-se afirmar que o lixiviado apresentou uma baixa biodegradabilidade.

YIN (2006) estudou a E/S em solo contaminado por chumbo utilizando como aglomerante: cimento *Portland* comum (OPC) e cinzas de casca de arroz (RHA). Os resultados indicaram que o uso da mistura de cimento *Portland* comum e cinzas de casca de arroz como aglomerante no processo de E/S, foi mais favorável nos ensaios de lixiviação que utilizando apenas cimento *Portland* comum, porém, por

outro lado, a substituição parcial de OPC por RHA como aglomerante, reduziu à resistência a compressão das amostras solidificadas.

SHAWABKEH (2005) estudou a estabilização por solidificação dos íons de cádmio na matriz areia-cimento-argila com varias composições diferentes para determinar a eficiência na adsorção do cádmio e verificou que a amostra que apresentou a maior capacidade de troca catiônica com 53,1 meq/100 g e resistência a compressão de 11,05 N/mm² foi: 25% de areia, 50% de cimento e 25% de argila. Os dados de equilíbrio da remoção de Cd²⁺ que utilizou esta amostra, indicou uma adsorção em multi-camadas, que poderia ser adsorção de Runauer–Emmett–Teller utilizando modelo isotérmico com um coeficiente de regressão de 0,999. O máximo adsorvido de cádmio obtido deste modelo foi 82,618 mg/g. A mobilidade de Cd²⁺ em solução ácida após as 18 h inicial de mistura foi 66,06 mg quando a amostra tinha 6,0 g Cd²⁺. Este valor diminuiu para 14,33 mg quando a amostra tinha 1,0 g Cd²⁺. A introdução de argila na amostra aumentou a capacidade de sorção enquanto a presença de areia e cimento aumentou sua resistência à compressão.

HEREK (2005) estudou a estabilização por solidificação do lodo da indústria têxtil em material cerâmico, nas dosagens de 0%, 10% e 20% de massa de lodo em relação à argila para construção dos tijolos. Esses tijolos foram submetidos à testes de resistência à compressão, lixiviação, solubilização e absorção de água nos tempos de cura de 7, 14, 28 e 90 dias. Verificou-se nas condições estudadas que os tijolos apresentaram boa resistência à compressão; e bons resultados de análise do lixiviado e solubilização. O teste de absorção de água mostrou que os tijolos apresentaram uma boa porcentagem de absorção. Portanto, a fabricação de tijolos com lodo de lavanderia incorporado em argila mostra-se como um processo promissor na possibilidade de seu reaproveitamento na construção civil e contribuindo assim para a minimização do lodo têxtil gerado.

PRIM (2004) estudou em matrizes de cimento *Portland* comum, os efeitos de diferentes percentagens de lodo da indústria têxtil e o tempo de cura sobre a resistência à compressão de matrizes estabilizadas por solidificação. Foram analisados cinco níveis do fator percentual de lodo (0, 10, 20, 30 e 40%) e três níveis no fator tempo de cura (7, 14 e 28 dias). Os resultados mostraram uma interação significativa entre o percentual de lodo e o tempo de cura ao nível de 1% de

probabilidade, podendo esse material ser aproveitado na indústria da construção civil, segundo as normas NBR 7170 e NBR 7171, para fabricação de argamassas, blocos vazados de concreto simples e tijolo maciço.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais que foram utilizados na pesquisa, as técnicas utilizadas para caracterizar a argila cinza, tratamento das argilas, os procedimentos operacionais para a realização dos ensaios e o planejamento dos experimentos.

A pesquisa foi realizada na Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, nos laboratórios: LABNOV (Laboratório de Novos Materiais) e LABGER (Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos), situados na UAEQ (Unidade Acadêmica de Engenharia Química), na cidade de Campina Grande - PB.

O diagrama de bloco apresentado na FIG. 7, apresenta as etapas da pesquisa que foram realizadas.

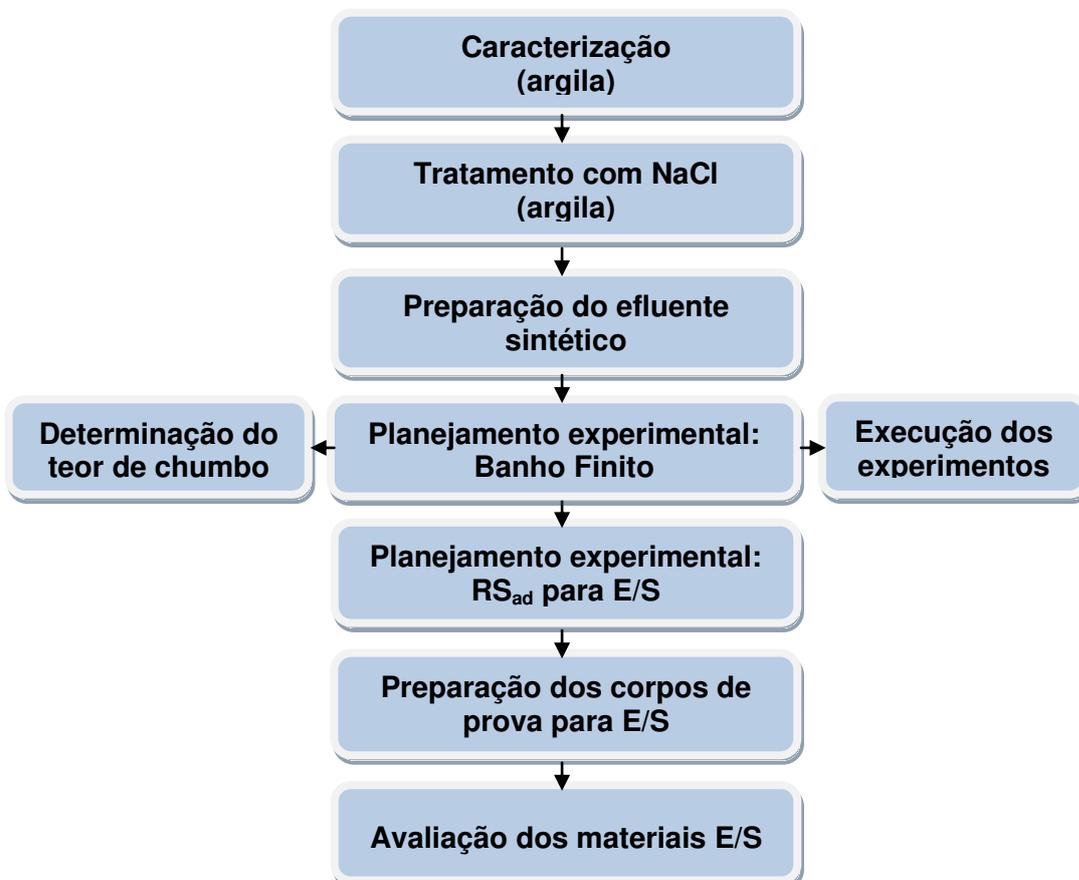


FIGURA 7 – Diagrama de blocos da metodologia experimental

3.1 Materiais

- Argila cinza - Süd-Chemie do Brasil Ltda.
- O aglomerante foi uma mistura de 50% da argila cinza e 50% de cimento Portland comum (POTY- CII-Z-32RS)
- Nitrato de Chumbo $Pb(NO_3)_2$ - VETEC
- Ácido Nítrico (HNO_3) - MERCK
- NaCl P.A. - VETEC
- Ácido acético glacial - VETEC
- Hidróxido de Sódio (NaOH) - MERCK
- Vidrarias
- Agitador magnético, Shaker – Biotech International
- pHmetro Digital, Gehaka - PG 2000
- Balança analítica, Marte – AI 200 C
- Bomba a vácuo, Quimis – O 355 B
- Estufa Fanem – 315 SE
- Equipamento de lixiviação – G.S.
- Dinamômetro – Kratos
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica - Shimadzu Modelo AA - 6800.

3.2 Metodologia utilizada para caracterização da argila cinza

Para a caracterização das amostras foram realizadas as seguintes técnicas:

- Difração de Raios-X (DRX);
- Espectrofotometria de Raio – X por Energia Dispersiva (EDX);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG);

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X é empregada para identificar as principais fases presente na argila cinza. A técnica permite o estudo de um sólido a nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos. Neste trabalho, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos Raios - X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. As amostras foram analisadas no difratômetro de Raios-X Shimadzu XDR-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,02 Θ e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo de 2θ percorrido de 5° a 45° . A referida análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais (LEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.2 Espectrofotometria de Raio-X por Energia Dispersiva - EDX

A análise química a partir da Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada a malha 200 mesh. A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu 720, no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura teve como finalidade verificar a morfologia da argila cinza. A amostra na forma de pó foi recoberta com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) por um metalizador, fixada ao porta amostra por uma fita adesiva de carbono. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN-SP) e do

Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

3.2.4 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

Análise Térmica é o nome dado a um conjunto de técnicas termoanalíticas que investigam transformações físicas e/ou químicas dependentes da temperatura. As análises térmicas foram realizadas em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da Shimadzu, com uso de vazão de 100 mL/min. De ar, desde temperatura ambiente até 1000°C, utilizando razão de aquecimento de 10 °C/min. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de ATD, as análises foram realizadas na USP.

3.3 Tratamento da argila

As amostras da argila cinza foram submetidas a um tratamento com cloreto de sódio, de modo a obtê-las na forma mais sódica possível, pois assim, facilita o processo de adsorção. Este tratamento foi realizado dispersando-se uma amostra da argila em solução de cloreto de sódio (2M), segundo a relação 1g de argila/25 mL de solução, a temperatura ambiente e sob agitação por 24 h, ao final do período de agitação foi separada por filtração a vácuo e o material sólido foi levado à estufa a 60 °C até que estivesse completamente seca.

3.4 Preparação do efluente sintético

Para a obtenção da concentração de chumbo a 10, 30 e 50 ppm foi utilizado o sal de nitrato de chumbo $Pb(NO_3)_2$, e após a realização de cálculos¹ obtivemos as concentrações iniciais de chumbo em solução, sabendo-se que a concentração inicial é uma das variáveis da matriz de ensaios.

¹ Os cálculos encontram-se no apêndice

As soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) foram diluídas a 3 %, com a finalidade de ajustar o pH em 3,0; 4,0 e 5,0, durante os ensaios de banho finito, sendo este pH um parâmetro previamente estipulado.

3.5 Planejamento experimental utilizado no banho finito

Nesta etapa do trabalho foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de três tipos de fatores no experimento. O experimento teve como objetivo verificar se existe efeito significativo entre a concentração, a velocidade de agitação e o pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o *Software Minitab 15.0* (MINITAB, 2006).

Foi adotado um fatorial 2^3 com três (3) pontos centrais. Os fatores adotados foram: concentração (10, 30 e 50 ppm); velocidade de agitação (100, 150 e 200 rpm) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na TAB. 2, totalizando onze (11) experimentos, denominados 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores.

TABELA 2 - Matriz de entrada dos dados do experimento no Minitab 13.0

Exp	Fator Conc. (ppm)	Fator Agit. (rpm)	Fator pH	Nível do Fator Conc. (ppm)	Nível do Fator Agit. (rpm)	Nível do Fator pH	Variável Resposta (% de remoção)
1	-1	-1	-1	10	100	3	Y_1
2	+1	-1	-1	50	100	3	Y_2
3	-1	+1	-1	10	200	3	Y_3
4	+1	+1	-1	50	200	3	Y_4
5	-1	-1	+1	10	100	5	Y_5
6	+1	-1	+1	50	100	5	Y_6
7	-1	+1	+1	10	200	5	Y_7
8	+1	+1	+1	50	200	5	Y_8
9	0	0	0	30	150	4	Y_9
10	0	0	0	30	150	4	Y_{10}
11	0	0	0	30	150	4	Y_{11}

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 2^3 (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Outra razão para usar $2^3 + 3$ pontos centrais é a suposição de linearidade nos efeitos dos fatores, quando se usa 2^3 . Não existindo a curvatura, os pontos centrais estarão no (ou próximo do) plano passando através dos pontos fatoriais. Se houver curvatura os pontos centrais não estarão no plano, não passando através dos pontos fatoriais.

3.5.1 Análise Estatística dos Dados do Banho Finito

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 – QMR) e variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos tratamentos ou fatores (quadrado médio dos tratamentos – QMTrat). O teste baseia-se em duas hipóteses:

- H_0 : Não existe efeito principal dos fatores (concentração, velocidade de agitação e pH), interação e curvatura (médias são iguais);
- H_a : Existe pelo menos um efeito principal dos fatores (concentração, velocidade de agitação e pH), 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. 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).

3.5.2 Valor P e Análise de Variância (ANOVA): Banho Finito

Foi realizada a Análise de Variância, para decidir com certo nível de confiança, se os efeitos são ou não são significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura. A análise de variância do experimento obedece ao seguinte esquema básico, mostrado no TAB 3.

TABELA 3 - Análise de variância (ANOVA) para três fatores

Fontes de Variação	G.L	Soma Quadrática	Soma Quadrática Ajustada	Quadrado Médio Ajustado	Valor P ^{1 e 2}
Regressão	7	SQ _{regressão}	SQA _{regressão}	QMA _{regressão}	-
Erro Residual	3	SQ _{erro residual}	SQA _{erro residual}	QMA _{erro residual}	-
Falta de Ajuste	1	SQ _{falta de ajuste}	SQA _{falta de ajuste}	QMA _{falta de ajuste}	-
Erro Puro	2	SQ _{erro puro}	SQA _{erro puro}	QMA _{erro puro}	-
Total	10	SQ _{total}	-	-	-
R ²	R ² max				

1: Efeito Significativo ($p \leq 0,05$); 2: Efeito Não Significativo ($p > 0,05$); G.L: Graus de liberdade; R²: Coeficiente de Determinação explicável; R²max: percentagem máxima explicável
 Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003); MINITAB 15.0 (2006).

O coeficiente de determinação foi calculado usando a expressão 3:

$$R^2 = \frac{SQ_{efeito\ principal}}{SQ_{total}} \quad (3)$$

Enquanto que a porcentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a expressão 4:

$$R_{máx}^2 = \frac{SQ_{total} - SQ_{erro\ puro}}{SQ_{total}} \quad (4)$$

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

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

Se houver curvatura, é válido usar um modelo quadrático.

3.5.3 Modelo: Fatorial 2³ com Ponto Central

A modelagem normalmente é realizada ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatoriais (MONTGOMERY, 1997). No planejamento fatorial 2³ com 3 pontos centrais o modelo que poderá ser adotado é o apresentado na expressão 5 admitindo-se que as superfícies apresentem significância de todos os coeficientes e de suas respectivas interações.

$$\hat{V}R = \beta_0 + \beta_1 \times \text{Conc} + \beta_2 \times \text{Agit} + \beta_3 \times \text{pH} + \beta_4 \times \text{Conc} \times \text{Agit} + \beta_5 \times \text{Conc} \times \text{pH} + \beta_6 \times \text{Agit} \times \text{pH} + \beta_7 \times \text{Conc}^2 + \beta_8 \times \text{Agit}^2 + \beta_9 \times \text{pH}^2 + \varepsilon \quad (5)$$

Onde $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6, \beta_7, \beta_8$ e β_9 são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que concentração (Conc), Velocidade de agitação (Agit) e pH representam os fatores adotados.

Logo:

$\hat{V}R$: Variável resposta;

β_0 : Média geral modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente a concentração;

β_2 : Coeficiente do modelo referente a velocidade de agitação ;

β_3 : Coeficiente do modelo referente ao pH;à;

² 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).

β_4 : Coeficiente do modelo referente à interação concentração e velocidade de agitação;

β_5 : Coeficiente do modelo referente à interação concentração e pH;

β_6 : Coeficiente do modelo referente à interação velocidade de agitação e pH;

β_7 : Coeficiente do modelo referente à interação da concentração ao quadrado

β_8 : Coeficiente do modelo referente à interação da agitação ao quadrado

β_9 : Coeficiente do modelo referente à interação do pH ao quadrado

ε : Erro experimental.

3.6 Realização experimental do banho finito

A capacidade de remoção do chumbo, Pb^{2+} , pela argila cinza foi avaliada por meio de ensaios em banho finito, ou ensaios de adsorção, que teve como objetivo determinar a capacidade de remoção do metal chumbo (Pb^{2+}) pela argila cinza.

Foram utilizadas soluções de $Pb(NO_3)_2$, na faixa de concentração de 10, 30 e 50 ppm, fonte do metal a ser removido, conforme tem 3.4.

Segundo Kleinübing (2006) a faixa ótima de pH para trabalhar com o chumbo é entre 3 e 5,5 e para Santos (2005) a faixa ótima é entre 2,0 e 5,0; sendo assim, foi escolhido para este trabalho os pH de 3,0; 4,0 e 5,0; pois o processo de adsorção com íons metálicos polivalentes necessita de baixos valores de pH na solução, de maneira a evitar a precipitação do chumbo. Também, foram analisadas as velocidades de agitação durante o processo de banho finito, que foi adotado na faixa de 100; 150 e 200 rpm.

Os ensaios de banho finito, FIG. 8, constaram da dispersão de 0,5 g de argila cinza tratada, em 50 mL de solução de $Pb(NO_3)_2$, com o pH sendo controlado a cada hora e com agitação constante durante 5 h, de acordo com o planejamento previamente estabelecido. Ao final deste período, foi realizada uma filtração a vácuo e o filtrado foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica (Espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian e modelo AA400), para a obtenção da quantidade de Pb^{2+} removido da solução, por grama de argila cinza, sendo essa metodologia aplicada a todas as amostras.



FIGURA 8 - Ensaio de Banho Finito

3.7 Determinação do teor de chumbo

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido, preciso e por usar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (Q_{eq}) foram obtidas através das equações, 6 e 7, respectivamente:

$$\%Rem = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (6)$$

Onde:

%Rem = percentagem de remoção

C_o = concentração inicial (ppm)

C = concentração final (ppm)

$$Q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (7)$$

Onde:

Q_{eq} : capacidade de remoção (mg de metal.g⁻¹ do adsorvente)

V: volume da solução (mL)

m: massa do adsorvente (g)

C_0 : concentração inicial (ppm)

C_{eq} : concentração no equilíbrio (ppm)

3.8 Realização do Experimento: Tratamento físico-químico do Resíduo Sólido da Adsorção

Na preparação dos corpos de prova, foram considerados os aspectos proposto por Brito (2007) e que estão estabelecidos no Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação. Estes aspectos estão relacionados com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório, conforme TAB. 4.

TABELA 4 - Aspectos Operacionais

Aspectos Operacionais	Parâmetros
Tempo de preparação das amostras	14 dias ¹
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

¹- Adaptado de Brito (2007): Redução do tempo de 28 para 14 dias.

Fonte: BRITO (2007)

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

- Inicialmente, foram pesados separadamente o aglomerante e o resíduo sólido da adsorção (contaminante), utilizando uma balança analítica com precisão de 0,01g;
- O aglomerante e o RS_{ad} foram bem misturados e, em seguida, adicionado água até obter uma pasta homogênea. O tempo de preparação do corpo-de-prova foi iniciado a partir do contato da mistura com a água;
- O interior do molde foi lubrificado com óleo mineral, para facilitar o desmolde do corpo-de-prova;
- A pasta foi colocada aos poucos no interior do molde, tendo-se o cuidado de comprimir bem, 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 14 dias de preparação da amostra, e finalmente, foram realizados os ensaios referentes aos critérios de avaliação de materiais.
- Durante a confecção dos corpos-de-prova, a temperatura ambiente e a umidade relativa foram registradas e verificadas se estavam dentro da faixa estabelecida no Protocolo, segundo BRITO (2007).

A FIG. 9 (a) mostra o molde cilíndrico utilizado para preparar os corpos de prova e a FIG. 9 (b) mostra os corpos de prova A, B, C e D após a desmoldagem e aptos à avaliação



FIGURA 9 – (a) Moldagem dos corpos de prova e (b) Corpos de prova após estabilização por solidificação com os tratamentos A, B, C e D aptos à avaliação

3.9 Planejamento experimental: tratamento do resíduo sólido gerado

Foi realizando um segundo planejamento experimental, para ser utilizado na etapa de tratamento de resíduo sólido gerado na etapa de remoção do chumbo. O resíduo sólido gerado foi denominado: Resíduo sólido gerado na adsorção (RS_{ad}).

Para decidir se existia diferença significativa entre o percentual de resíduo nos tratamentos E/S, realizou-se uma comparação utilizando um planejamento experimental completamente aleatório com um único fator (*One-way*).

O objetivo de realizar o experimento foi verificar se existia diferença significativa dos resultados obtidos entre os percentuais de resíduo contendo chumbo.

O fator adotado foi o percentual de resíduo sólido da adsorção (RS_{ad}). Onde foram utilizados quatro tratamentos com as seguinte composições, conforme QUADRO 2.

QUADRO 2 – Fatores adotados no planejamento experimental do RS_{ad}

Experimento	Composição
Tratamento A	0% de RS_{ad} e 100% de aglomerante
Tratamento B	10% de RS_{ad} e 90% de aglomerante
Tratamento C	20% de RS_{ad} e 80% de aglomerante
Tratamento D	30% de RS_{ad} e 70% de aglomerante

3.9.1 Análise Estatística

Para verificar se existiam diferenças entre as respostas médias dos tratamentos (fator: percentual de resíduo), realizou-se a Análise de Variância (ANOVA).

O procedimento foi utilizado para inferir se tais diferenças realmente existem a determinado nível de confiança (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; MONTGOMERY, 1996).

Neste caso, a idéia foi realizar a decomposição da variação, ou seja, das variâncias em: variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo – QMR) e variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos tratamentos ou fatores (quadrado médio dos tratamentos – QMTrat).

Nesta etapa do trabalho foram testadas duas hipóteses, para saber se as médias dos tratamentos foram iguais ou não. Neste caso, para verificar se existem diferenças entre as respostas médias dos tratamentos (fator: % de resíduos da adsorção). O teste se baseia em duas hipóteses:

- H_0 : (hipótese nula) – Admite que as médias do fator % de resíduo da adsorção são todas iguais;
- H_a : (hipótese alternativa) – Admite que as médias do fator % de resíduo da adsorção não são todas iguais.

A TAB. 5 mostra o resultado da análise de variância (ANOVA) para o experimento com um único fator

TABELA 5 – Resultado da Análise de Variância

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (G.L.)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	Valor $p^{1 e 2}$
Tratamento	N-1	SQ _{tratamento}	MQ _{tratamento}	-
Erro	n-1	SQ _E	MQ _E	-
Total	n-k	SQ _T	-	-

1 – Significativamente diferente ($p < 0,05$); 2 – Não significativo ($p \geq 0,05$)

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003); MINITAB (2006).

A TAB. 5 mostra que se pode encontrar um valor de p para a estatística de teste conforme critério de decisão:

- Se o valor- p for $\leq 0,05$ a determinado nível de significância, as médias do % de resíduo da adsorção são significativamente diferentes a 5% (rejeitamos a hipótese nula, H_0);
- Se o valor- p for $> 0,05$ a determinado nível de significância, as médias do % de resíduo da adsorção não são significativamente diferentes a 5% (não rejeitamos a hipótese nula, H_0)

3.9.2 Comparações Múltiplas de Médias

O teste de comparações múltiplas de médias foi efetuado quando existe diferença entre as médias dos fatores, pois completa a análise comparando e mostrando o resultado de todas as combinações de pares de médias entre as normas e as concentrações.

Foi aplicado o teste de *Tukey*, para determinar quais as médias são estatisticamente diferentes ao nível de 1 ou 5% de probabilidade. O teste de *Tukey*

foi aplicado para obter o valor da diferença mínima significativa (*d.m.s*) entre duas médias. De acordo com o teste de *Tukey*, duas médias são estatisticamente diferentes toda vez que o valor absoluto da diferença entre eles for igual ou maior do que a diferença mínima significativa. Para obter o valor da *d.m.s* pelo teste de *Tukey* basta usar a equação 8:

$$d.m.s = q \cdot \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad (8)$$

Onde:

d.m.s - Diferença mínima significativa

q - Valor dado na tabela ao nível de significância estabelecida

QMR - Quadrado médio do resíduo na análise de variância

r - Número de repetições de cada tratamento

3.10 Resistência a compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado no laboratório de Construção Civil da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), segundo a norma ABNT NBR 7215 (ABNT, 1996). Este ensaio é utilizado para verificar a capacidade da amostra em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica. A resistência à compressão é importante, para certificar a integridade do material E/S, sobretudo, na fase de disposição final do material tratado.

No ensaio de resistência à compressão foram utilizados corpos de provacilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, os quais foram postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa, de maneira que ficassem rigorosamente centrados em relação ao eixo de carregamento.

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 9, em kgf.cm^{-2} , considerando a carga aplicada (F) e a área da seção do corpo-de-prova (A), e convertida para MPa.

$$RC(\text{kgf.cm}^{-2}) = \left[\frac{F}{A} \right] \quad (9)$$

Para converter Kgf.cm^2 para MPa, basta multiplicar o valor em Kgf.cm^2 por 0,09807.

Para a avaliação da imobilização dos contaminantes, foram empregados os ensaios de lixiviação e solubilização propostos respectivamente pelas normas ABNT NBR 10.005 (2004b) e ABNT NBR 10.006 (2004c).

3.11 Ensaio de Lixiviação: ABNT NBR 10.005

O teste de lixiviação adotado para as amostras do resíduo é o descrito pela norma NBR: 10.005 (2004b). De acordo com esse teste, a primeira etapa do procedimento consiste em determinar a solução de extração. Assim sendo, foi pesado 5 g da amostra (com partículas < 9,5 mm) e adicionado 96,5 mL de água deionizada, sob agitação constante. Em seguida, foi verificado o pH da solução e se o pH estivesse igual ou inferior a 5, era utilizado a solução de extração número 1; porém, se o pH estivesse superior a 5, era adicionado 3,5 mL de HCl a 1N, em seguida, a solução era homogeneizada, aquecida por 10 minutos na temperatura de 50 °C e depois resfriada. Se o pH estivesse igual ou inferior a 5, utilizaria a solução de extração número 1, caso contrário, utilizaria a solução de extração número 2.

- Solução número 1 – contém 5,7 mL de ácido acético glacial, 64,3 mL de NaOH a 1,0 N e água deionizada até completar 1L. O pH deve estar $4,99 \pm 0,05$;
- Solução número 2 – contém 5,7 mL de ácido acético glacial e água deionizada até completar 1L. O pH deve estar $2,88 \pm 0,05$.

Na segunda etapa do procedimento foi pesado 100g do resíduo (com partículas < 9,5 mm) e depositada em um vidro de extração, em seguida, adicionado lentamente o fluido de extração apropriado (solução 1 ou 2). A solução de extração

deve ser 20 vezes a massa utilizada, neste caso, foi preparada uma solução de 2L. O vasilhame foi firmemente fechado e colocado para agitar a 30 ± 2 rpm, durante um período de 18 ± 2 horas, onde a temperatura permaneceu a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Após a agitação, a solução foi filtrada utilizando um filtro de fibra de vidro de 0,6 a 0,8 μm . Por fim, o filtrado obtido era o extrato lixiviado, que teria seu pH medido e submetido a caracterização química por Absorção Atômica (AA).

A FIG. 10 mostra a vista frontal do aparelho rotativo de frasco que foi utilizado no experimento.



FIGURA 10 – Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação

3.12 Ensaio de Solubilização: ABNT NBR 10.006

O teste de solubilização adotado é o descrito pela norma ABNT NBR: 10.006 (2004). De acordo com esse teste, a amostra é misturada com água destilada em um recipiente adequado, mantendo sempre a proporção de 1:4 (amostra:água destilada), agitando em baixa velocidade por 5 minutos. O recipiente foi coberto com filme de PVC, o qual permaneceu em repouso por 7 dias, na temperatura de 25°C . Após esse período, a solução foi filtrada utilizando uma membrana filtrante com porosidade de 0,45 μm , logo, o filtrado obtido era o extrato solubilizado, onde foi possível, determinar o pH e analisar o metal chumbo por absorção atômica (AA).

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados da pesquisa, com os dados obtidos experimentalmente no laboratório conforme descrito no capítulo 3 e suas respectivas discussões.

Inicialmente tem-se a caracterização da argila cinza pelas técnicas de: DRX, EDX, MEV, ATD e TG, em seguida, são apresentados os resultados dos ensaios de banho finito, resistência a compressão, lixiviação, solubilização e eficiência.

4.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises realizadas por difração de raios – X, pelo método do pó, com as amostras da argila cinza natural e tratada com cloreto de sódio (NaCl – 2M), objetivaram definir as composições mineralógicas presentes nas amostras.

O GRAF. 1 apresenta o difratograma da argila cinza natural.

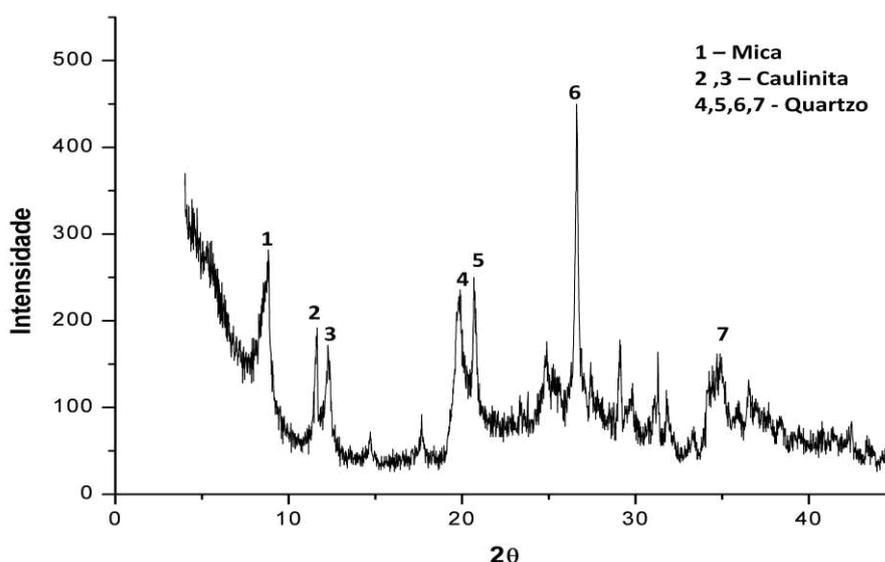


GRÁFICO 1- Curva de DRX da argila cinza natural

Os minerais constituintes da amostra da argila cinza natural analisada de acordo com a FIG. 1, foram identificados com base nas reflexões de maiores intensidades. A argila revelou as linhas de interferência basais do grupo das micas ($d = 10,01 \text{ \AA}$) e do grupo das caulinitas ($d = 7,59 \text{ \AA}$); ($d = 7,21 \text{ \AA}$). Além das reflexões basais dos argilominerais, foram observadas reflexões do quartzo ($d = 4,45 \text{ \AA}$), ($d = 4,29 \text{ \AA}$) e ($d = 3,35 \text{ \AA}$).

A identificação por difração de Raios-X mostrou que a argila cinza natural é constituída por uma mistura de argilominerais dos grupos das micas e das caulinitas, e segundo Souza Santos (1989), estruturas mistas são muito comuns em argila, sobretudo, os argilominerais com estrutura em camadas, mas especialmente illita, montmorilonita, clorita e vermiculita.

A caulinita presente na argila provavelmente evoluiu a partir da mica existente, cuja origem pressupõe a co-participação do potássio na soma dos íons presentes. Essas suposições coincidem com as generalizações feitas por GRIM (1968) para prever os produtos de decomposição de rochas em condições de drenagem restrita e de retenção de águas de lixiviação que contêm as substâncias dissolvidas, válidas para ambientes lacustres (BARAÚNA, 2006).

O GRAF. 2 apresenta o difratograma da argila tratada com cloreto de sódio (NaCl - 2M).

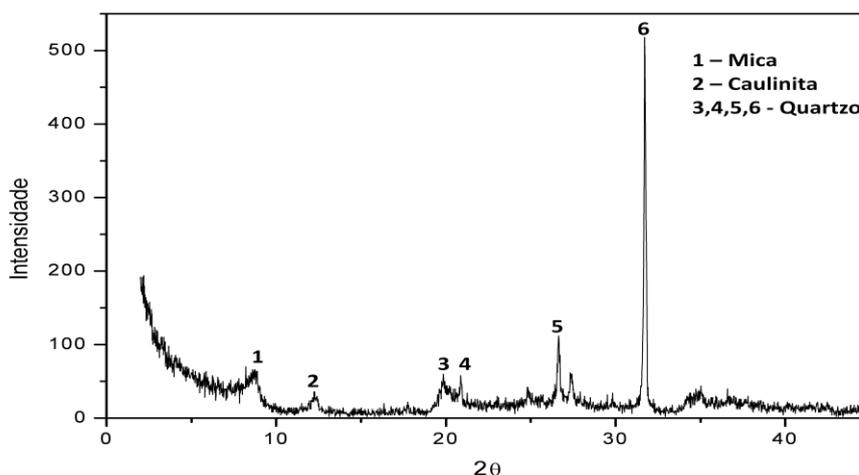


GRÁFICO 2 - Curva de DRX da argila tratada

Analisando o difratograma da argila tratada com cloreto de sódio (NaCl), pode-se dizer que do ponto de vista estrutural, o material não sofreu alterações significativas, apenas diminuiu a intensidade dos picos característicos da mica e da caulinita, indicando uma possível distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, em virtude da provável troca iônica, já que o arranjo interlamelar é diretamente dependente do cátion (COSTA, 2002 e RODRIGUES, 2004).

4.2 Espectrofotometria de Raio-X por Energia Dispersiva (EDX)

A amostra da argila cinza natural foi analisada por espectrofotometria de Raios - X por energia dispersiva, visando à obtenção de informações da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila cinza estudada, conforme pode ser observado na TAB. 6.

TABELA 6 - Constituintes químicos da argila cinza natural obtidos por EDX.

Composição Química	Argila Cinza Natural (%)	Argila Cinza Tratada NaCl (%)
SiO ₂	51,63	36,58
Al ₂ O ₃	23,61	21,32
Fe ₂ O ₃	9,29	7,16
K ₂ O	3,92	4,48
CaO	3,71	0,69
MgO	3,04	2,09
SO ₃	2,85	1,40
Na ₂ O	-	15,18
Cl	-	10,15
Outros	1,95	0,95
Total	100	100

Fazendo uma análise desses resultados, TAB. 6, é possível observar que os componentes mais abundante na argila cinza natural e tratada são SiO₂ e Al₂O₃, provavelmente provenientes dos minerais argilosos, da sílica livre e feldspato,

portanto, o material pode ser classificado como sílico-aluminoso, apresentando razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,19.

A estrutura cristalina da mica apresenta como cátion neutralizante o potássio, isso, justifica a presença de quantidades significativas de potássio, K_2O (3,92%) e (4,48), na amostra natural e na tratada respectivamente (SOUZA SANTOS, 1989).

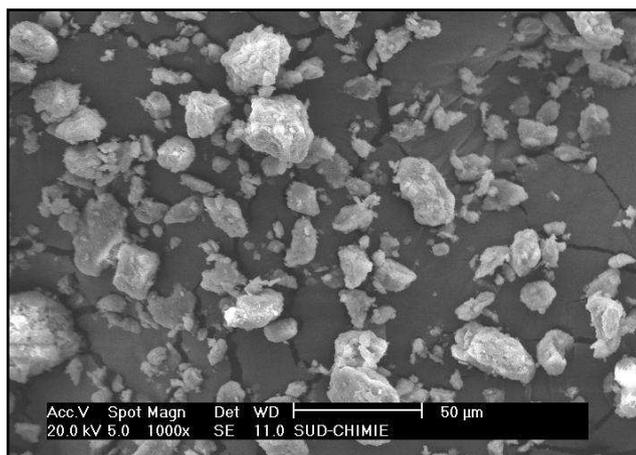
A presença de cálcio (CaO) é geralmente na forma de cátion trocável, por isso, a diminuição de 3,71% na argila natural, para 0,69% após tratamento (SOUZA SANTOS, 1992).

Os resultados obtidos comprovaram que a argila cinza natural não apresenta óxido de sódio em sua composição e que após o tratamento, passou a apresentar em sua composição um teor considerável de sódio, o que era esperado.

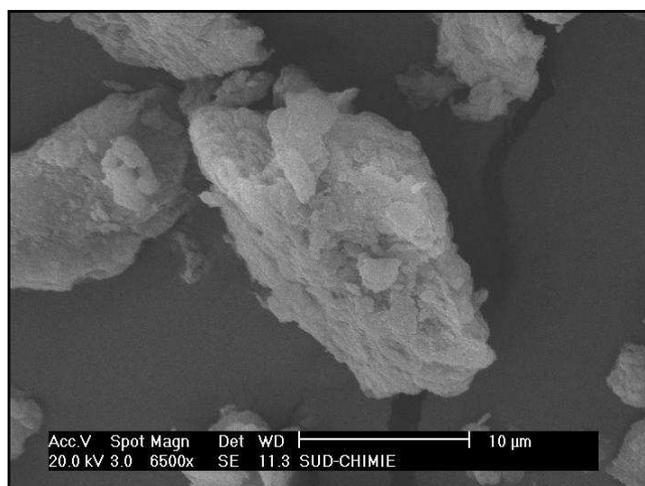
O resultado da análise química, EDX, corroboram com o resultado de DRX, o que justifica tratar-se de uma mistura de argilomineral do grupo das micas e caulinitas.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

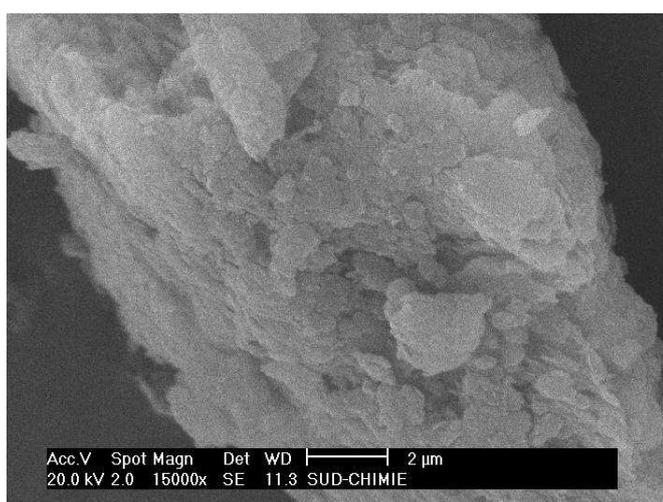
Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila cinza, visto nas FIG. 11 (a, b e c), é possível verificar que não há uma distribuição homogênea de partículas, pois apresentam grãos de diversos tamanhos, ocasionando, portanto, uma distribuição de partículas irregulares. Observa-se ainda, que essas amostras são constituídas por aglomerados de perfil irregular (BONCZEK, 2002) e (LAGALY, 1982).



(a) Ampliação de 1000x



(b) Ampliação de 6500x



(c) Ampliação de 15000x

FIGURA 11 - Micrografias obtida por Microscopia eletrônica de varreduras da argila cinza natural, com ampliações: (a) de 1000x, (b) de 6500x e (c) de 15000x

As irregularidades das lamelas são justificadas devido a estrutura cristalina da argila ser formada pela mistura de argilominerais do grupo das micas com camadas 2:1 e do grupo da caulinita com camadas 1:1, gerando uma estrutura irregular de camadas.

4.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

O método de análise térmica diferencial tem tido larga aplicação no estudo de argilas, por causa, da sua utilização como método de identificação de argilominerais e suas misturas, naturais ou artificiais (SOUZA SANTOS, 1989).

Os GRAF. 3 e 4 mostram as curvas de ATD/TG da argila cinza natural.

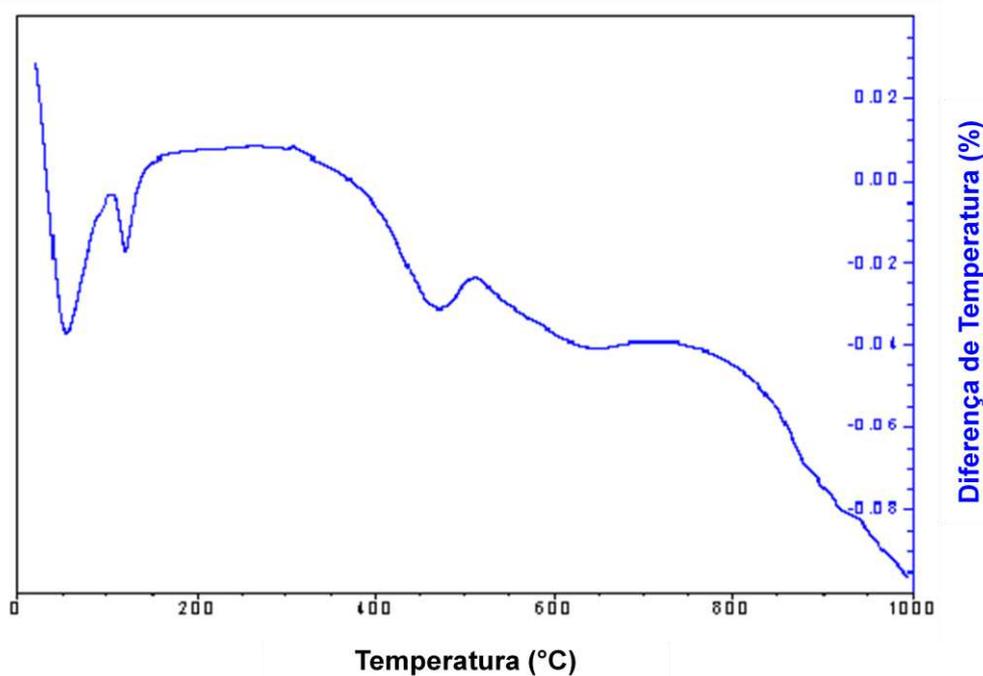


GRÁFICO 3 - Curva de ATD da argila cinza natural

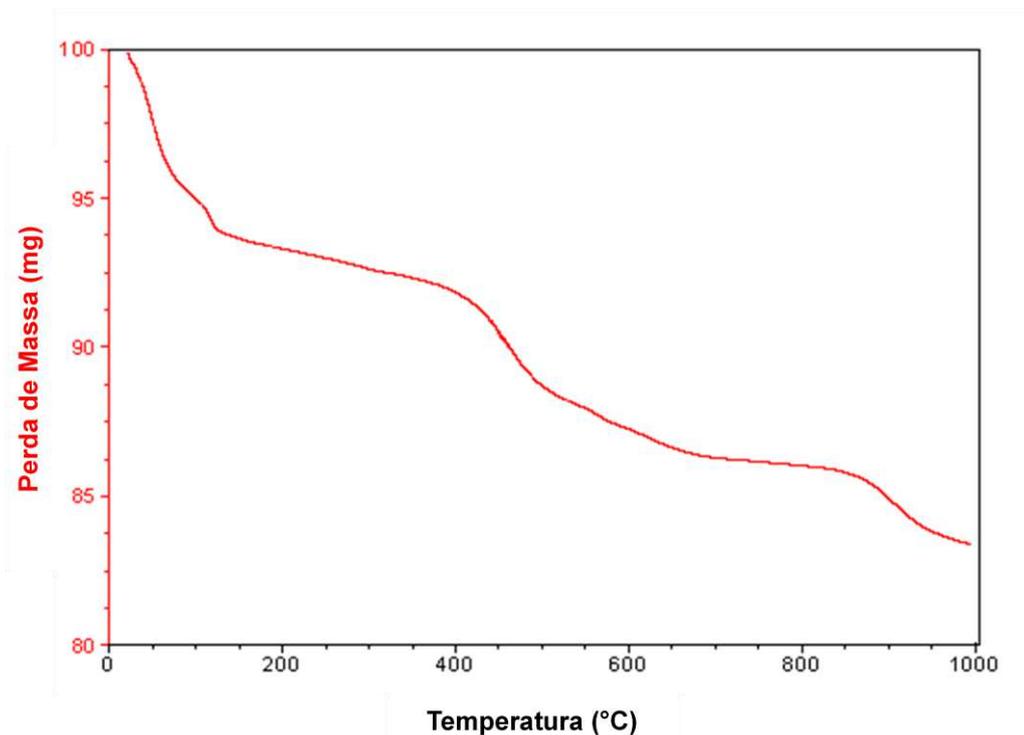


GRÁFICO 4 - Curva de TG da argila cinza natural

De acordo com a curva ATD do GRAF. 3, observam-se picos endotérmicos entre 25°C e 150°C, correspondente a perda de água adsorvida, (água livre) e água presente entre as camadas da illita, que é confirmada, com a perda de massa na mesma faixa de temperatura na TG, conforme pode ser observado no GRAF. 4.

Observa-se também, picos endotérmicos entre as temperaturas de 425 °C e 525 °C, iniciando-se a desidroxilação, que é completada a 600 °C, onde ocorre a formação da metacaulinita - que é amorfa. Com a perda de hidroxilas da caulinita original, há apenas uma diminuição de cristalinidade com pequena distorção dos íons-alumínio na camada octaédrica. A desidroxilação da caulinita diminui à medida que, o tamanho das partículas e o grau de ordenação cristalina também diminuem (ALVES et. al, 2008). Nessa mesma faixa de temperatura, por se tratar de uma mistura de argilominerais, ocorre perda de água de hidroxilas na estrutura da illita, essa perda não ocasiona modificação da estrutura (SOUZA SANTOS, 1989).

Durante a formação da metacaulinita, os íons OH^- da estrutura cristalina da caulinita começam a serem eliminados em forma de vapor de água: $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$. Durante esta transformação ocorre uma significativa perda de massa,

GRAF. 4, e uma destruição parcial da estrutura cristalina devido ao reordenamento dos átomos, formando uma fase amorfa e metaestável (SANTOS, 2007).

4.5 Percentual e Capacidade de Remoção do Chumbo

Os resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção, através do planejamento fatorial 2^3 de acordo com BARROS NETO (1996), para o sistema de remoção de chumbo (Pb^{2+}) de efluentes sintéticos pela argila cinza estão apresentados na TAB.7.

TABELA 7 - Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial $2^3 +3$ para argila tratada.

Experimentos	Variáveis			Resultado	
	Concentração (ppm)	pH	Agitação (rpm)	Porcentagem de remoção (%)	Capacidade de remoção (Qeq) mg/g
1	-	-	-	36,46	0,43
2	+	-	-	45,22	2,09
3	-	+	-	100,00	1,18
4	+	+	-	100,00	4,62
5	-	-	+	41,37	0,49
6	+	-	+	48,43	2,23
7	-	+	+	100,00	1,18
8	+	+	+	100,00	4,62
9	0	0	0	99,970	2,33
10	0	0	0	99,985	2,33
11	0	0	0	99,963	2,33

As melhores porcentagens de remoção ocorreram nos ensaios 3, 4, 7 e 8, alcançando 100% de remoção, ou seja, remoção máxima de chumbo. Este fato é explicado pela alta capacidade de adsorção e a afinidade da argila cinza pelo metal chumbo, que de acordo com Lagaly (2006), as argilas apresentam uma relativa afinidade com os cátions divalentes, no caso da illita e da caulinita, a afinidade segue

a seguinte seqüência: ilita: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Mg^{2+}$ e Caulinita: $Pb^{2+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. Por tanto, em ambas as argilas, a afinidade com o metal chumbo é alta.

Pode-se observar também, que os experimentos 1, 2, 5 e 6 foram os que apresentaram menores remoções, devido a faixa do pH na ordem de 3,0, pois, segundo: NASEEM, R. e TAHIR, S. S. (2001); INGLEZAKIS et. al. (2007) e ROSOLINO (2006), quanto mais ácida for a solução, maior será a competição entre os íons H^+ e os íons dos metais de transição para serem adsorvidos, o que dificulta a adsorção destes.

Observa-se também, que para a capacidade de remoção, os melhores resultados foram obtidos nos ensaios 4 e 8, removendo $4,62 \text{ mg de Pb.g}^{-1}$ de argila.

4.5.1 Modelo e Análise Estatística dos Dados Obtidos para o Percentual de Remoção (%Rem)

O planejamento experimental fatorial 2^3 mais 3 repetições no ponto central foi analisado utilizando o software MINITAB, versão 15.0, para apresentar o modelo obtido e avaliar a regressão dos dados, constatando se, as variáveis independentes: Concentração, Agitação e pH, estão correlacionadas a variável dependente: percentual de remoção (%Rem).

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou para o percentual de remoção do chumbo (Pb^{2+}) em função das variáveis independentes: concentração, agitação e pH. Conforme pode ser observado na equação 10:

$$\%Rem = 99 + 1,98Conc + 28,56Agit + 1,01pH - 1,98 Conc \times Agit - 1,02 Agit \times pH - 27,56Conc^2 + 2 \quad (10)$$

Onde:

%Rem – Percentual de remoção

Conc – Concentração

Agit – Velocidade de agitação

pH – Potencial hidrogeniônico

A TAB. 8 apresenta os dados referentes à análise de variância (ANOVA) para a resposta percentual de remoção (%Rem).

TABELA 8- Análise de variância (ANOVA) para o % Remoção

Fontes de Variação	G.L	Soma Quadrática	Soma Quadrática Ajustada	Quadrado Médio Ajustado	Valor P ^{1 e 2}
Regressão	7	8264,90	8264,90	1180,70	0,000
Erro Residual	3	2,36	2,36	0,79	-
Falta de Ajuste	1	0,36	0,36	0,36	0,609
Erro Puro	2	2,00	2,00	1,00	-
Total	10	8267,26	-	-	-
R ² = 100%	R ² max= 99,9%				

1: Efeito Significativo ($p \leq 0,05$); 2: Efeito Não Significativo ($p > 0,05$); G.L: Graus de liberdade; R²: Coeficiente de Determinação explicável; R²max: percentagem máxima explicável
 Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003); Minitab 15.0 (2006).

Para que o modelo estudado seja preditivo, faz-se necessário analisar os seguintes aspectos:

- Regressão Significativa
- Falta de Ajuste não Significativo
- Coeficiente de Determinação (R²)
- Gráficos de Superfícies de Respostas

Para analisar a regressão significativa, faz-se necessário a realização do Teste P, que é um fator importante para observar o ajuste do modelo e testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Se verificarmos que o valor calculado de P é menor ou igual a 0,05 tem-se evidências estatísticas suficientes para

acreditar na existência de uma correlação entre as variáveis dependentes e as variáveis independentes. Caso o valor calculado de P seja superior a 0,05, isso significa, que não existe correlação entre as variáveis dependentes e as variáveis independentes.

Na TAB.8, para a regressão, o valor de P apresentado é igual a 0,000, ou seja, inferior a 0,05, o que implica dizer, que a regressão é significativa ao nível de 95 % de confiança.

Por outro lado, para verificar a falta de ajuste não significativo do modelo, foi realizado a avaliação do valor-P. Neste caso, procede-se da seguinte forma para decidir a falta de ajuste.

- Se o valor-P for $\leq 0,05$, há falta de ajuste do modelo, ou seja, rejeita-se a hipótese que o modelo descreve adequadamente os dados.
- Se o valor-P for $> 0,05$, não há falta de ajuste do modelo, ou seja, não pode ser rejeitada a hipótese de que os modelos descrevam adequadamente os dados.

Na TAB. 8, o valor P foi igual a 0,609, ou seja, o valor apresentado é superior a 0,05, o que indica, que não há falta de ajuste significativo, e o modelo se adapta aos dados obtidos.

A TAB. 8 apresenta um valor do coeficiente de determinação explicável (R^2) igual a 100%, o que implica que 100% dos dados são explicados pelo modelo.

Segundo o modelo obtido de acordo com a equação 11, as melhores significâncias foram para as seguintes combinações de variáveis independentes:

(concentração e velocidade de agitação) e (velocidade de agitação e pH), conforme pode ser visto nas superfícies de respostas.

O GRAF. 5 mostra a superfície de resposta para a interação entre a concentração e a velocidade de agitação e apresentando como resposta, o percentual de remoção de chumbo (% Rem).

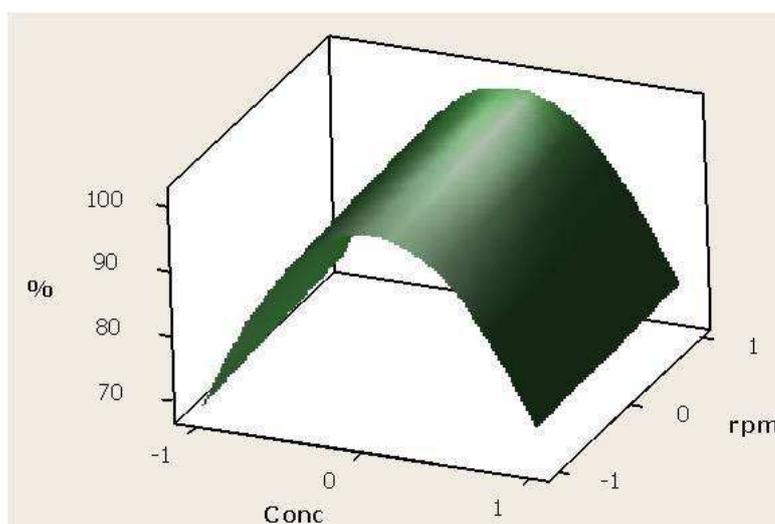


GRÁFICO 5 – Superfície de resposta da interação (concentração e velocidade de agitação)

De acordo com o GRAF. 5, pode-se observar claramente o efeito da curvatura, justificando o modelo quadrático utilizado. Observa-se também, que os melhores valores do % Rem foram obtidos para as concentrações no ponto central, independente da velocidade de agitação.

O GRAF. 6 mostra a superfície de resposta para a interação entre a velocidade de agitação o pH, e apresentando como resposta, o percentual de remoção de chumbo (% Rem)

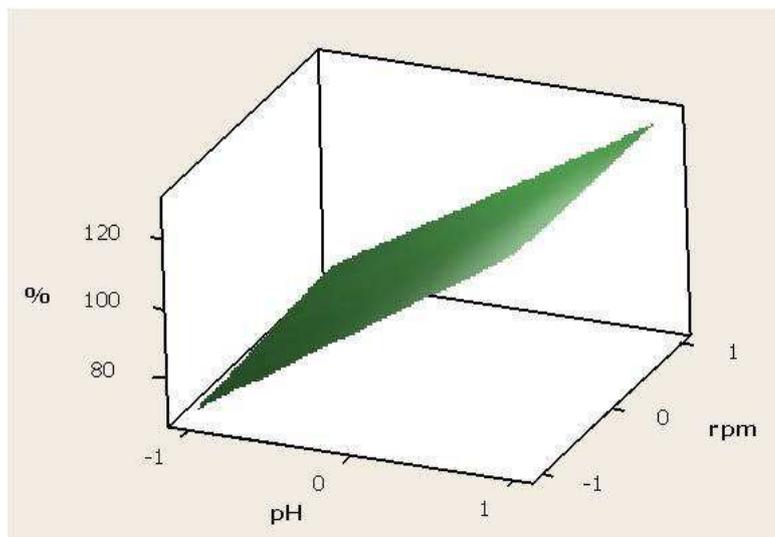


GRÁFICO 6 - Superfície de resposta da interação (velocidade de agitação e pH)

De acordo com o GRAF. 6, verifica-se que os melhores percentuais de remoção foram alcançados para os níveis mais altos velocidade de agitação bem como, para o pH.

4.5.2 Modelo e Análise Estatística dos Dados Obtidos para a Capacidade de Remoção Q_{eq} (mg/g)

Assim como para o percentual de remoção, também foi realizado o planejamento experimental fatorial 2^3 com 3 repetições no ponto central utilizando o software MINITAB, versão 15.0, para apresentar o modelo obtido e avaliar a regressão dos dados, constatando se as variáveis independentes (Concentração, Agitação e pH) estão correlacionadas a variável dependente Capacidade de remoção (Q_{eq}).

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou para a capacidade de remoção do chumbo (Pb^{2+}) em função das variáveis independentes: concentração, agitação e pH. Conforme pode ser observado na equação 11:

$$Q_{eq} \text{ (mg/g)} = 2,30 + 1,28\text{Conc} + 0,79\text{Agit} + 0,43\text{Conc} \times \text{Agit} - 0,19\text{Conc}^2 + 0,005 \quad (11)$$

Onde:

Qeq – Capacidade de remoção

Conc – Concentração

Agit – Velocidade de agitação

pH – Potencial hidrogeniônico

A TAB. 9 apresenta os dados referentes à análise de variância (ANOVA) para a capacidade de remoção (Qeq).

TABELA 9 - Análise de variância (ANOVA) para a Capacidade de Remoção (mg/g)

Fontes de Variação	G.L	Soma Quadrática	Soma Quadrática Ajustada	Quadrado Médio Ajustado	Valor P ^{1e2}
Regressão	7	19,8736	19,8736	2,83908	0,000
Erro Residual	3	0,0058	0,0058	0,00193	-
Falta de Ajuste	1	0,0008	0,0008	0,0008	0,629
Erro Puro	2	0,0050	0,0050	0,0025	-
Total	10	19,8794	-	-	-
R ² = 100%	R ² max= 99,9%				

1: Efeito Significativo ($p \leq 0,05$); 2: Efeito Não Significativo ($p > 0,05$); G.L: Graus de liberdade; R²: Coeficiente de Determinação explicável; R²max: percentagem máxima explicável
 Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003); Minitab 15.0 (2006).

Na TAB. 9, para a regressão, o valor de P apresentado é igual a 0,000, ou seja, inferior a 0,05, o que implica dizer, que a regressão é significativa ao nível de 95 % de confiança.

Analisando a falta de ajuste não significativo, foi obtido para o valor P o valor igual a 0,629 implicando em um valor superior, onde $P > 0,05$. Portanto, não há falta de ajuste significativo para o modelo apresentado na equação 11.

Com relação ao coeficiente de determinação R^2 pode-se concluir que a partir das respostas obtidas na TAB. 9, obteve-se o percentual de variação explicável igual a 100 %.

O GRAF. 7 mostra a superfície de resposta para a interação entre a concentração e a velocidade de agitação e apresentando como resposta, a capacidade de remoção de chumbo (Qeq).

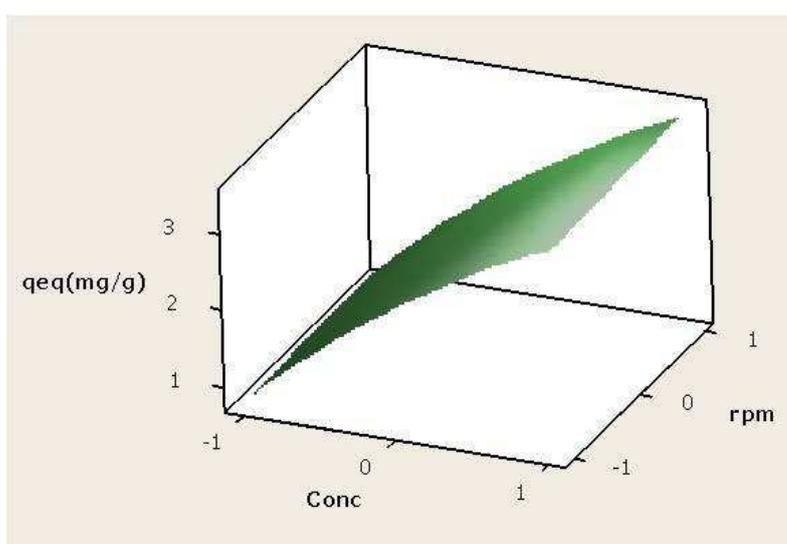


GRÁFICO 7 - Superfície de resposta da interação (concentração e velocidade de agitação)

O GRAF. 7 apresenta a superfície de resposta para a interação entre a concentração e a velocidade de agitação e a resposta para a capacidade de remoção de chumbo. Segundo o modelo obtido (equação 11) a melhor significância foi para a concentração e para a velocidade de agitação e ambos apresentaram melhor capacidade de remoção de chumbo nos níveis mais altos.

4.6 Ensaio de integridade: Resistência a Compressão (RC)

O ensaio de resistência à compressão (RC) foi utilizado para avaliar a integridade dos materiais E/S, quando submetidos a determinadas condições de compressão.

A TAB.10 apresenta o resultado obtido no ensaio de resistência à compressão segundo a Norma ABNT NBR 7215 (ABNT, 1996).

TABELA 10 – Resultado do ensaio de Resistência a Compressão

Corpo de Prova	% RS _{ad}	% Aglomerante	RC (kgf.cm ⁻²)	RC (MPa)
A	0	100	440	4,9 MPa
A	0	100	520	5,8 MPa
B	10	90	470	5,24 MPa
B	10	90	465	5,18 MPa
C	20	80	460	5,13 MPa
C	20	80	380	4,24 MPa
D	30	70	216	2,41 MPa
D	30	70	208	2,32 MPa

%RS_{ad}: percentual de resíduo sólido da adsorção; %Aglomerante: composto por 50% de argila cinza e 50% de cimento Portland comum; RC(kgf.cm⁻²): valor obtido no dinamômetro; RC(MPa):resistência a compressão calculado pela expressão 11

De acordo com a TAB. 10, pode-se verificar que todos os ensaios de resistência a compressão foram superior ao limite máximo permitido para aterro sanitário que é de 1 MPa segundo Brito (2007), o que denota uma boa integridade dos corpos de prova.

Verifica-se também que, à medida que aumenta o percentual de resíduo sólido da adsorção (% RS_{ad}), ocorre uma diminuição da resistência a compressão, corroborando com os resultados obtidos por Guimarães (2008), Prim (2004) e Pinto (2002).

O GRAF. 8 apresenta o perfil do ensaio de resistência à compressão em função do percentual de resíduo sólido da adsorção (RS_{ad}) utilizado nos corpos-de-

prova. Verifica-se que, o aumento do percentual do resíduo sólido da adsorção, diminui a resistência a compressão, e que essa diminuição é mais acentuada quando é utilizado 30% de RS_{ad} , ou seja, menor quantidade de aglomerante significa menor resistência a compressão.

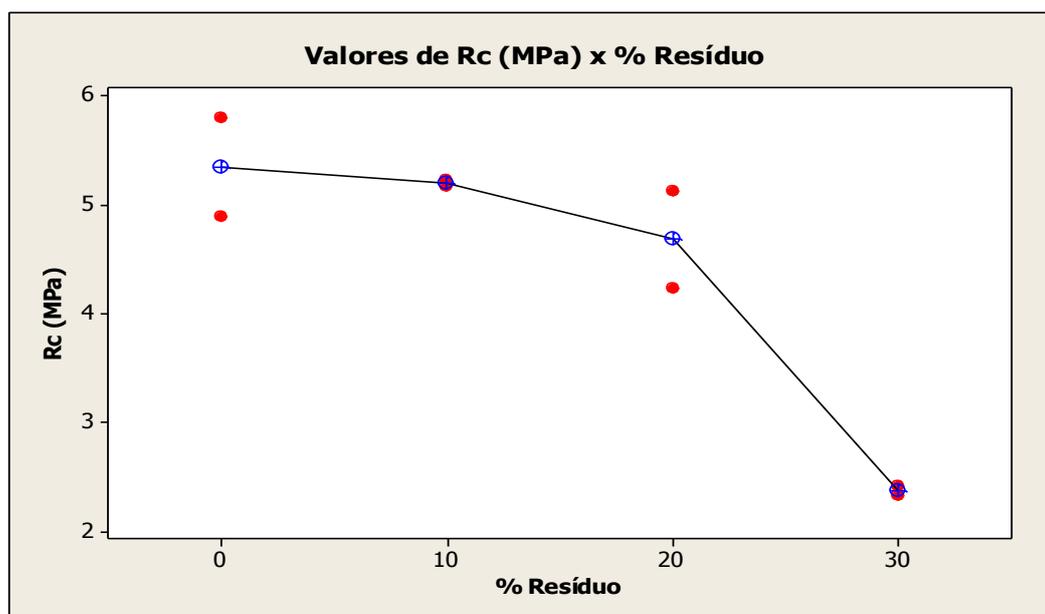


GRÁFICO 8 – Influência do % RS_{ad} versus Resistência a Compressão

4.6.1 Análise de Variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão (RC)

A TAB. 11 apresenta o resultado da análise de variância, usada para decidir com certo nível de confiança, se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

TABELA 11- Análise de variância (ANOVA) para a Resistência a Compressão (RC).

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado	Quadrado Médio	p ¹
% RS _{ad}	3	11,56	3,85	0,008 ¹
Erro	4	0,807	0,202	-
Total	7	12,367	-	-
R ² :93,47%	R: 0,97	-	-	-

¹ – Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade ($p \leq 0,05$); G.L: graus de liberdade; % RS_{ad}: Porcentagem de resíduo sólido da adsorção

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER, (2003); MINITAB. 15.0 (2006).

O resultado para resistência à compressão mostrou que há diferença significativa das médias, pois, o valor de p (0,008) foi menor que 0,05. O resultado mostra que é válido afirmar com 95% de confiança que as medias são diferentes entre si. O percentual de RS_{ad} influenciou na resistência à compressão.

Como existe diferença significativa entre as médias do fator % RS_{ad}, o teste de comparações múltiplas de médias (teste de Tukey) foi usado, pois, completa a análise comparando e mostrando o resultado de todas as combinações de pares de médias entre os % de RS_{ad}.

Neste trabalho, foi usado o teste de *Tukey*, para determinar quais as médias são estatisticamente diferentes ao nível de 5 % de probabilidade.

A GRAF.9 mostra o intervalo de confiança de 95% para as médias dos 04 tratamentos aplicando o teste de Tukey, conforme Equação 10 (Cap. 3 , pag. 59).

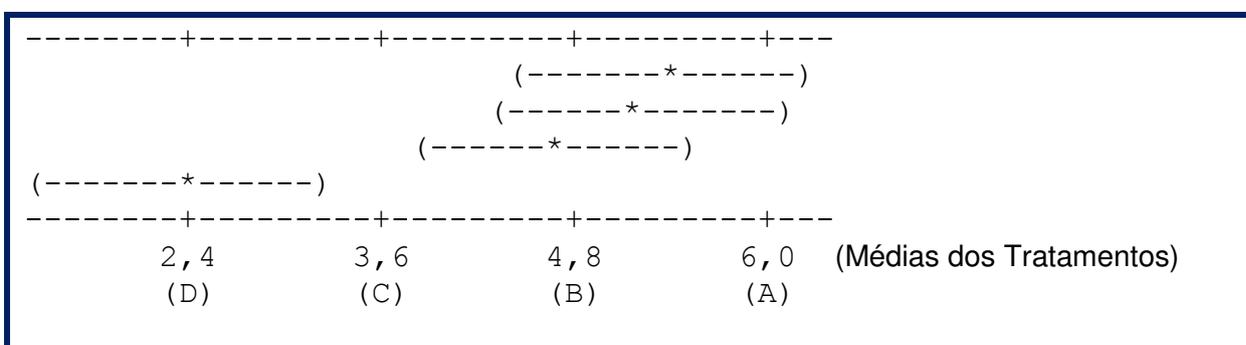


GRÁFICO 9 – Intervalo de confiança de 95% para as médias dos tratamentos A, B, C e D

O GRAF. 9 mostra que apenas o tratamento D difere dos demais, pois, o mesmo não apresenta interseção com os demais tratamentos, ou seja, é válido afirmar que os tratamentos A, B e C não diferiram ao nível de 95% de probabilidade. Esse fato implica dizer que, apenas o tratamento D, onde foi utilizado 30% de resíduo sólido da adsorção (RS_{ad}), apresenta influência na resistência a compressão, os demais tratamentos A, B e C, não influenciam no resultado.

4.7 Ensaio de Lixiviação – Chumbo

O ensaio de lixiviação foi empregado para determinar a concentração de chumbo nas matrizes estabilizadas por solidificação.

A TAB.12 apresenta o resultado médio do metal pesado chumbo para o ensaio de lixiviação nas composições dos tratamentos A, B, C e D.

TABELA 12 – Resultado médio do ensaio de lixiviação – Pb^{2+}

Tratamento	Volume na Lixiviação (L)	Massa da amostra (kg)	Massa do aglomerante (kg)	Massa de RS_{ad} (kg)	Massa Total (kg)	Conc. em $mg.L^{-1}$	Conc. em $mg.kg^{-1}$
A	2	0,1	0,240	0	0,240	ND	ND
B	2	0,1	0,216	0,024	0,240	0,35	7,0
C	2	0,1	0,192	0,048	0,240	0,58	11,6
D	2	0,1	0,168	0,072	0,240	0,35	7,0
Bruto	2	0,1	-	0,1	-	539	10780

Na TAB.12 os resultados estão expressos em $mg.L^{-1}$ e $mg.kg^{-1}$. Em se tratando de resíduo sólido é mais conveniente expressar os resultados em $mg.kg^{-1}$. O resultado em $mg.kg^{-1}$ foi obtido usando a seguinte expressão 12:

$$\text{Concentração}(mg.Kg^{-1}) = \text{Concentração}(mg.L^{-1}) \cdot \frac{\text{Volume do Lixiviado}(L)}{\text{Massa da Amostra}(kg)} \quad (12)$$

Na TAB.12 os valores da concentração para o chumbo (Pb^{2+}) nos tratamentos A, B, C e D consideram as diluições do RS_{ad} no aglomerante. De acordo com Andrés

(1998), Brito (2007) e Silva (2007), os resultados devem desconsiderar a diluição do contaminante no aglomerante em cada matriz estabilizada por solidificação, quando há comparação entre tratamentos. O processo deve ser realmente um tratamento e não uma diluição do RS_{ad} no aglomerante.

Na TAB.13 estão apresentados os resultados desconsiderando a diluição do RS_{ad} no aglomerante, o limite máximo permitido (LMP) segundo Brito (2007) e a classificação do material segundo a ABNT NBR 10004 (2004a).

TABELA 13 – Lixiviação desconsiderando o efeito da diluição

Tratamento	Concentração do lixiviado sem diluição ($mg.kg^{-1}$)	LMP ($mg.kg^{-1}$) (BRITO, 2007)	Classificação (ABNT NBR 10004, 2004a)
A	ND	20	-
B	7,7	20	Não Perigoso
C	13,96	20	Não Perigoso
D	9,10	20	Não Perigoso
RS_{ad} (Bruto)	10.780,00	20	Perigoso

Na TAB.13 os valores da concentração ($mg.kg^{-1}$) foram calculados desconsiderando a diluição do RS_{ad} no aglomerante de acordo com a seguinte expressão 13:

$$\text{Concentração sem diluição} = \text{Concentração com diluição} + \frac{RS_{ad}}{\text{Massa total}} (\%) \quad (13)$$

Todos os valores para os tratamentos ficaram abaixo de $20 mg.kg^{-1}$, sendo os materiais classificados como Não-Perigosos (Classe II). O RS_{ad} bruto foi classificado como perigoso (classe I), pois o valor apresentado foi maior que $20 mg.kg^{-1}$, ou seja, foi quantificado valor igual a $10.780,00 mg.kg^{-1}$.

De acordo com o resultado apresentado na TAB. 13, o melhor tratamento foi o B, onde apresentava 10% de RS_{ad} . Em condições similares apenas no uso de resíduo contendo chumbo e diferindo nos seguintes aspectos: tipo de resíduo que

era nitrato de chumbo $[Pb(NO_3)_2]$ e aglomerante (apenas cimento) Janusa (1998) obteve um extrato lixiviado de 98 mg.kg^{-1} , bem superior ao encontrado no tratamento B. O trabalho de Janusa (1998) pode ser comparado apenas em termos de concentração final de chumbo, pois, a influencia do tempo, temperatura e equipamentos influenciam no resultado de lixiviação.

Katsioti et. al. (2008) e Pinto (2002) verificaram que a mistura de argila e cimento como aglomerante no processo de estabilização por solidificação, no tratamento de metais pesados, apresentam um desempenho superior, a apenas, utilizar cimento como aglomerante, o que justifica os bons resultados encontrado no presente trabalho.

No presente trabalho com o uso de argila cinza nacional (mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas) em combinação com cimento *Portland* comum obteve-se excelente redução do teor de chumbo nos tratamentos B, C e D. A verificação de mecanismos de imobilização do RS_{ad} na matriz sólida obtida do tratamento do resíduo, sugere que o presente processo de estabilização por solidificação é seguro o bastante para diminuir a periculosidade dos resíduos brutos estudados, de classe I (perigoso) para classe II (não perigoso).

Os tratamentos B, C e D classificados como não perigosos, foram submetidos aos ensaios de solubilização, para definir as suas respectivas subclasses (IIA ou IIB), conforme ABNT NBR 10.006 (2004c).

4.7.1 Análise de Variância (ANOVA) para o ensaio de Lixiviação

A TAB. 14 apresenta o resultado da análise de variância, usada para decidir com certo nível de confiança, se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

TABELA 14 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de Lixiviação

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado	Quadrado Médio	p ¹
% de Chumbo (Pb ²⁺)	3	200,8744	66,9581	0,000 ¹
Erro	4	0,0402	0,0100	-
Total	7	200,9146	-	-
R ² :99,98%	R: 0,99	-	-	-

¹ – Significativamente diferente ao nível de 5% de probabilidade ($p \leq 0,05$); G.L: graus de liberdade; % de chumbo (Pb²⁺): percentual de chumbo

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER, (2003); MINITAB. 15.0 (2006).

O resultado para o ensaio de lixiviação indicou que há diferença significativa das médias, pois, o valor de p (0,000) foi menor que 0,05. O resultado mostra que é válido afirmar com 95% de confiança, que as medias são diferentes entre si.

Como existe diferença significativa entre as médias do fator, foi usado o teste de *Tukey*, para determinar quais as médias são estatisticamente diferentes ao nível de 5% de probabilidade.

A GRAF.10 mostra o intervalo de confiança de 98,48% para as médias dos 4 tratamentos aplicando o teste de *Tukey*, conforme Equação 10.

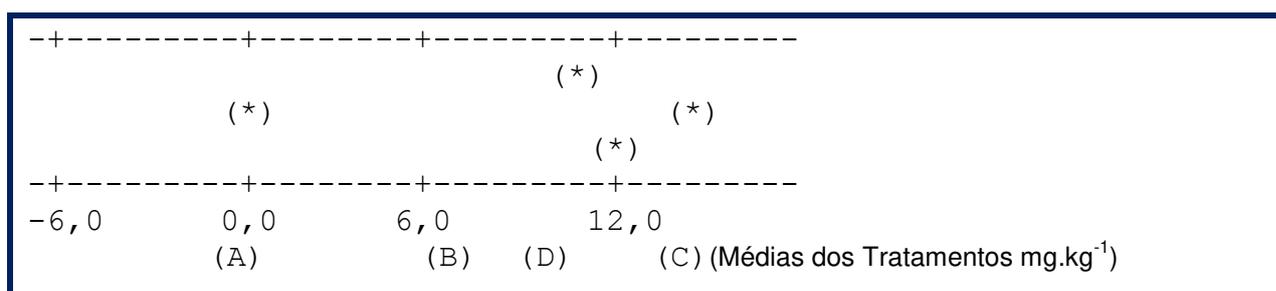


GRÁFICO 10 – Intervalo de confiança de 98,48% para as médias dos tratamentos B, C e D

O GRAF. 10 mostra que todos os tratamentos diferem um dos outros, pois, os valores médios de cada tratamento (A, B, C e D) não apresentam interseção entre si, ou seja, é válido afirmar que os tratamentos que apresentavam chumbo (B, C e D), apresentaram influencia significativa nos resultados de lixiviação, além de diferirem entre si ao nível de 5% de probabilidade. O GRAF.10 mostra que o

intervalo de confiança esta na faixa de 1,52% (valor dentro da faixa do teste que foi 5%).

4.8 Ensaio de Solubilização – Chumbo

O ensaio de lixiviação (item 4.7) mostrou que os materiais não são perigosos, ou seja, resíduos classe II. Para saber se os materiais são não inertes (IIA) ou inertes (IIB) foi realizado o ensaio de solubilização, como apresentado na TAB.15

TABELA 15 – Resultado do ensaio de solubilização desconsiderando a diluição

Tratamento	Concentração do Solubilizado (mg.Kg ⁻¹)	LMP (mg.Kg ⁻¹) (BRITO,2007)	Classificação (ABNT NBR 10004, 2004)
A	ND	0,04	-
B	1,54	0,04	Não – Inerte (classe IIA)
C	3,36	0,04	Não – Inerte (classe IIA)
D	1,82	0,04	Não – Inerte (classe IIA)

ND: não detectado; LMP – Limite máximo permitido segundo Brito (2007)

Os dados da TAB.15 mostraram que os tratamentos B, C e D podem ser classificados como não inerte (classe IIA). Os valores foram determinados através da seguinte expressão 14, que desconsidera o efeito da diluição do RS_{ad} no aglomerante:

$$\text{Concenc. do Solubilizado (mg.Kg}^{-1}\text{)} = \text{Conc. (mg.L}^{-1}\text{)} \cdot \frac{\text{Vol. Sol.}}{\text{Massa Amost.}} + \frac{\text{RS}_{\text{ad}}}{\text{Massa total}} (\%) \quad (14)$$

Aplicando o protocolo de avaliação de materiais estabilizados por solidificação³ desenvolvido por Brito (2007) onde foram avaliados: resistência a compressão, lixiviação e solubilização. Comparando com esse trabalho onde foram realizados: resistência a compressão, solubilização e lixiviação. Observa-se que, os tratamentos B, C e D foram aprovados nos ensaios de lixiviação e reprovados nos ensaios de solubilização, sendo considerados materiais estabilizados com restrição. Neste caso, é recomendada a disposição do material em aterro de resíduo não perigoso (aterro de não inertes) ou aterro sanitário industrial.

³ Encontra-se no Anexo A

4.8.1 Análise de Variância (ANOVA) para o ensaio de Solubilização

Da mesma forma que foi feito para a resistência a compressão e para o ensaio de lixiviação, também foi realizado a análise de variância para o ensaio de solubilização, apresentado na TAB.16, a fim de decidir, com certo nível de confiança, se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

TABELA 16 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de Solubilização

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado	Quadrado Médio	p ¹
% de Chumbo (Pb ²⁺)	3	11,36799	3,78933	0,000 ¹
Erro	4	0,00060	0,00015	-
Total	7	11,36859	-	-
R ² :99,99%	R: 0,99	-	-	-

¹ – Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); G.L: graus de liberdade; % de chumbo (Pb²⁺): percentual de chumbo

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER, (2003); MINITAB. 15.0 (2006).

Como o valor de p (0,000) foi menor que 0,05, isso implica dizer que existe diferença significativa entre as médias, foi necessário utilizar o teste de *Tukey*, para determinar quais as médias são estatisticamente diferentes ao nível de 5% de probabilidade.

A GRAF.11 mostra o intervalo de confiança de 98,48% para as médias dos quatro tratamentos aplicando o teste de Tukey, conforme Equação 10.

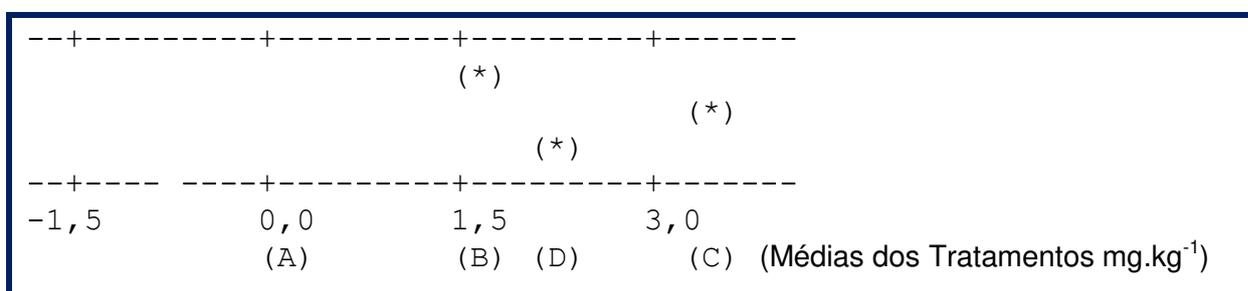


GRÁFICO 11 – Intervalo de confiança de 98,48% para as médias dos tratamentos B, C e D

O GRAF. 11 mostra que todos os tratamentos diferem um dos outros, pois, os mesmos não apresentam interseção entre si, ou seja, é válido afirmar que os tratamentos B, C e D, são significativamente diferentes entre si.

4.9 Eficiência da Estabilização por Solidificação (Lixiviação)

A eficiência de retenção do metal pesado (chumbo) na estabilização por solidificação foi calculada usando a expressão 15, de acordo com Brito (2007) e USEPA (1992):

$$\% \text{Eficiência}_{\text{Retenção}} = \left[1 - \left(1 + \frac{RS_{ad}}{\text{Aglomerante}} \right) \cdot \frac{\text{Conc. Tratado}}{\text{Conc. Bruto}} \right] \cdot 100 \quad (15)$$

Onde:

RS_{ad} : Massa do resíduo sólido resultante da adsorção (kg);

Aglomerante: Massa do aglomerante (argila cinza + cimento) usado (kg);

Conc. Tratado: Concentração de chumbo em cada tratamento (mg.kg^{-1});

Conc. Bruto: Concentração de chumbo no RS_{ad} (mg.kg^{-1});

A equação 16 calcula a eficiência em função da massa de RS_{ad} , aglomerante, concentração do material bruto e da concentração do material tratado.

A TAB.17 apresenta os dados da eficiência de retenção do metal pesado, chumbo, utilizando a expressão 15.

TABELA 17 – Eficiência de retenção da E/S para o chumbo

Tratamento	Massa Total (Kg)	RS_{ad} (Kg)	Aglomerante (Kg)	Conc. Bruto (mg.Kg^{-1})	Conc. Tratado (mg.Kg^{-1})	% Eficiência
A - 0%	0,240	0,00	0,240	0,00	0,00	-
B - 10%	0,240	0,024	0,216	10.780	7,70	99,92
C - 20%	0,240	0,048	0,192	10.780	13,96	99,84
D - 30%	0,240	0,072	0,168	10.780	9,10	99,88

Com base nos resultados apresentados na TAB.17, a melhor eficiência de retenção foi para o tratamento B, com 99,92%, porém, todas as eficiências ficaram a

cima de 99% de retenção. O que significa que o processo de estabilização por solidificação apresenta o bom desempenho na retenção do metal pesado chumbo.

Ortego *et al* (1989), realizou análises térmicas no estudo com nitrato de chumbo adicionado ao cimento, e concluiu que o chumbo estava presente principalmente na superfície, na forma de sulfato de chumbo ou em suas várias formas básicas. O que provavelmente não indica ter ocorrido nesse trabalho, pois se assim o fosse, o chumbo teria sido extraído com facilidade. Como mostra a TAB. 17, a eficiência de retenção do chumbo, deixa claro que ele sofreu algum mecanismo de imobilização efetivo na matriz cimento/argila. Possivelmente ele deve ter sofrido um mecanismo de aprisionamento físico, sendo envolvida pelas complexas redes de silicato de cálcio hidratado (CSH), ou mesmo alguma ligação química de forma efetiva.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados podem-se fazer as seguintes conclusões:

- Através das caracterizações realizadas: análise por difração de Raios – X, espectrofotometria de Raios X por energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura e as análises térmicas, pode-se determinar que a argila cinza, fornecida pela Süd-Chemie do Brasil Ltda, é constituída por uma mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas, sendo classificada como material silico-aluminoso, formada por lamelas irregulares e que apresenta boa capacidade de absorção de água.
- O processo da adsorção na remoção do chumbo (Pb^{2+}) utilizando a argila cinza tratada apresenta alta capacidade de adsorção, ou seja, grande afinidade metal/argila, alcançando 100% de remoção quando a variável dependente: pH foi igual a 5, independente das demais variáveis: concentração e velocidade de agitação, podendo-se constituir, numa tecnologia alternativa e eficiente para o tratamento de efluentes contaminados com este metal.
- O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou para o percentual de remoção e a capacidade de remoção. As três variáveis independentes: concentração, velocidade de agitação e o pH tiveram influência significativa na adsorção do chumbo.
- O ensaio de integridade (resistência a compressão) depende significativamente do percentual de resíduo sólido da adsorção (RS_{ad}) utilizado nas composições. Quanto menor o percentual de RS_{ad} maior a

integridade do material. No trabalho, apenas o tratamento D apresentou influência significativa na resistência a compressão.

- Através dos ensaios de lixiviação foi possível verificar que após o tratamento do RS_{ad} usando a estabilização por solidificação, o material analisado passou de classe I (perigoso) para classe II (não perigoso) e pelos ensaios de solubilização foi determinado que os materiais são não inerte (classe IIA). Podendo ser disposto em aterro de não-inerte e/ou aterro sanitário industrial.
- A eficiência de retenção do metal pesado chumbo, após o tratamento de estabilização por solidificação, foi bastante significativa, indicando que a combinação da *argila cinza* (mica e caulinita) com *cimento Portland*, se mostraram ideais.

5.2 RECOMENDAÇÕES

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

- Estudar a influencia de outros metais pesados no processo de adsorção e no tratamento da estabilização por solidificação, usando a argila cinza.
- Realizar o estudo cinético nos dois processos: na adsorção e na estabilização por solidificação.
- Realizar o estudo econômico da estabilização por solidificação utilizando outros aglomerantes, visando diminuir os custos do processo.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**. Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro (RJ), 2004a. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

_____. **NBR 10.005**. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro (RJ), 2004b. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

_____. **NBR 10.006**. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro (RJ), 2004c. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

_____. **NBR 7.215**: Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 8p, 1996.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Resolução nº 71 de 29 de maio de 1996. Estabelece os parâmetros máximos de chumbo em tinturas de cabelo e corantes orgânicos. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/7196.htm>> Acesso em: junho de 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Resolução nº 105 de 19 de maio de 1999. Estabelece parâmetros de migração total máxima de metais tóxicos em embalagens. Disponível em:< <http://elegis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=103>> Acesso em: junho de 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Resolução nº 685 de 27 de agosto de 1998. Estabelece os Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos e seu Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: junho de 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Resolução nº 71 de 29 de maio de 1996. Estabelece os parâmetros máximos de chumbo em tinturas de cabelo

e corantes orgânicos. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/7196.htm>.> Acesso em: junho de 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Resolução nº 105 de 19 de maio de 1999. Estabelece parâmetros de migração total máxima de metais tóxicos em embalagens. Disponível em:< <http://elegis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=103>> Acesso em: junho de 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Resolução nº 685 de 27 de agosto de 1998. Estabelece os Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos e seu Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. Disponível em < <http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: junho de 2007.

AHMED, S., CHUGHTAI, S., KEANE, M.A; **Removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite**, Separation and Purification Technology, v. 13, p. 57-64, 1998.

ALLOWAY, B.J; **Heavy metals in soils**, New York, John Willey & Sons. p. 458, 1990.

ALVES, M. E; MASCARENHAS, Y. P; VAZ, C. M. P; **Comparação de Procedimentos de Quantificação de Caulinita e Gipsita na Fração Argila Desferrificada de Latossolos**, Revista Brasileira de Ciências do Solo, vol. 32, n 2, 2008.

ANDRÉS, A; IBFIFIEZ, R; ORTIZ, I; IRABIEN, J.A; **Experimental study of the waste binder anhydrite in the solidification/stabilization process of heavy metal sludges**, Journal of Hazardous Materials, 57, 155-168,1998.

ARAFAT, H. A.; HEBATPURIA, V. M.; RHO, H. S.; PINTO, N. G.; BISHOP, P. L; BUCHANAN, R. C. **Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon: role of carbon**. Journal of Hazardous Materials, p. 139-156, 1990.

AYARI, F; SRASRA, E; TRABELSI-AYADI, M; **Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents**, Desalination, v. 206, p. 270–278, 2007.

- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** Water Research, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.
- BARAÚNA, O. S; **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas.** Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, Campinas-SP, [s.n.], 2006.
- BARBIER, F; DUC, G; PETIT-RAMEL, M; **Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface,** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.166, p.153–159, 2000.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos.** 2ª ED. Campinas,SP: Editora da UNICAMP, 1996.
- BARSHAD, I; **Vermiculite and its relation to botite as revealed by base exchange reactions, X-ray analysis, differential thermal curve and water content,** Amer. Mineral. 33, 655 (1948). In: SOUZA SANTOS, P.; Ciência e Tecnologia de Argilas; 2ª edição, volume 1, Ed. Edgard Blücher Ltda; São Paulo – SP, 1989.
- BARTH, E; PERCIN, P; AROZARENA, M; ZIELEINSWIKI, J; DOSANI, M; MAXEY, H; HOKANSON, S.A; PRYATELY, C; WHIPPLE, T; KRAVITZ, R; CULLINANE,M; JONE, L; MALONE, P. **Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes,** Noyes Data Corporation, Cincinnati, USA, 1989,399p.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. **Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites.** Water Research, v.18, n.12, p.1501-1507, 1984.
- BONCZEK, J. L.; HARRIS, W. G.; KIZZA, P. N; **Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on na-montmorillonite,** Clays and Clay Minerals, 50, 11, 2002.
- BRAGA, B; HESPANHOL, I; CONEJO, J. G. L; BARROS, M. T. L; VERAS, J; SPENCER, M; PORTO, M. F. A.; NUCCI, N. L. R.; NEUSA, M. A.; EIGER, S; **Introdução à engenharia ambiental,** Prentice Hall, 305p, São Paulo, 2005.

BRASIL. **Lei N° 6.938** de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>>, acesso em: Julho de 2008.

BRASIL. **Decreto N° 73.030** de 30 de outubro de 1973. Cria no âmbito do ministério do interior, a secretária especial do meio ambiente – SEMA. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br>>, acesso em: Julho de 2008.

BRASIL. **Portaria N° 24** de 29 de dezembro de 1994. Atualização das medidas preventivas de medicina do trabalho, adequando-se aos novos conhecimentos técnico-científicos. Disponível em: <<http://www.mte.gov.br>>, acesso em: Agosto de 2008.

BRITO, A. L. F.; SOARES, S. R.; **Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação**, Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.14, n. 1, 2009.

BRITO, A. L. F.; **Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos**, Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis – SC, 179p, 2007.

CAILLÈRE, S. e HÉNIN, S; **Transformantion of minerals of the montmorillonite family in to 10Å micas**, Mineral. Mag 28, 606 (1949). In: SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**; 2ª edição, volume 1, Ed. Edgard Blücher Ltda; São Paulo – SP, 1989.

CETESB. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**, Secretaria de Estado do meio Ambiente, São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: Agosto de 2008.

CONAMA, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**; Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.

CONNER, J.R. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. New York. Van Nostrand Reinhold, 1990. 692p. In: BRITO, A. L. F.; **Protocolo de Avaliação de**

Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos, Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis – SC, 179p, 2007.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J.; **Remoção de metais por subproduto de carvão. Saneamento Ambiental**, Saneamento Ambiental, n. 59, p. 50-56, 1999.

COSTA, A. S; **Remoção de Pb^{2+} de Efluente Sintético Utilizando a Zeólita Estilbita Natural e Argila Bentonítica Natural**. Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande – PB, 2002.

COTTET,L; JAERGER,S; COLETTI,B.L; LOPES, M.C; ALMEIDA, C.A.P; **Remoção do chumbo por adsorção em argila**, XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQSul), Blumenau - SC, 2008.

CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T; **Metal ions exchange by natural zeolite and modified zeolite**, Water Research, v. 31, Issue 6, p. 1379-1382, 1997.

DECHOW, F. J.; **Separation and Purification Techniques in Biotechnology**. Noyes Publications, cap. 2, 65-162, 1989.

ECOL NEWS; **Rejeitos de chumbo causam desastre ambiental em Jacareí-SP**; Disponível em: www.reciclabrasilv.com.br/ecolnews.htm; Acesso em: 02 de Abril de 2009.

FARIAS, Talden.; **Revista Jurídica**, Brasília, v. 4, n. 44 - Janeiro/2003. Disponível em: www.planalto.gov.br/ccivil_03/revista/Rev_44/Artigos/Art_Talden.htm. Acesso em: 30 março 2008.

GEORGE, C. M. **Aspects of calcium aluminate cement hydration**, Refractories Symposium, The Am. Ceram. Soc., St. Louis, USA 1-21, 1994. In: OLIVEIRA, I.R; GARCIA, J.R.; PANDOLFELLI, V.C. **Influência de aditivos dispersantes e acelerador na hidratação de cimento e cimento-matriz**. Cerâmica, v.52, p.184-193, 2006.

GUIMARÃES, D. L; **Tratamento de lodo primário de estação de tratamento de efluentes e aplicação de protocolo de avaliação**. 2008. 104

f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química/PPGEQ – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. 2. ed. New York; McGraw Hill, 1968, 596 p.

HEREK, L.C. S; BERGAMASCO R; TAVARES, C.R. G., UEMURA, V.O; PANCOTTE, L.P; **Estudo da Solidificação/Estabilização do Lodo da Indústria Têxtil em Material Cerâmico**, v.10, n.4 - julho/agosto - 2005

HOMEM, E. M.; **Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado**; Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, Campinas-SP, 112p; 2001.

INGLEZAKIS, V. J; STYLIANOU, M. A., GKANTZOU, D., LOIZIDOU, M. D.; **Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents**; Desalination, v.210, p.248-256, 2007.

JACOB, Lilian C. B.; ALVARENGA, K. de Freitas; MORATA, T. C. **Os efeitos da exposição ocupacional ao chumbo sobre o sistema auditivo: uma revisão da literatura**. Rev. Bras. Otorrinolaringol, v.68, n.4, p.564-569. jul.-ago. 2002.

JANUSA M.A.; HEARD G.E.; BOURGEOIS J.C.; KLIEBERT N.M.; LANDRY A.A; **Effects of Curing Temperature on the Leachability of Lead Undergoing Solidification/Stabilization with Cement**, Microchemical Journal, v. 60, n. 2, p.193-197, 1998.

KATSIOTI, M; KATSIOTIS, G. R; BAKIRTZIS, D; LOIZIDOU, M; **The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals**, Cement and Concrete Composites v. 30, n.10, p. 1013-1019, 2008.

KEISCH, B; **Discriminating Radioactivity Measurements of Lead: New Tool for Authentication**. In: Curator, 11, No. 1, p. 41-52, 1968.

KLEINÜBING, S. J; **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**, Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, Campinas-SP, 2006.

- LA GREGA, M. D., BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous Waste Management: stabilization and solidification**. New York: McGraw-Hill , 1994. p. 641-704. Chapter XI (Civil Engineering Series).
- LAGALY, G; BERGAYA, F; THENG, B. K.G; **Handbook of clay science**. Ed. Elsevier, 2006.
- LAGALY, G; **Layer charge heterogeneity in vermiculite**, Clays and Clay Minerals, v.30, p.215-222, 1982.
- LESTER, J.N; **Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Process**, Vol. II-Treatment and Disposal. C.R.C. Press Inc., Florida, U.S.A., p. 32,1987.
- LIU, D.H.F. Solidification and Stabilization Technologies. In: BRITO, A. L. F.; **Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos**, Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis – SC, 179p, 2007.
- LOIZIDOU, M; **Heavy metal removal using natural zeolites**. Proc. Heavy metals in the environment. International Conference. p.649-651, Atenas, 1985.
- LORA, E. E. S; **Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte**. ANEEL/C&C/PNUD, 1ª Ed, Brasília-DF, 2000.
- MATHEICAL, J.T., YU, Q; **Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Australian Marine Algae**, Bioresource Technology, v. 69, pp. 223-229, 1999.
- MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O; GIACOMINO, A; ACETO, M; MENTASTI, E; **Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands**, Journal of Colloid and Interface Science, v.299, p.537–546, 2006.
- 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. U.S Environmental Protection Agency, Washington DC, 1980.

MARTINS, J; **Justiça lacra metalúrgica por desastre ambiental** – Paraná Online; Disponível em: <http://www.parana-online.com.br/editoria/cidades>; Acesso em: 02 de Abril de 2009.

MAZONI, P; MINAS, R. **Instituto para desenvolvimento ambiental – IDA**. Disponível em: www.ida.org.br/denuncias/77-poluicao/173-poluicao-por-chumbo-em-santo-amaro-da-purificacao, Acesso em: 02 de Abril de 2009.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6a edição, Editora McGraw-Hill, 1114p., 2001.

MENDONÇA, M. L; **Grupo Votorantim causa desastre ecológico em Minas Gerais** – Brasil de Fato; Disponível em: <http://www.brasildefato.com.br/v01/agencia/nacional/grupo-votorantim-causa-desastre-ecologico-em-minas-gerais>; Acesso em: 02 de Abril de 2009.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. 4^o ed. Jonh Wiley e Sons, Inc. New York, 703p,1996.

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

MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford University Press, 332p., 1989

NASEEM, R. and TAHIR, S. S; **Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent**; Pergamon, v.16, p.3982-3986, 2001.

OGA, Seizi; **Fundamentos de Toxicologia**. Atheneu, 2. Ed. p.411-415, São Paulo, 2003.

OLIVEIRA, S. A. **Limpeza Urbana: Aspectos Sociais, Econômicos e Ambientais**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2004.

ORTEGO, D. J; JACKSON, S; YU, G.S; MCWHINNEY, H; COCKE, D.L. **Solidification of hazardous substances: A TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates**. J. Environ Sc Health A24 (6) 589-602, 1989.

PAOLIELLO, Monica M. B.; CHASIN, Alice A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 144p.

PAVAN, C. **O Exemplo da Ecologia**. REVISTA BRASILEIRA DE TECNOLOGIA, v. 19, n. 5, p. 40-41, 1988.

PEREIRA, K. R. O ; Rodrigues, M. G. F. ; Valenzuela-Diaz, Francisco Rolando. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 1-8, 2007.

PEREIRA, K. R. D. O.; Hanna, R. A.; Viana, M. M. G. R.; Pinto, C. A.; Rodrigues, M. G. F.; Valenzuela-Diaz, F. R.; **Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons**, Materials Research, v.8, p.1-8, 2005.

PEREIRA, K. R. O. ; **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se da argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 92 f, 2003.

PINTO, C. A; HAMASSAKI, L. T; DIAZ, F R V; DWECK, 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, 2002.

PRIM, E. C; CASTILHOS Jr, A. B; BRITO, A. L. F; SOARES, S. R; **Influencia dos fatores tempo de cura e percentual de lodo têxtil na estabilização por solidificação com cimento**, VII Seminário Nacional de São Paulo, São Paulo- SP, v.1, n.1, CD-ROM, 2004.

REED, B. E; LIN, W.; MATSUMOTO, M. R.; JENSEN, J. N.; **Physicochemical Processes**, Water Environment Research, v. 69, n. 4, p. 444-462, 1997.

RODRIGUES, M. G. F. ; GONZAGA, A.C; SOUSA, B.V ; PEREIRA, K. R. O; VALENZUELA DIAZ, F.R; NEVES, G. A; SANTANA, L.N.L. **Preparação de argila**

organofílica a partir de bentonitas do estado da Paraíba. Mens Agitat, v. 2, p. 37-42, 2007.

RODRIGUES, M. G. F; SILVA, M. L. P; SILVA, M. G. C; **Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos,** Cerâmica, 50, 190-193, 2004a.

RODRIGUES, M. G. F; Sousa, Bianca Viana de ; Oliveira, Marina Dias de ; Gonzaga, Arthur Costa . In: **SULMAT 2004 - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul,** 2004, Joinville. SULMAT 2004 - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2004b. v. 1. p. 1-7.

RODRIGUES, M. G. F. ; Sousa, Bianca Viana de ; Vila Júnior, Mauri M A' ; Santana, Lisiane Navarro de Lima ; Valenzuela-Diaz, Francisco Rolando ; Vieira, Francisco Antônio . In: **SULMAT 2004 - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul,** 2004, Joinville. SULMAT 2004 - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2004c. v. 1. p. 1-7.

RODRIGUES, M. G. F. ; Oliveira, Kleberson Ricardo de ; Valenzuela-Diaz, Francisco Rolando. In: **SULMAT 2004 - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul,** 2004, Joinville. SULMAT 2004 - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2004d. v. 1. p. 1-7.

RODRIGUES, M. G. F; Oliveira, Kleberson Ricardo de ; Vianna, M M G Ramos ; Valenzuela-Diaz, Francisco Rolando . In: **XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química,** 2004e, Curitiba. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004. v. 1. p. 1-8.

RODRIGUES, M. G. F.; Florêncio Neto, Ambrósio; Pereira, Keleberson Ricardo de Oliveira ;Valenzuela-Diaz, Francisco Rolando. In: **50 Congresso Brasileiro de Cerâmica,** 2006, Blumenau - Santa Catarina. Anais do 50 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006. v. I. p. 1-9.

ROJAS, J. W. J; CONSOLI, N. C.; HEINECK, K. S; **Análises do comportamento físico de um solo contaminado por borra oleosa ácida e encapsulado com cimento portland** Revista de Estudos Ambientais – REA, v.9, n.2, p. 6-15, 2007.

ROSOLINO, R.M., SAQUETO, K. C., MACHADO, A.M.R., SALVADOR, N.N.B.; **Utilização da argila natural, caulinita, e da zeólita NaY para remoção dos íons Pb⁺² de soluções aquosas** Sociedade Brasileira de Química, 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 2006.

RUTHVEN, D. M. - **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk- Othmer, 4th Ed., Jhon Wiley & Sons, New York, 1984.

SACADA, R. J. V; ROSARIO, J. M. L; ARAUJO, A. C. R; PIMENTEL, F. S; **Estudo preliminar de caracterização das argilas do estado do Amapá**, IEPA – Instituto de pesquisas científicas e tecnológicas. Disponível em: <<http://www.iepa.ap.gov.br>>, acesso em: agosto de 2008.

SADAO, M. **Intoxicação por chumbo**, Revista de Oxidologia, p.37-42, jan.-fev.-mar. 2002.

SANTOS, G. R; **Caracterização das Argilas dos Municípios de Sidrolândia e Rio Verde de Mato Grosso/ MS**, Dissertação de Mestrado em Física Aplicada, UFMS, Mato Grosso do Sul – MS, 2007.

SANTOS, R. M, SILVA, M. C. G; **Remoção de chumbo e cádmio em argila**, VI congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica, Campinas-SP, 2005. Anais do VI congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica, 2005.

SCHIFER, T. S; JUNIOR. S. B; MONTANO, M. A. E; **Aspectos Toxicológicos do Chumbo**, Infarma, V.17, 2005.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO J.; **Sorption of Heavy Metal Ions by the Non Living Biomass of Freshwater Macrophytes**, Environmental Science and Technology, v. 33, n. 13, p. 2213-2217, 1999.

SHAWABKEH, R. A; **Solidification and stabilization of cadmium ions in sand-cement-clay mixture**, Journal of Hazardous Materials, B125, p. 237–243, 2005.

SHI, C.; SPENCE, R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 34, 391-417 (2004).

SILVA, M. A. R; **SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS INORGÂNICOS INDUSTRIAIS: estudo da eficiência do processo e evidência de mecanismos de imobilização**, Tese de Doutorado em Química, UFSC, Florianópolis-SC, 107p, 2007.

SILVA, A. A; VALENZUELA-DIAZ, F. R; MARTINS, G. S. V; RODRIGUES, M. G. F., **Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio**. *Cerâmica*, v. 53, p. 417-422, 2007

SISINNO, C. L. S; OLIVEIRA, R. M; **Resíduos sólidos, ambiente e saúde: uma visão multidisciplinar**. Ed. Fiocruz, cap. 3, Rio de Janeiro-RJ, 2003.

SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**; 2º edição, volume 1, Ed. Edgard Blücher Ltda; São Paulo – SP, 1989.

SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1992, v. 2-3.

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

STEGEMANN, J.A; BUENFELD, N.R. Predication of unconfined compressive strength of cement paste containing industrial wastes. **Wastes Management**. v.23, p.321-332, 2003.

SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2006.

SUZUKI, M; **Adsorption Engineering**, Kodansha and Elsevier, Tokyo and Amsterdam, 295p, 1990.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **U.S EPA 1310: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Extraction Procedure (EP): Toxicity Test**.

Method 1310. Revision 1, 18p. Physical/Chemical Methods. SW . 846, Washington, D.C., 1992.

VANZ, A; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. **Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: Uma abordagem geoquímica.** Química Nova. v.26, n.1, p.25-29. 2003.

VILAR, W. C. T; **Estudo da Remoção de Metal Pesado (níquel) de Efluentes Contaminados Utilizando Argila Nacional.** Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande – PB, 2007.

VIPULANANDAN, C. and KRISHNAN S. **Solidification/Stabilization of phenolic waste with cementitious and polymeric materials,** Journal of Hazardous Materials, v. 24, p. 123-136, 1990.

WALKER, G. F; **Vermiculite minerals, em X-RAY identification and crystal structure of clay minerals,** 2ª ed. P. 297, por G. Brown, Mineralogical Society, 1961. In: SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas;** 2ª edição, volume 1, Ed. Edgard Blücher Ltda; São Paulo – SP, 1989.

WILES, C. C; **A Review of Solidification/Stabilization Tecnology,** Journal of Hazardous Materials, 14: 5-21, 1987.

ZAMBON, G. A.; **Remoção de Chumbo (Pb²⁺) Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita,** Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, 98p, 2003.

ZHANG, L; CATALAN, L.J.J; LARSEN, A. C; KINRADE, S. D; **Effects of sucrose and sorbitol on cement-based stabilization/solidification of toxic metal waste,** Journal of Hazardous Materials, v.151, p.490–498, 2008.

YIN, C. Y; MAHMUD, H. B; SHAABAN, M. G; **Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash,** Jornal of Hazardous Materials, v.137, p.1758–1764, 2006.

APÊNDICE A

CÁLCULOS PARA PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CHUMBO

As soluções de chumbo foram preparadas a partir do sal nitrato de chumbo [Pb(NO₃)₂]. E foi utilizada água deionizada.

- **Chumbo**

Para a solução com concentração de 50 ppm de chumbo, fez-se os seguintes cálculos:

$$50 \text{ ppm} = 50 \text{ mgPb/L} = 0,05 \text{ gPb/L}$$

Sabendo que: 1 mol de Pb(NO₃)₂ = 331,21 g

1 mol de Pb = 207,20 g

Para 1 L de solução com 50 ppm de chumbo, tem-se:

$$331,21 \text{ g} \text{ ----- } 207,20 \text{ g}$$

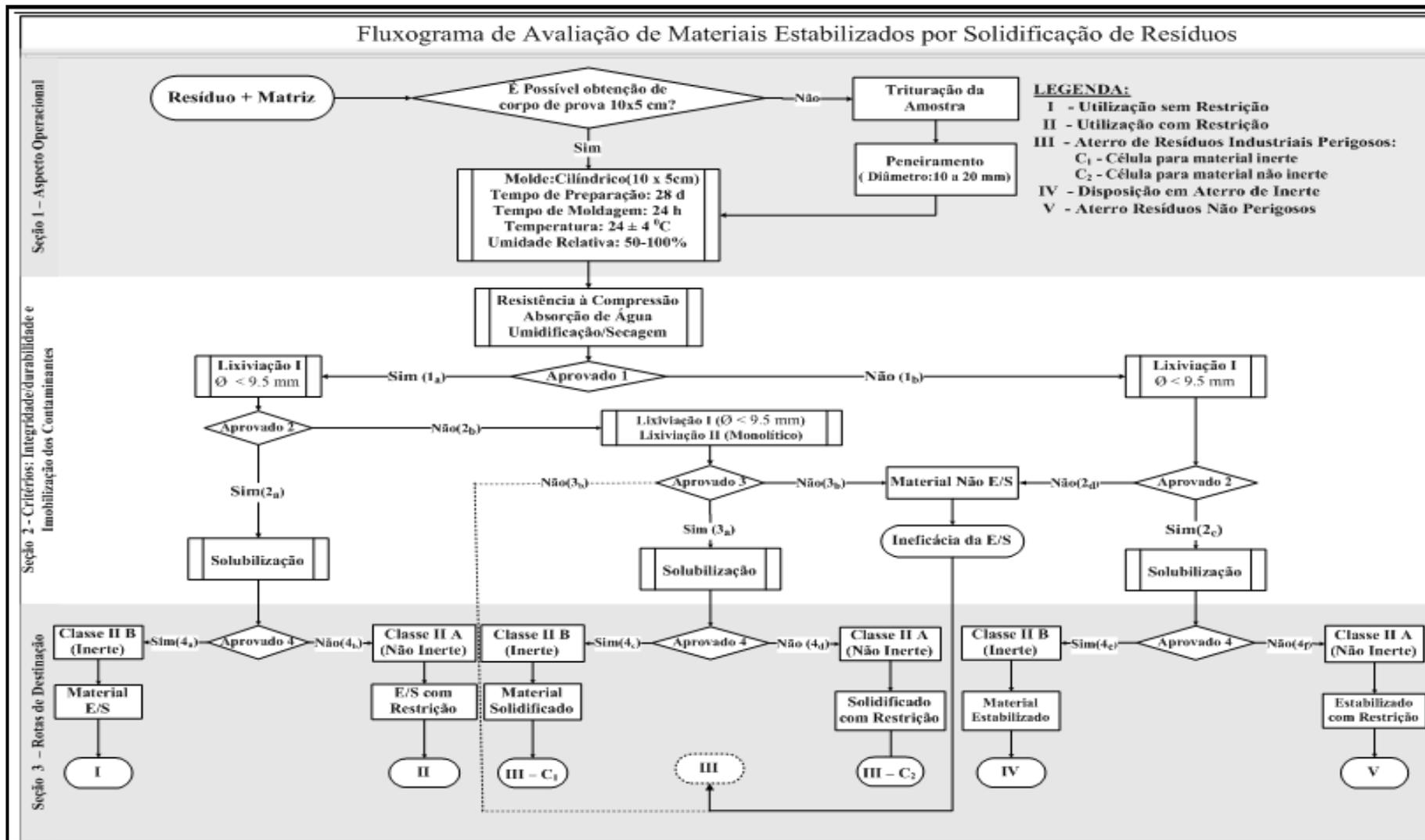
$$X \text{ g} \text{ ----- } 0,05 \text{ g Pb} \rightarrow m = 0,08 \text{ g}$$

Assim, para se obter 1 L de solução com concentração de 50 ppm de chumbo, utiliza-se uma massa de 0,08 g de Pb(NO₃)₂.

O mesmo procedimento foi adotado para calcular a solução com concentração de 10 e 30 ppm de chumbo.

Para a geração de resíduo sólido da adsorção a solução continha 1000ppm

ANEXO A - FLUXOGRAMA DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO



Fonte: Brito (2007)

ANEXO B – RESULTADO DAS ANÁLISES DE ABSORÇÃO ATÔMICA



Cliente: Universidade Federal de Campina Grande - UFCG
Centro de Ciências e Tecnologia - CCT
Unidade Acadêmica de Engenharia Química - UAQ Laboratório de

Endereço: Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV
Av. Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó - CEP: 58.109-970 - Campina Grande - Paraíba

Parâmetro: Análise de metais

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS PARCIAIS

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Amostra: Lixiviado bruto 2
Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
Data da coleta: Não Informado
Hora da coleta: Não Informado
Tipo de amostra: Aquosa
Quantidade (mL): 200 mL
Responsável pela coleta: Não Informado
Temperatura de recebimento da amostra °C (Faixa): 25 a 30°C
Data de recebimento da amostra: 10/2/2009

Ordem de Serviço	Analito	Quantidade	Limite de Quantificação (LQ)	Início da análise	Término da análise
126/09	Chumbo (Pb)	539,0 mg/L	2,0 mg/L	18/2/2009	18/2/2009

Metodologias: Standard Methods Part 3111.

Glauber José Turolla Fernandes
Responsável Técnico – LMA
CRQ nº. 15.100.137- XV REGIÃO

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam ao espécime calibrado/ensaiado.

Os resultados deste documento não podem ser usados para fins promocionais.

A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração. Reprodução de partes requer a aprovação escrita do laboratório.



Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Endereço:
 Parâmetro: Análise de metais

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS PARCIAIS

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Amostra: Lixiviado C2
 Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Data da coleta: Não informado
 Hora da coleta: - Não informado
 Tipo de amostra: Aquosa
 Quantidade (mL): 100 mL
 Responsável pela coleta: Não informado
 Temperatura de recebimento da amostra °C (Faixa): 25 a 30 °C
 Data de recebimento da amostra: 19/1/2009

Ordem de Serviço	Analito	Quantidade	Limite de Quantificação (LQ)	Início da análise	Término da análise
66/09	Chumbo (Pb)	0,58 mg/L	0,20 mg/L	27/1/2009	27/1/2009

Metodologias: Standard Methods Part 3111.

Glauber José Turolia Fernandes
 Responsável Técnico – LMA
 CRQ n.º 15.100.137 - XV REGIÃO

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam ao espécime calibrado/ensaiado.

Os resultados deste documento não podem ser usados para fins promocionais.

A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração. Reprodução de partes requer a aprovação escrita do laboratório.



Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Endereço:
 Parâmetro: Análise de metais

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS PARCIAIS

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Amostra: Lixiviado C3
 Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Data da coleta: Não informado
 Hora da coleta: - Não informado
 Tipo de amostra: Aquosa
 Quantidade (mL): 100 mL
 Responsável pela coleta: Não informado
 Temperatura de recebimento da amostra °C (Faixa): 25 a 30 °C
 Data de recebimento da amostra: 19/1/2009

Ordem de Serviço	Analito	Quantidade	Limite de Quantificação (LQ)	Início da análise	Término da análise
57/09	Chumbo (Pb)	0,35 mg/L	0,20 mg/L	27/1/2009	27/1/2009

Metodologias: Standard Methods Part 3111.

Glauber José Turolla Fernandes
 Responsável Técnico - LMA
 CRO nº. 15.100.137-XV REGIAO

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam ao espécime calibrado/ensaiado.

Os resultados deste documento não podem ser usados para fins promocionais.

A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração. Reprodução de partes requer a aprovação escrita do laboratório.



Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Endereço:
 Parâmetro: Análise de metais

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS PARCIAIS

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Amostra: Solubilizado C4
 Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Data da coleta: Não informado
 Hora da coleta: - Não informado
 Tipo de amostra: Aquosa
 Quantidade (mL): 100 mL
 Responsável pela coleta: Não informado
 Temperatura de recebimento da amostra °C (Faixa): 25 a 30 °C
 Data de recebimento da amostra: 19/1/2009

Ordem de Serviço	Analito	Quantidade	Limite de Quantificação (LQ)	Início da análise	Término da análise
58/09	Chumbo (Pb)	0,35 mg/L	0,20 mg/L	27/1/2009	27/1/2009

Metodologias: Standard Methods Part 3111.

Glauber José Turdila Fernandes
 Responsável Técnico - LMA
 CRQ nº. 15.100.137-XV REGIÃO

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam ao espécime coletado/ensaiado.

Os resultados deste documento não podem ser usados para fins promocionais.

A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração. Reprodução de partes requer a aprovação escrita do laboratório.



Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Endereço:
 Parâmetro: Análise de metais

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS PARCIAIS

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Amostra: Lixiviado C5
 Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Data da coleta: Não informado
 Hora da coleta: - Não informado
 Tipo de amostra: Aquosa
 Quantidade (mL): 100 mL
 Responsável pela coleta: Não informado
 Temperatura de recebimento da amostra °C (Faixa): 25 a 30 °C
 Data de recebimento da amostra: 19/1/2009

Ordem de Serviço	Analito	Quantidade	Limite de Quantificação (LQ)	Início da análise	Término da análise
69/09	Chumbo (Pb)	<LQ	0,20 mg/L	27/1/2009	27/1/2009

Metodologias: Standard Methods Part 3111.


 Glauber José Turolla Fernandes
 Responsável Técnico – LMA
 CRO nº. 15.100.137-XV REGIAO

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam ao espécime calibrado/ensaiado.

Os resultados deste documento não podem ser usados para fins promocionais.

A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração. Reprodução de partes requer a aprovação escrita do laboratório.



Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Endereço:
 Parâmetro: Análise de metais

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS PARCIAIS

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Amostra: Solubilizado C6
 Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Data da coleta: Não informado
 Hora da coleta: - Não informado
 Tipo de amostra: Aquosa
 Quantidade (mL): 100 mL
 Responsável pela coleta: Não informado
 Temperatura de recebimento da amostra °C (Faixa): 25 a 30 °C
 Data de recebimento da amostra: 19/1/2009

Ordem de Serviço	Analito	Quantidade	Limite de Quantificação (LQ)	Início da análise	Término da análise
60/09	Chumbo (Pb)	0,70 mg/L	0,20 mg/L	27/1/2009	27/1/2009

Metodologias: Standard Methods Part 3111.


 Glauber José Turdila Fernandes
 Responsável Técnico - LMA
 CRO n.º 15.100.137-XV REGIÃO

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam ao espécime calibrado/ensalado.

Os resultados deste documento não podem ser usados para fins promocionais.

A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração. Reprodução de partes requer a aprovação escrita do laboratório.



Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Endereço:
 Parâmetro: Análise de metais

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS PARCIAIS

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Amostra: Lixiviado C7
 Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Data da coleta: Não informado
 Hora da coleta: - Não informado
 Tipo de amostra: Aquosa
 Quantidade (mL): 100 mL
 Responsável pela coleta: Não informado
 Temperatura de recebimento da amostra °C (Faixa): 25 a 30 °C
 Data de recebimento da amostra: 19/1/2009

Ordem de Serviço	Analito	Quantidade	Limite de Quantificação (LQ)	Início da análise	Termino da análise
61/09	Chumbo (Pb)	0.35 mg/L	0.20 mg/L	27/1/2009	27/1/2009

Metodologias: Standard Methods Part 3111.

Glauber José Turolla Fernandes
 Responsável Técnico – LMA
 CRQ nº. 15.100.137-XV REGIAO

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam ao espécime calibrado/ensaiado.

Os resultados deste documento não podem ser usados para fins promocionais.

A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração. Reprodução de partes requer a aprovação escrita do laboratório.



Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Endereço:
 Parâmetro: Análise de metais

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS PARCIAIS

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Amostra: Solubilizado Ca
 Cliente: Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UFCG
 Data da coleta: Não informado
 Hora da coleta: - Não informado
 Tipo de amostra: Aquosa
 Quantidade (mL): 100 mL
 Responsável pela coleta: Não informado
 Temperatura de recebimento da amostra °C (Faixa): 25 a 30 °C
 Data de recebimento da amostra: 19/1/2009

Ordem de Serviço	Analito	Quantidade	Limite de Quantificação (LQ)	Início da análise	Término da análise
62/09	Chumbo (Pb)	0,58 mg/L	0,20 mg/L	27/1/2009	27/1/2009

Metodologias: Standard Methods Part 3111.



Glauber José Turolla Fernandes
 Responsável Técnico – LMA
 CRQ n.º. 15.100.137-XV REGIAO

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e só aplicam ao espécime calibrado/ensaiado.

Os resultados deste documento não podem ser usados para fins promocionais.

A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração. Reprodução de partes requer a aprovação escrita do laboratório.