



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE GESTÃO AMBIENTAL E TRATAMENTO
DE RESÍDUOS**



**TRATAMENTO E AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS APÓS
ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S)**

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Mestranda: Clarice Oliveira da Rocha

Campina Grande

2010

CLARICE OLIVEIRA DA ROCHA

**TRATAMENTO E AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS APÓS
ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S)**

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

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Campina Grande

2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R672t Rocha, Clarice Oliveira da

Tratamento e avaliação de resíduos sólidos perigosos após a estabilização por solidificação (E/S) / Clarice Oliveira da Rocha. — Campina Grande, 2010.

102 f. : il. col.

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

Referências.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito.

1. Resíduo Sólido. 2. Metais Pesados. 3. Estabilização por Solidificação. 4. Meio Ambiente. I. Título.

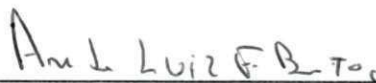
CDU – 62-665.9(043)

CLARICE OLIVEIRA DA ROCHA

TRATAMENTO E AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS APÓS
ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S)

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28 / 09 / 2010

BANCA EXAMINADORA



André Luiz Fiquene de Brito - UFCG

Orientador



Valderi Duarte Leite - UEPB

Examinador Externo



Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira - UFCG

Examinador Interno

Campina Grande

2010

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, maiores
motivadores e incentivadores para a
concretização dessa conquista.*

AGRADECIMENTOS

A DEUS pelas bênçãos.

À minha família, meu pai Francisco, minha mãe Socorro e meus irmãos Catarina, Onáassis e Carolina, pela confiança, esperança e companheirismo que sempre demonstraram ter em mim. Alicerce que me sustenta com amor.

A André Luiz Fiquene de Brito pela valiosa e competente orientação, pelo respeito ao meu ritmo, pelo apoio e incentivo em todos os momentos, sempre compartilhando seus conhecimentos e pela confiança depositada.

A Carolina Nicácia pelo suporte e estímulo, pela amizade, pela dedicação e paciência durante todas as fases do desenvolvimento do trabalho.

A Antonio José que desde a graduação me acompanha, dando apoio, incentivo, por ser um amigo leal e um companheiro incomparável.

A Amanda de Paula e Kátya Dias pelo companheirismo e apoio em todos os momentos. Pela presença constante, pelas palavras otimistas e encorajadoras nos momentos difíceis.

A todos do LABGER e a Suellen Lisboa que sempre se mostraram prestativos para a concretização dos ensaios.

A professora Ana Cristina Muniz pelas sugestões e comentários para a realização e aperfeiçoamento deste trabalho.

A Valderí Duarte e Kleber Ricardo, participantes da banca avaliadora, pelas valiosas sugestões.

Aos colegas de mestrado, grandes companheiros dessa jornada, principalmente, Gardênia, Etimogénes, Robelsa.

Aos Professores do PPGEQ e a Laércio Gomes de Oliveira pelas significativas contribuições.

Aos funcionários Maricé, Selma e Eranildo, pela permanente ajuda e pelas informações prestadas durante todo o curso.

Ao REUNI/CAPES, pelo apoio financeiro para realização da pesquisa.

Ao professor Fernando Fernandes pelo sempre incentivo à minha formação acadêmica.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
LISTAS DE TABELAS	11
LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	12
RESUMO.....	14
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	16
1.2 PROBLEMÁTICA DA PESQUISA.....	16
1.3 JUSTIFICATIVA	17
1.4 OBJETIVOS	19
1.4.1 Objetivo Geral	19
1.4.2 Objetivos Específicos	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS: GERAÇÃO, QUANTIDADE E CLASSIFICAÇÃO.....	21
2.2 METAIS PESADOS	25
2.2.1 Chumbo	26
2.3 TECNOLOGIA DE ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S)	27
2.3.1 Classificação dos Processos de E/S	28
2.3.2 Grupo de aglomerantes inorgânicos usados na E/S.....	29
2.3.2.1 Hidratação do cimento <i>Portland</i>	33
2.4 ASPECTOS OPERACIONAIS E CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS TRATADOS POR ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO.....	35
2.4.1 Aspectos operacionais.....	36
2.4.1.1 Idade das amostras.....	36
2.4.1.2 Tipo de cura	37
2.4.2 Critérios de Avaliação de Materiais Estabilização/Solidificação	38
2.4.2.1 Critérios relacionados à Integridade/Durabilidade	39
2.4.2.2 Critérios relacionados à imobilização dos contaminantes.....	41
2.5 BALANÇO DE MASSA.....	42

2.6 ESTUDOS REALIZADOS ACERCA DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO	42
.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO	47
3.1.1 Análise Estatística dos Dados	48
3.1.2 Valor P, Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey	48
3.1.3 Modelo: Fatorial 2 ² com duas repetições	49
3.2 PREPARAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO	50
3.3 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO	50
3.3.1 Análises Físicas	50
3.3.2 Análises Químicas	52
3.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS	53
3.5 AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS	55
3.5.1 Avaliação dos Materiais E/S	57
3.5.1.1 Ensaios de Integridade/durabilidade	57
3.5.1.2 Ensaios de Imobilização dos Contaminantes	59
3.6 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES	61
3.7 CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO (RSS)	62
4.2 CRITÉRIOS DE INTEGRIDADE E DURABILIDADE	63
4.2.1 Análise Estatística da Resistência à Compressão	64
4.2.2 Avaliação da RC dos materiais estabilizados por solidificação	67
4.2.3 Análise Estatística da Capacidade de Absorção de Água	70
4.2.4 Avaliação da CAA dos materiais estabilizados por solidificação	73
4.2.5 Análise Estatística da Umidificação/Secagem	75
4.2.6 Avaliação da U/S dos materiais estabilizados por solidificação	78
4.3 CRITÉRIOS DE IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES	81
4.3.1 Análise Estatística da Lixiviação para o Chumbo	81

4.3.2 Avaliação da Lixiviação do Pb^{+2} dos materiais estabilizados por solidificação.....	83
4.3.3 Análise Estatística de Solubilização para o Chumbo	86
4.3.4 Avaliação da Solubilização do Pb^{+2} dos materiais estabilizados por solidificação .	87
4.4 ROTAS DE DESTINAÇÃO FINAL.....	88
4.5 AVALIAÇÃO DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES	90
4.6 BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES	91
5 CONCLUSÕES.....	93
6 REFERÊNCIAS	95

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Etapas do processo de fabricação do cimento <i>Portland</i> .	30
FIGURA 2 – Moldagem dos corpos de prova.	55
FIGURA 3 – Corpos de prova após a estabilização por solidificação.	56
FIGURA 4 – Máquina AUTOGRAPH para o ensaio de Resistência à Compressão.	58
FIGURA 5 – Vista frontal do aparelho rotativo de frascos para lixiviação.	60
FIGURA 6 – Sequência de avaliação para os corpos de prova A, B, C e D.	89
GRÁFICO 1 – Quantidade de resíduos tratados nos estados.	24
GRÁFICO 2 – Quantidade de Resíduos Sólidos Perigosos.	25
GRÁFICO 3 – Percentagem de consumo setorial no Brasil e nos Estados Unidos.	26
GRÁFICO 4 – Classificação segundo local da realização do processo.	29
GRÁFICO 5 – Tipos de contaminantes tratados na E/S.	31
GRÁFICO 6 – Tipos de metais pesados tratados pela E/S.	32
GRÁFICO 7 – Probabilidade Normal dos Efeitos para a RC.	66
GRÁFICO 8 – Valores ajustados pelo modelo linear em MPa.	67
GRÁFICO 9 – Valores significativos da Resistência à Compressão com níveis dos fatores.	68
GRÁFICO 10 – Interação dos fatores para RC.	68
GRÁFICO 11 – Probabilidade normal dos efeitos para CAA.	72
GRÁFICO 12 – Valores ajustados pelo modelo linear na CAA em %.	73
GRÁFICO 13 – Valores significativos para a CAA com níveis e fatores.	74
GRÁFICO 14 – Interação entre fatores de CAA.	74
GRÁFICO 15 – Probabilidade normal dos efeitos para U/S.	77
GRÁFICO 16 – Valores ajustados pelo modelo linear para U/S em %.	78
GRÁFICO 17 – Valores significativos da U/S com níveis e fatores.	79
GRÁFICO 18 – Interação dos fatores para a U/S.	80
GRÁFICO 19 – Probabilidade normal dos efeitos para a Lixiviação do Pb^{+2} .	83
GRÁFICO 20 – Valores ajustados: modelo linear para a Lixiviação do Pb^{+2} em $mg.kg^{-1}$.	83
GRÁFICO 21 – Valores significativos da lixiviação com níveis e fatores.	84
GRÁFICO 22 – Interação dos fatores para a Lixiviação.	85

LISTAS DE TABELAS

TABELA 1 – Quantidade de unidades receptoras de Resíduos existentes no Brasil.	23
TABELA 2 – Tipos de materiais usados na E/S.	31
TABELA 3 – Resistências à compressão para matrizes com 7 dias e 28 dias de cura.	43
TABELA 4 – Concentração de cromo no lixiviado de amostras contendo 10, 15 e 20% de lodo, com tempo de cura de 28 e 90 dias.	44
TABELA 5 – Valores médios da resistência à compressão (MPa) para interação % lodo x tempo de cura.	45
TABELA 6 – Matriz de entrada dos dados do experimento no MINITAB 15.0.	48
TABELA 7 – Análise de variância (ANOVA) para 2 fatores.	49
TABELA 8 – Aspectos Operacionais	54
TABELA 9 – Resultado da caracterização e da lixiviação do RSS.	62
TABELA 10 – Resultados do ensaio de Resistência à Compressão.	64
TABELA 11 – Análise de Variância (ANOVA) para a Resistência à Compressão.	64
TABELA 12 – Resultado do ensaio de Capacidade de Absorção de Água.	70
TABELA 13 – Análise de Variância (ANOVA) para a Capacidade de Absorção de Água.	70
TABELA 14 – Resultado do ensaio de Umidificação/Secagem.	76
TABELA 15 – Análise de Variância (ANOVA) para a Umidificação/Secagem.	76
TABELA 16 – Resultado do ensaio de lixiviação para o Pb^{+2}	81
TABELA 17 – Análise de Variância (ANOVA) para a Lixiviação do Pb^{+2}	82
TABELA 18 – Resultado do ensaio de solubilização para o Pb^{+2}	86
TABELA 19 – Análise de Variância (ANOVA) para a Solubilização do Pb^{+2}	87
TABELA 20 – Eficiência da retenção do chumbo para a Lixiviação.	91
TABELA 21 – Balanço de massas para os quatros tratamentos.	91
TABELA 22 – Custos dos tratamentos em relação a percentagem de RSS.	92

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ABCP	Associação Brasileira de Cimento <i>Portland</i>
ABETRE	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a/c	Relação água/cimento
AFNOR	Associação Francesa de Normalização
ANOVA	Análise de variância
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CAA	Capacidade de Absorção de Água
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act.
CEMIG	Companhia Energética de Minas Gerais
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPC	Cimento Portland Comum
CSH	Silicato de cálcio hidratado
C₃S	Alita
d.m.s	Diferença mínima significativa
EPA	Environmental Protection Agency
E/S	Estabilização por Solidificação
EUA	Estados Unidos da América
g	Gramas
G.L	Graus de Liberdade
h	Horas
IBMP	Índices Biológicos Máximos Permitidos
LABGER	Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos
Lix	Lixiviação
LMP	Limite Máximo Permissível
L/S	Relação: líquido/sólido
mg.kg⁻¹	Miligrama por quilograma
mg/L	Miligrama por litro
mg.g⁻¹	Miligrama por grama

mL	Mililitro
MPa	MegaPascal
Mt	MegaTonelada
NBR	Norma Brasileira
NR	Norma Regulamentadora
OMS	Organização Mundial de Saúde
%E	Porcentagem Eficiência de retenção
% RSS	Porcentagem de Resíduo Sólido Sintético
pH	pHmetro
QM	Quadrado Médio
RC	Resistência à Compressão
RSI	Resíduos Sólidos Industriais
RSS	Resíduo Sólido Sintético
S	Ar livre
SQ	Soma do Quadrado
Solub	Solubilização
TC	Tipo de Cura
U	Água
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
USEPA	United States Environmental Protection Agency
U/S	Umidificação/Secagem
VR	Valores de Referência
WTC	Wastewater Technology Center

RESUMO

Os resíduos sólidos perigosos são particularmente preocupantes, pois, quando incorretamente gerenciados, tornam-se grave ameaça ao meio ambiente. Uma das formas de tratamento para resíduos sólidos perigosos é a tecnologia de Estabilização por Solidificação, pois, promove a imobilização e retenção dos contaminantes em uma matriz sólida. O objetivo principal desse trabalho foi realizar o tratamento e avaliar ambientalmente materiais contaminados com metais pesados, após o processo de Estabilização por Solidificação. O trabalho teve como foco principal: determinar a influência dos fatores (tipo de cura e percentagem de resíduo sólido sintético); converter o resíduo sólido sintético da classe I (perigoso) para a classe II (A ou B); avaliar a eficiência de retenção do metal pesado chumbo, bem como a eficiência de retenção na matriz e o balanço da massa desse metal. Para a realização deste trabalho, foi adotado um planejamento fatorial 2^2 com duas repetições. Os fatores adotados foram: percentagem de resíduos (10 e 20%) e tipo de cura (Ar livre e Água). O trabalho foi dividido nas seguintes etapas: planejamento experimental, preparação, caracterização e classificação do resíduo sólido sintético, preparação dos corpos de prova, avaliação dos materiais estabilizados por solidificação, avaliação da retenção dos contaminantes, rotas de destinação final e o balanço de massa. Os resultados mostraram que a cura do material tratado na E/S em água proporcionou maior resistência à compressão, melhor resultado para a capacidade de absorção de água e menor liberação da quantidade de chumbo no ensaio de lixiviação. Pode-se concluir, também, que o tratamento curado na água com 20% de resíduo sólido sintético foi o que obteve maior eficiência (85,06%) e a maior atenuação (13,91g) do metal pesado, indicando que houve o tratamento e não uma diluição do resíduo sólido sintético, contendo chumbo, na massa do aglomerante. Os critérios de avaliação mostraram que os materiais contaminados com o metal chumbo, após o processo de E/S, foi reduzido e atenuado, exceto para o tratamento curado ao ar livre e com 20% de resíduo sintético. Pode-se constatar que a Estabilização por solidificação foi adequada para tratar o resíduo perigoso numa matriz de cimento sob diferentes condições cura e percentagem do contaminante.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo sólido; Metais pesados; Estabilização por Solidificação; Meio ambiente

ABSTRACT

Dangerous solid wastes are particularly worrying because when it is incorrectly managed becomes a serious threat for the environment. One way to treat dangerous solid wastes is the technology of Stabilization by Solidification that promotes the contaminants retention and immobilization in a solid matrix. The main purpose of this work was to realize a treatment and then evaluate environmentally the materials contaminated with heavy metals after the process of Stabilization by Solidification. This work had the main focus: determine the influence of factors (type of treatment and percentage of synthetic solid waste); convert the rank I (dangerous) synthetic solid waste into rank II (A or B); evaluate the retention efficiency of lead heavy metal, as well as the retention efficiency in the matrix and the metal mass balance. To realize this work, was adopted a factorial design 2^2 with two repetition. The factors adopted were: percentage of wastes (10 and 20%) and type of treatment (open air and water). The work was divide into the following steps: experimental planning, preparation, characterization and classification of synthetic solid waste, preparation of specimens, evaluation of materials stabilized by solidification, contaminants retention evaluation, final disposal routes and the mass balance. The results showed that the cure of treated material in the water S/S provided greater resistance to compression, best result for the capacity of water absorption and lower release of the amount of lead in the leaching test. It can conclude that the treatment cured in water with 20% of synthetic solid waste obtained the highest efficiency (85,06%) and higher attenuation of heavy metal (13,91g), indicating that there was a treatment and not a dilution of the synthetic solid waste containing lead in the mass of the binder. The evaluation criteria showed that the materials contaminated with the lead metal after the S/S process was reduced and mitigated, except for the treatment cured in the open air and with 20% of synthetic residue. It can be seen that the Stabilization by Solidification was adequate to treat the dangerous residue in a cement matrix under different curing conditions and contaminant percentage.

Key words: Solid waste; heavy metals; stabilization by solidification; environment.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A Revolução Industrial possibilitou que o ser humano expandisse sua capacidade de produção e uma maior interferência na natureza, como a utilização de recursos naturais, tanto pela necessidade crescente de matérias-primas, como de combustíveis. As consequências do processo de produção, como a geração de resíduos sólidos e efluentes, aumentaram a degradação ambiental (OLIVEIRA, 2008). Portanto, essa situação torna-se cada vez mais crítica, o que nos leva a pensar em soluções para os problemas ambientais, devido à crescente geração de resíduos industriais.

Esses resíduos representam um problema para as empresas, pois, necessitam de tratamento e destinos adequados, já que, a maioria das substâncias presentes nos resíduos industriais é tóxica. Os resíduos sólidos industriais (RSI) são oriundos de diversos ramos de atividade, como a química, petroquímica, alimentícia e a metalúrgica.

O interesse pelo estudo, principalmente, de RSI tem crescido, em especial devido aos seguintes fatores: grande quantidade gerada, gastos financeiros com o seu gerenciamento e impactos causados ao meio ambiente e à saúde da população (CUNHA e FILHO, 2002).

1.2 PROBLEMÁTICA DA PESQUISA

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos – ABETRE, a problemática dos RSI tem exigido uma atenção particular, por parte do poder público e dos ambientalistas. Já que não há um levantamento preciso dessa quantidade, estima-se que, de 2,9 milhões de toneladas geradas anualmente no Brasil, apenas 20% são tratadas ou dispostas adequadamente (ABETRE, 2009_a). Com isso, cresce a necessidade de desenvolver mecanismos para promover a conscientização e a busca para a implantação de tecnologias capazes de minimizar os impactos ambientais causados pela disposição destes resíduos.

O resíduo industrial é um dos maiores responsáveis pelas agressões ao ambiente. Nesse resíduo, estão incluídos produtos químicos (cianureto, pesticidas e solventes), metais (mercúrio, cádmio, chumbo, alumínio, cromo, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco) e solventes químicos que ameaçam os ciclos naturais onde são despejados (KRAEMER, 2005). De

acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), esses metais são responsáveis por inúmeras enfermidades, desde simples alergia até problemas respiratórios, cancerígenos e em algumas situações que podem levar a morte.

Como consequências do lançamento desses resíduos com elevado nível de periculosidade, destacam-se as doenças causadas aos seres vivos e a contaminação de lençóis freáticos e de cursos de água. Neste sentido, procurar alternativas para atenuar e/ou remover os metais pesados tem sido uma das preocupações dos órgãos ambientais, das indústrias e das instituições brasileiras de pesquisas.

A Estabilização por Solidificação (E/S) vem sendo usada para tratar esses resíduos perigosos, por ser empregada como uma opção de pré-tratamento ou tratamento propriamente dito para esses resíduos. Segundo Stegemann *et al.* (2001), esse tipo de tecnologia é utilizado quando estes não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente em que foram gerados.

Vários trabalhos (JANUSA *et.al*, 1998; PIETROBON *et al*, 2004; SPENCE e SHI, 2005, entre outros) foram realizados utilizando a E/S, que é uma forma de reter o contaminante em uma matriz sólida, restringindo fisicamente sua mobilidade e a sua transformação química em uma forma menos solúvel. Para que a E/S ocorra, há diversos fatores como por exemplo, o tempo de cura (dias) e alguns tipos de cura (ar livre, na água ou câmara úmida), a fim de desenvolver as propriedades desejadas da matriz sólida. E, tem-se observado que falta uma avaliação mais aprofundada desses fatores, associada com a eficiência de retenção dos contaminantes nessa tecnologia.

Os trabalhos de Lange e Schwabe (1997), Pinto (2005), Brito (2007), Guimarães (2008) e Sousa (2009) não associaram a atenuação de metais pesados com o tipo e/ou tempo de cura, para avaliar ambientalmente os materiais após a E/S. Então, faz-se necessário realizar estudos com esses fatores e avaliar o comportamento dos contaminantes após este tratamento.

1.3 JUSTIFICATIVA

Justifica-se a elaboração deste trabalho pela necessidade de se analisar ambientalmente, o material estabilizado e solidificado com um tempo de cura e diferentes tipos de cura. O tipo de cura avalia as influências do meio ambiente sobre o material estabilizado e solidificado, enquanto que o tempo de cura mostra o início da solidificação até o material desenvolver uma taxa significativa de resistência.

Vários autores (POLETTINE *et al.*, 2001; SPENCE e SHI, 2005; BRITO, 2007; GUIMARÃES, 2008; SOUSA, 2009; GOLLMANN *et al.*, 2010) têm estudado a estabilização por solidificação e recomendado o seu uso para tratar resíduos perigosos, além de mostrar os mecanismos de imobilização e retenção de metais em matrizes de cimento. Apesar da grande extensão de aplicação dessa técnica, ainda existem muitos aspectos que devem ter um estudo mais aprofundado, principalmente, em relação ao desempenho dos resíduos sólidos tratados, quando expostos a diferentes tipos de cura e suas influências ao meio ambiente. Estes são apenas alguns exemplos de aspectos que merecem mais atenção e que estão necessitando de estudos nessa área.

Gollmann *et al.* (2010) também utilizaram a E/S, para atenuar o chumbo (Pb^{+2}), através do cimento *Portland* comum (CPC). Nessa tecnologia, esses autores usaram como ensaios a lixiviação e a resistência à compressão. Esta foi avaliada com idades de 7 e 28 dias. Aquela foi analisada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica. A introdução do chumbo, nas matrizes de cimento, gera uma diminuição na resistência o que ocasiona a falta de integridade nesse material. Em relação ao ensaio de lixiviação, o resultado demonstrou que, a cura a longo período, a quantidade de Pb^{+2} foi inferior a observada quando curado aos 7 dias. A partir disso, esses autores concluíram que a E/S em cimento pode ser um procedimento adequado para imobilizar resíduos perigosos.

Brito (2008) avaliou a integridade e a retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação. Foram usados como aglomerantes, cimento *Portland* comum, bentonita sódica e hidróxido de cálcio, com os metais cádmio, chumbo e cobre. Os corpos de prova foram curados por um período de 28 dias, a temperatura ambiente e foram realizados ensaios referentes à integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. O uso dos aglomerantes mostrou-se ideal para a retenção de metais pesados, evitando, assim, a sua lixiviação e a solubilização para o meio ambiente. Para os ensaios de integridade/durabilidade, constatou-se que o aumento da absorção de água faz com que a resistência à compressão diminua, e que os aglomerantes utilizados são ideais para a retenção desses metais pesados.

O trabalho de Pinto (2005) contribuiu como alternativa para tratamento de lodo de curtume, por apresentar redução na lixiviação, e conseqüentemente menor lançamento de metais pesados no meio ambiente. O método consistiu na mistura de cimento e água juntamente com o resíduo de forma, que adquiriu um bloco rígido com perigo reduzido de contaminação de solo e aquífero, após ser disposto em aterro industrial. Foram realizados

ensaios de resistência à compressão, porosidade e lixiviação. Esses resultados mostraram-se favoráveis à aplicação desse processo para o tratamento de resíduo perigoso.

Observa-se nos trabalhos de Pinto (2005), Brito (2008) e Gollmann *et al.* (2010) que: i) não há estudo mais detalhado sobre o tipo de cura, ou seja, a forma de que os materiais tratados pela E/S são acondicionados antes de serem realizados os ensaios de Integridade e Imobilização dos contaminantes e ii) não há estudos sobre a influência do tipo de cura com o tempo de solidificação dos corpos de prova. Os trabalhos apresentaram outros objetivos e recomendaram pesquisas sobre o tipo de cura.

Almeida Neto (2007), Guimarães (2008) e Sousa (2009) apresentam correlação com o tema proposto, ou seja, voltados ao tratamento de resíduos sólidos industriais e de substâncias contaminadas com metais pesados.

Portanto, diante do quadro apresentado, este trabalho procura atender a linha de pesquisa Recursos Regionais e Meio Ambiente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), voltado para o tratamento e gestão de resíduos sólidos industriais. Com a realização deste trabalho, espera-se contribuir com mais um estudo de pesquisa na área de tratamento de resíduos perigosos.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

- Realizar o tratamento e avaliar ambientalmente materiais contaminados com metais pesados, após o processo de Estabilização por Solidificação (E/S).

1.4.2 Objetivos Específicos

- Determinar a influência dos fatores (tipo de cura e percentagem de resíduos) nas variáveis respostas da imobilização dos contaminantes e integridade/durabilidade de materiais Estabilizados por Solidificação.
- Converter o resíduo sólido sintético (perigoso - Classe I) em um material não perigoso (Classe IIA ou IIB).
- Avaliar a eficiência de retenção do metal pesado (Chumbo) após o processo de E/S em materiais contaminados.

- Calcular o balanço de massa dos contaminantes considerando as massas e as concentrações dos contaminantes e aglomerantes utilizados na E/S.
- Estabelecer rotas de destinação do material estabilizado e solidificado.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo o enfoque realizado compreende uma abordagem acerca dos resíduos sólidos industriais (RSI), dos metais pesados, da descrição da tecnologia Estabilização por Solidificação, dos seus respectivos critérios de avaliação e dos estudos realizados acerca da E/S com diferentes tipos de cura.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS: GERAÇÃO, QUANTIDADE E CLASSIFICAÇÃO

De acordo com a Resolução 313 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA de 2003, resíduo sólido industrial:

é todo o resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, gasoso - quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

O resíduo industrial é bastante variado, podendo ser representado por cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papéis, madeiras, fibras, borrachas, metais, escórias, vidros e cerâmicas. Nesta categoria, inclui-se a grande maioria do resíduo considerado perigoso (BRASIL, 2004).

Os resíduos sólidos perigosos, segundo a Companhia Energética de Minas Gerais – CEMIG (2008), “É todo produto que por suas propriedades físicas ou químicas representa riscos para a saúde das pessoas, para a segurança pública ou para o Meio Ambiente”.

Segundo a ABNT NBR 10004 (2004),

a periculosidade de um resíduo é a característica apresentada por ele que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar:

- a) Risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices.
- b) Riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Para que os resíduos tenham destino adequado, é necessário que eles sejam classificados de acordo com as normas brasileiras. A NBR 10.004 (ABNT NBR 10.004, 2004) classifica os resíduos em duas classes:

- Resíduos Classe I – Perigosos: são resíduos que, devido às suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento da mortalidade ou incidência de doenças. A classificação é feita com o ensaio de lixiviação (ABNT NBR 10.005, 2004).

- Resíduos Classe II A – Não Inertes: são os resíduos que nem apresentam periculosidade, nem são inertes; podem ter propriedades de combustibilidade, de biodegradabilidade ou solubilidade em água. São basicamente os resíduos com as características do resíduo doméstico.

- Resíduos Classe II B – Inertes: são resíduos que, quando submetidos ao ensaio de solubilidade, segundo norma ABNT NBR 10.006 (2004), não apresentam quaisquer de seus constituintes solubilizados, a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, exceto os padrões de aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Essa classificação baseia-se na presença de certas substâncias perigosas, relacionadas às normas acima mencionadas, e em testes laboratoriais complementares, nos quais vários parâmetros químicos são analisados nos extratos lixiviados e solubilizados dos resíduos (SISINNO, 2003).

As atividades industriais na produção de materiais e produtos químicos continuam dando origem a grandes quantidades de resíduos industriais perigosos (CHEN *et al.*, 2009) que, na sua maioria, são classificados como Resíduos Classe I. Esses resíduos são lançados na água ou liberados em aterros, quando não são dispostos adequadamente, na sua fase final, o que ocasiona, segundo Canuto *et al.* (2007), impactos ambientais maior do que a poluição causada por pesticidas, monóxido de carbono, dióxido de enxofre e óxido de nitrogênio.

A ABETRE (2009_b) informou que o tratamento de resíduos industriais não aproveitáveis teve um aumento nos últimos anos, atingindo, em 2007, o dobro do volume processado em 2004, que era de cerca de 3 milhões de toneladas. Apesar desse marco, ainda há muito resíduo destinado de modo irregular e precário no país.

A relação das indústrias com o meio ambiente tem demonstrado que os impactos ambientais, resultantes das atividades produtivas, podem vir a comprometer o futuro do planeta. Dessa forma, todos os esforços para atenuar, principalmente, a periculosidade dos metais pesados fazem com que essas indústrias promovam o desenvolvimento sustentável. Este, segundo Coelho (2008), precisa ser prioritário, tanto a nível acadêmico, profissional, como político-social, que deve ser considerado no desenvolvimento de qualquer programa ambiental ou regulamento.

Esses metais são perigosos porque eles tendem a bioacumulação e podem entrar em sistemas de abastecimento de água, podendo levá-los ao consumidor, por resíduos industriais ou mesmo pela chuva ácida quebrando os solos, liberando inadequadamente em córregos, lagos, rios e águas subterrâneas, o que pode causar sérios problemas ambientais e ecológicos. Metais como arsênio, cromo, chumbo, zinco, cobre, mercúrio e cádmio são temas de muitos estudos e pesquisas, devido aos efeitos perigosos que podem causar ao meio ambiente e a saúde humana (GOLLMANN *et al.*, 2010).

Os geradores de resíduos industriais, principalmente os que contêm esses metais, são obrigados a gerenciar, transportar, tratar e destinar os mesmos e essa responsabilidade deve ser por tempo ilimitado (MONTEIRO, 2006). Para evitar a liberação desses metais para o meio ambiente, a gestão para pequenos geradores de resíduos perigosos deve ser realizada, para que os seus destinos sejam feitos com benefícios econômicos (SILVA *et al.*, 2007). Um dos métodos mais rentáveis para a eliminação desses resíduos, juntamente com outros não reciclados ou não incinerados, é a colocação em aterros (JANUSA *et al.*, 1998).

Alguns desses resíduos têm seus destinos especificados. No Brasil, por exemplo, as suas unidades receptoras, somam-se 160 unidades, das quais apenas 16 recebem resíduo Classe I (perigoso) e 56 Classe IIA, e as demais estão descritas na TABELA 1.

Esses dados foram coletados pelo Setor de Tratamento de Resíduos realizados, em 2007, exclusivamente com as empresas privadas especializadas em tratamento de resíduos industriais perigosos (ABETRE, 2009_b). A TABELA 1 mostra as tecnologias usadas para a disposição final do resíduo e as quantidades de unidades existentes no país.

TABELA 1 – Quantidade de unidades receptoras de Resíduos existentes no Brasil.

UNIDADES RECEPTORAS DE RESÍDUOS – EMPRESAS PRIVADAS	
TECNOLOGIA	UNIDADES EXISTENTES
Aterros para resíduos Classe IIA	56
Aterros para resíduos Classe I	16
Incineradores industriais	22
Unidades de blendagem para co-processamento	17
Cimenteiras licenciadas para co-processamento	33
Outras tecnologias	16
Total	160

FONTE: ABETRE (2009_b).

Dentre essas empresas privadas, destacam-se os estados da Bahia, Alagoas, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, que geram e tratam seus próprios resíduos e, por possuírem as unidades, recebem os resíduos de outros estados. A exemplo da Paraíba que não tem unidade receptora.

O GRÁFICO 1 mostra a quantidade de resíduos tratados pelo próprio estado gerador e a quantidade que ele recebe de outros estados.

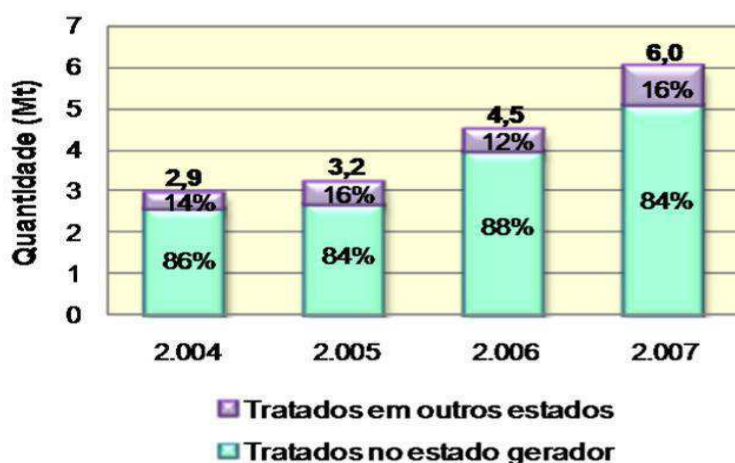


GRÁFICO 1 – Quantidade de resíduos tratados nos estados.
 FONTE: ABETRE, (2009_b).

Como se observa no GRÁFICO 1, a produção de resíduos aumenta a cada ano, mostrando que os estados que possuem as unidades produzem mais resíduos do que os que não possuem. No ano de 2004, foram produzidos 2,9 Mt (mega-toneladas) de resíduos perigosos, desses, 86% foram tratados no seu próprio estado, enquanto que 14% foram de outros estados. Já no ano de 2007, houve um aumento de 3,1 Mt, totalizando uma produção de 6 Mt, dos quais 84% foram geradas e tratadas no próprio estado e apenas 16% vieram de outros estados.

Esses resíduos podem ser classificados como perigosos e não perigosos. Como mostra o GRÁFICO 2.

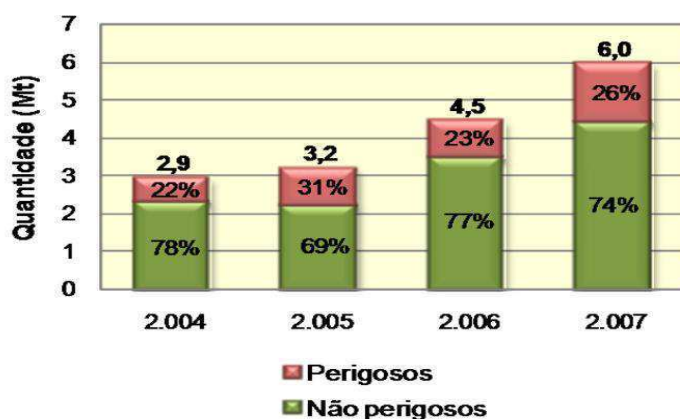


GRÁFICO 2 – Quantidade de Resíduos Sólidos Perigosos.
 FONTE: ABETRE, (2009_b).

A média da quantidade de resíduos, mostrado no GRÁFICO 2, ilustra que 25% são resíduos classificados como perigoso (Classe I) e 75% não perigoso (Classe IIA). Portanto, o estudo e o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento desses resíduos são assuntos que vêm merecendo destaque. Dessas tecnologias, as que vêm apresentando melhores possibilidades de aplicação na indústria são aquelas que visam minimizar os impactos ambientais, que são a Incineração, a *Landfarming*, o Aterro Industrial (Classe I e Classe II) e a Estabilização/Solidificação como pré-tratamento, ou tratamento propriamente dito, para a disposição em Aterro Industrial.

2.2 METAIS PESADOS

Por definição denotativa, metais pesados são elementos químicos altamente reativos e bioacumuláveis, o que faz com que os organismos não sejam capazes de eliminá-los. Quimicamente, são definidos como um grupo de elementos situados entre o cobre e o chumbo, cuja massa específica é superior a $5,0 \text{ g.cm}^{-3}$.

Em 2005, publicou-se a lista das “Substâncias mais Perigosas” da CERCLA (*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act*), da EPA (*Environmental Protection Agency*) e da ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*), nelas as substâncias são classificadas de acordo com sua toxicidade, potencial de risco à saúde e exposição aos organismos vivos. Dentre os metais, encontra-se o arsênio como a substância mais perigosa, seguido do chumbo e o mercúrio ocupando em terceiro lugar (ATSDR, 2006).

Optou-se por estudar o metal chumbo devido à sua larga utilização nos mais diversos processos, mesmo sendo menos perigosos que o arsênio, a grande quantidade de resíduos gerada contaminada com esse metal faz jus à preocupação em atenuar esses resíduos.

2.2.1 Chumbo

O chumbo é um dos metais mais antigos usados pelo homem e muitas de suas aplicações têm persistido através dos séculos. O chumbo é o sexto metal de maior utilidade industrial. O seu uso principal é na construção de baterias para automóveis, que consomem em torno de 70% em todo mundo (SILVA, 2001).

Os setores que consomem chumbo no Brasil são por ordem de importância: os acumuladores (baterias) com 88 mil toneladas do metal; os óxidos, correspondendo a 13 mil toneladas; e os eletroeletrônicos (ligas, soldas e diversos) com 9 mil toneladas. Em comparação com os Estados Unidos em que no ano de 1999, os acumuladores (baterias) responderam a 1,5 milhões de toneladas, eletroeletrônico com 371 mil toneladas e, finalmente, os óxidos representando um consumo de 34 mil toneladas (SILVA, 2001).

O GRÁFICO 3 apresenta a quantidade de consumo de chumbo no Brasil e nos Estados Unidos do chumbo.

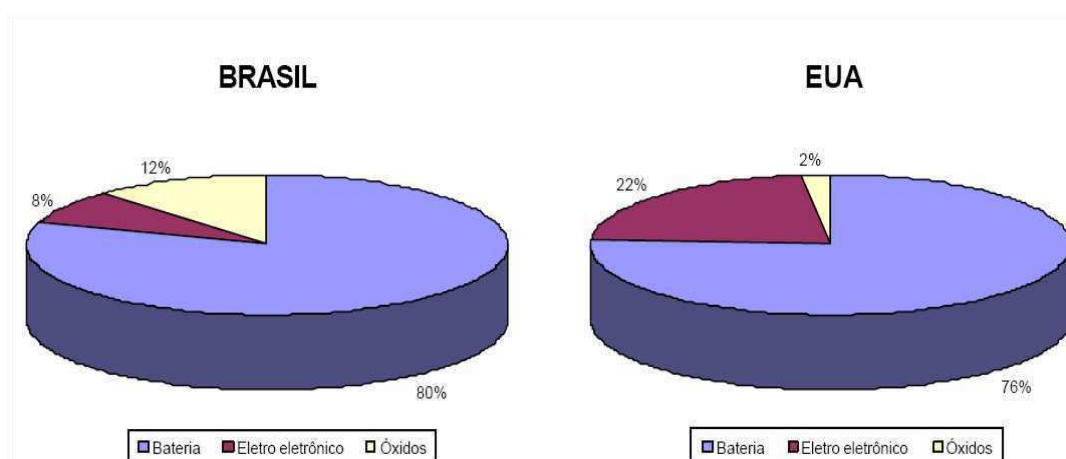


GRÁFICO 3 – Percentagem de consumo setorial no Brasil e nos Estados Unidos.

FONTE: BRASIL, 2000.

No Brasil, a Norma Regulamentadora 7 (NR-7), segundo a Portaria nº 27, 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 que não ficam expostas e os Índices Biológicos Máximos Permitidos (IBMP) em trabalhadores expostos. Para o metal no sangue, estes são respectivamente de $40\mu\text{g.dL}^{-1}$ e $60\mu\text{g.dL}^{-1}$ (JACOB *et al.*, 2002).

A exposição de chumbo pode levar a vários efeitos biológicos, dependendo do nível e duração da exposição. Elevados níveis de exposição pode resultar em efeitos tóxicos em humanos, causar problemas na síntese de hemoglobina, efeitos sobre os rins, articulações e no sistema reprodutivo (GOLMANN *et al.*, 2010).

A mobilidade química desse metal, acompanhados com a sua toxicidade para os seres vivos, chama a atenção no sentido de encontrar tecnologias adequadas para a remediação deste metal. Uma das técnicas é a Estabilização por Solidificação usando o cimento como aglomerante. Este método tem uma capacidade de capturar íons metálicos, aumentando, assim, a resistência e diminuindo a lixiviação deste metal na matriz sólida para o meio ambiente (SHAWABKEH, 2005).

2.3 TECNOLOGIA DE ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S)

Segundo a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), o termo “estabilização por solidificação” se refere a uma categoria geral de processos que são usados para tratar uma variedade de resíduos, incluindo sólidos e líquidos. Essa técnica é utilizada há mais de 50 anos para o tratamento de resíduos industriais, o início desta prática ocorreu, principalmente, na segunda metade do século XX para o tratamento de resíduos radioativos (SPENCE e SHI, 2005). Historicamente, a E/S tem sido uma das cinco principais tecnologias de tratamento para o controle de resíduos perigosos (USEPA, 2000).

A estabilização e solidificação são tecnologias distintas, a *Solidificação* - refere-se aos processos que encapsulam o material contaminado para formar um material sólido, reduzindo a migração dos contaminantes exposta à lixiviação. Na Solidificação, os contaminantes presentes no resíduo perigoso são retidos numa matriz com partículas menores ou igual a 2 mm ou ainda em nível microscópico, dessa forma eles são referidos como *microencapsulamento*, enquanto a solidificação de um grande bloco ou *container* de resíduos é chamado de *macroencapsulamento*. *Estabilização* - refere-se a processos que envolvem reações químicas que reduzem a lixiviação de resíduos contaminados. Estabilização química imobiliza materiais perigosos ou reduz a sua solubilidade através de reação química (USEPA, 1999).

O processo E/S pode envolver o uso de temperaturas muito elevadas (geralmente superiores a 900°C) para vitrificar resíduos (USEPA, 2000). Entretanto, o cimento é uma das aplicações mais originais, que envolve a mistura de cimento em meios contaminados para imobilizar os contaminantes dentro do material tratado.

Spence e Shi (2005) relatam que o custo dessa tecnologia tem sido considerado baixo, em relação a outras técnicas de tratamento, fator que tem impulsionado o desenvolvimento desta nos últimos anos.

2.3.1 Classificação dos Processos de E/S

Os processos de E/S podem ser classificados conforme os agentes solidificantes utilizados no processo e do local em que são realizados. 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, argilas e silicatos solúveis. Pertencente ao grupo orgânico, destacam-se os sistemas baseados em asfalto/betume, poliéster, polietileno, materiais cerâmicos, butadieno, sistema uréia-formaldeído, entre outros (LIU, 1999; ROCCA *et al.*, 1993).

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 subsolo. 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).

O GRÁFICO 4 apresenta a classificação do local da realização do processo para o tratamento de resíduos sólidos nos EUA.

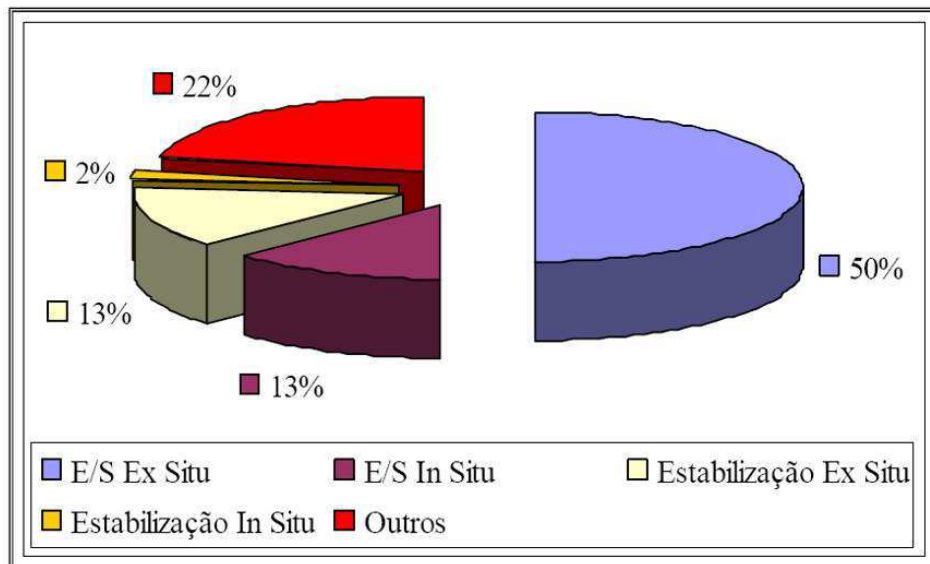


GRÁFICO 4 – Classificação segundo local da realização do processo.
 FONTE: USEPA (2000).

Após análise de 167 projetos, os locais de realização dos processos para o tratamento de resíduos nos EUA ficaram dispostos da seguinte maneira: 50% E/S *ex situ*, 22% outros, 13% E/S *in situ* e Estabilização *ex situ*, por fim 2% Estabilização *in situ*. É mostrado, também, que a E/S por tipo de aplicação inclui além do citado por WILES (1987) os seguintes processos: E/S *ex situ* (similar ao *mobile plant*) e estabilização *ex situ*. As E/S *in situ* (13%) e *ex situ* (50%) representam 63% dos projetos usados nos EUA, tendo maior percentagem de aplicação para o tratamento de solos contaminados e imobilização de metais pesados.

2.3.2 Grupo de aglomerantes inorgânicos usados na E/S

Dentre os principais agentes aglomerantes inorgânicos, destaca-se o cimento *Portland*, do qual existem diversas categorias, ou seja, tipo I, tipo II, tipo III, tipo IV, tipo V e cimentos de argamassa.

O cimento *Portland* é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água. O principal constituinte é o clínquer *Portland*, material sintetizado e peletizado, resultante da calcinação a aproximadamente 1450°C de uma mistura de calcário e argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera. A mais simples formulação do cimento envolve a moagem do clínquer obtido com

uma ou mais formas de sulfato de cálcio, estas últimas empregadas em proporções que variam de 3% a 5%, aproximadamente, com o objetivo principal de regular o tempo de pega, ou seja, o endurecimento inicial do produto (KIHARA e CENTURIONE, 2000). Segundo a Associação Brasileira de Cimento *Portland* – ABCP, depois de endurecido o cimento, mesmo que seja novamente submetido à ação da água, não se decompõe mais (ABCP, 2002).

A FIGURA 1 apresenta as etapas do processo de fabricação via seca do cimento *Portland*.

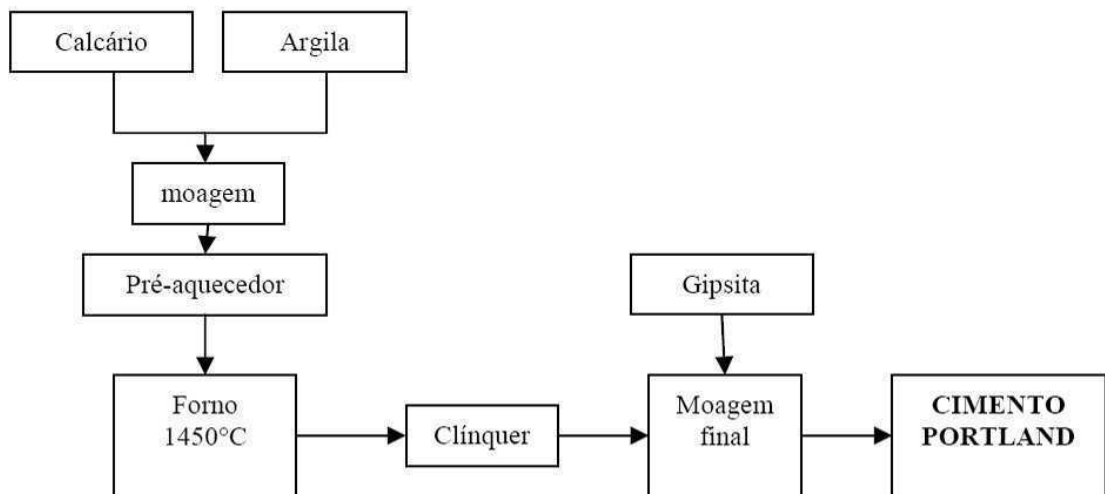


FIGURA 1 – Etapas do processo de fabricação do cimento *Portland*.
 FONTE: SHREVE e BRINK, 1997

O clínquer contém em sua composição química os seguintes óxidos: óxido de cálcio (CaO), óxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio III (Al₂O₃) e óxido de ferro III (Fe₂O₃). Raramente esses componentes são encontrados em uma única rocha em proporções adequadas. Por isso, é necessário preparar misturas de dois ou mais tipos de rocha. O calcário (75% a 80%) e a argila (20% a 25%) são as matérias-primas comuns do clínquer. Quando um componente químico essencial não estiver presente na proporção adequada, eventuais aditivos corretivos, como minério de ferro, a areia, a bauxita são utilizados (KIHARA e CENTURIONE, 2000). Os resíduos perigosos, provenientes de indústrias, são geralmente utilizados na produção de cimento *Portland*, a fim de economizar energia, custos e/ou estabilizar substâncias tóxicas e metais pesados dentro do clínquer (TREZZA e SCIAN, 2007).

Os tipos de cimentos diferem de acordo com a proporção de clínquer, de sulfatos de cálcio, material carbonático e de adições, tais como escórias, pozolanas e calcário,

acrescentadas no processo de moagem, e são fabricados segundo a resistência à compressão e durabilidade (ABCP, 2004; PINTO, 2005).

A TABELA 2 resume os tipos de materiais usados na E/S em projetos nos Estados Unidos.

TABELA 2 – Tipos de materiais usados na E/S.

Materiais usados na E/S	Números de Projetos
Cimento	47
Fosfatos Solúveis	14
Cal	10
Asfalto	01

Fonte: USEPA, 2000.

O cimento é o ligante mais comum (47 projetos), seguido dos Fosfatos Solúveis (14 projetos). Um projeto poderá usar mais de um aglomerante. O GRÁFICO 5 mostra uma exposição que foi feita com os 7 tipos de grupos de contaminantes. A E/S foi usada para tratar os seguintes contaminantes: somente os metais (57%); no tratamento dos produtos orgânicos (cerca de 6%); nos metais radioativos (cerca de 2%) e; na combinação de metais e produtos orgânicos (31%).

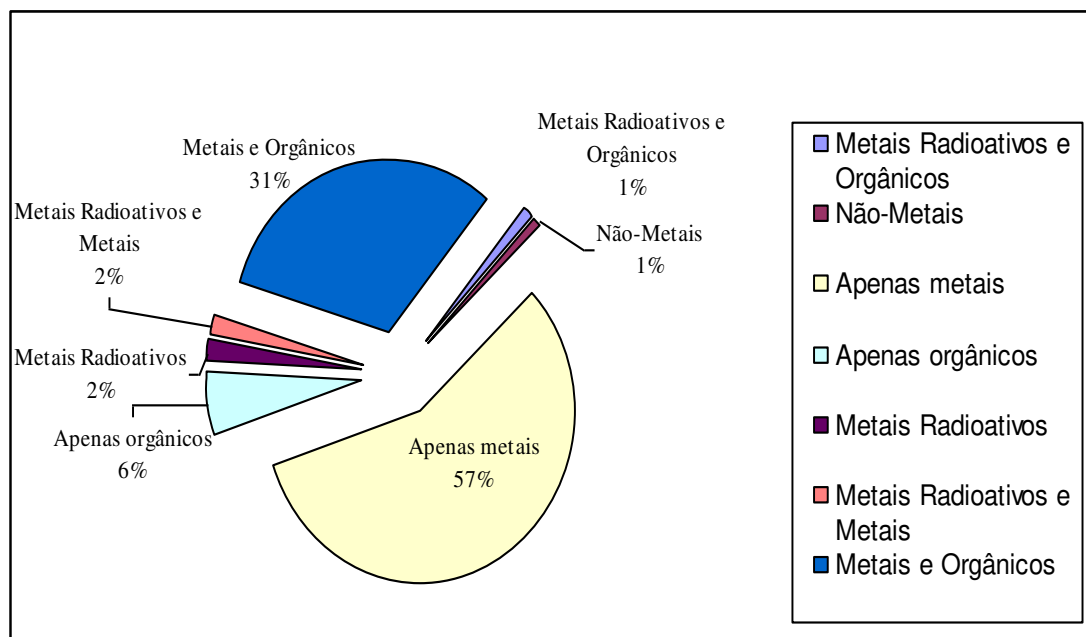


GRÁFICO 5 – Tipos de contaminantes tratados na E/S.

FONTE: USEPA, 2000.

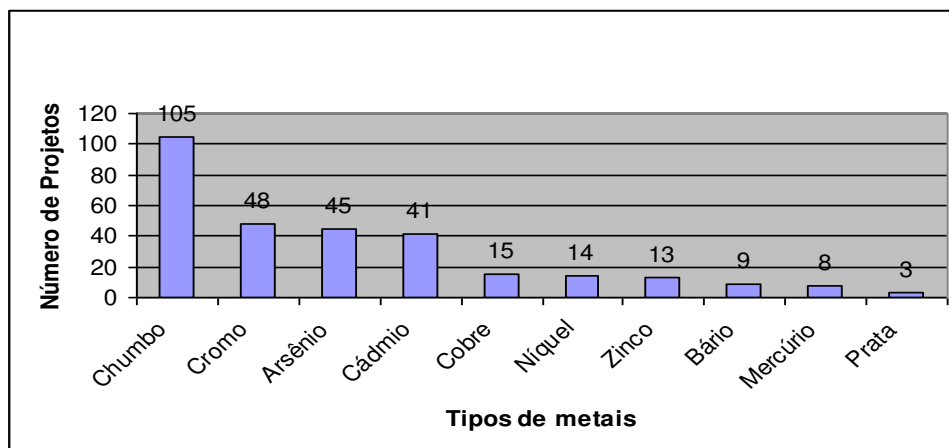


GRÁFICO 6 – Tipos de metais pesados tratados pela E/S.
 FONTE: USEPA, 2000.

Já no GRÁFICO 6, é fornecida uma subdivisão dos metais que são tratados pela E/S nos EUA. Os cinco metais mais tratados são o chumbo (104 projetos), o cromo (48 projetos), o arsênio (45 projetos), o cádmio (41 projetos) e o cobre (15 projetos).

A Estabilização/Solidificação em matriz de cimento se caracteriza com reações entre os agentes de solidificação para formar um sólido estável, que é capaz de desenvolver resistência mecânica. Nos sistemas baseados em cimento, com adição da água, ocorre a formação de uma pasta resistente que terá como função solidificar (com possível estabilização) os resíduos contaminados (CONNER, 1990).

A formação da matriz sólida ocorre devido à hidratação dos silicatos no cimento, fornecendo silicatos de cálcio hidratado. Como o cimento é um material de construção usual, os materiais e equipamentos são geralmente produzidos em larga escala e geralmente de baixo custo, quando comparado a processos de tratamento de grande consumo de energia como a vitrificação e a incineração (CONNER e HOEFFNER, 1998).

A imobilização de resíduos no processo E/S pode envolver mecanismos físicos, químicos, ou a combinação de ambos. A estabilização física (solidificação ou encapsulação) muda a forma física, mas não necessariamente causa ligação química dos constituintes do resíduo. A estabilização química muda os estados químicos dos constituintes do resíduo, transformando-os em formas menos solúveis em água (BRITO, 2008).

Segundo Conner (1990), quando se utiliza cimento *Portland* para E/S de resíduos sólidos industriais perigosos, o pH da matriz favorece a conversão de cátions em hidróxidos,

óxido e carbonatos insolúveis, incorporando íons metálicos à estrutura cristalina da matriz de cimento.

2.3.2.1 Hidratação do cimento *Portland*

O processo de hidratação do cimento *Portland* pode ser entendido como a estabilização pela água dos minerais do clínquer, metaestáveis a temperatura ambiente, gerando uma assembleia mineralógica distinta, constituída predominantemente por fases de baixa cristalinidade como o C-S-H (proporções variáveis de CaO, SiO₂ e H₂O), etringita (Ca₃Al₂O₆.3CaSO₄.32H₂O) e *Portlandita* (Ca(OH)₂) (KIHARA e CENTURIONE, 2000).

A hidratação da alita (C₃S) e belita (C₂S), no cimento *Portland*, produz uma família de silicatos cálcicos hidratados estruturalmente similares, denominados genericamente C-S-H com cristalinidades, morfologias e composições bastante variáveis, dependendo do tempo de reação, teores de adição do cimento, temperatura e relação água/cimento (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

O clínquer possui 04 fases principais, consistindo de vários compostos de cálcio, mas, os resultados de análises químicas de rotina são expressos em termos de óxidos dos elementos presentes. De acordo com Lange e Schwabe (1997) as quatro fases principais são denominadas: *alita* (C₃S, 50 a 70%) são elementos que dão ao cimento a maior parte da sua resistência, *belita* (βC₂S, 15 a 30%) contribui para a resistência inicial, aluminato tricálcico (C₃A, 5% a 10%) proporciona resistência até aos 28 dias, mas faz aumentá-la depois e, ferro aluminato tetracálcico (C₄AF, 5% a 15%) fornece, também, resistência até aos 28 dias, tornando-se depois o seu efeito pouco sensível, em: C = CaO, S = SiO₂, H = H₂O, F = Fe₂O₃ e A = Al₂O₃. Os principais produtos da hidratação são a *Portlandita* (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino e de estequiometria variável como apresentado nas reações (1) e (2) de hidratação do Cimento *Portland* de acordo com Lange e Schwabe (1997) e Spence e Shi (2005).

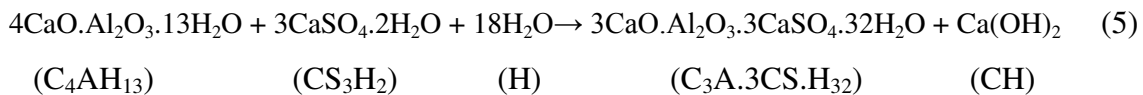
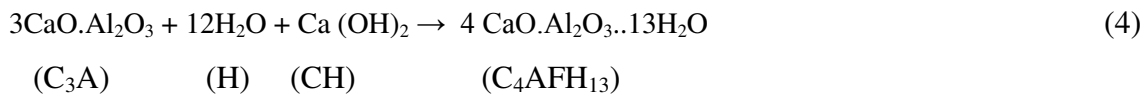
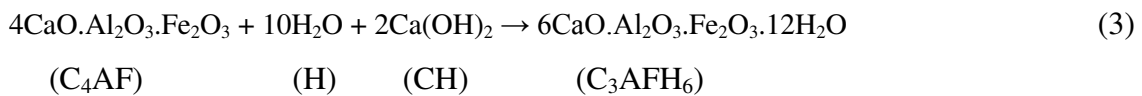


Na reação 1, o silicato tricálcico (C₃S) após hidratação, forma silicato de cálcio hidratado (CSH) mais hidróxido de cálcio (CH, *Portlandita*). Do mesmo modo, na reação 2, o

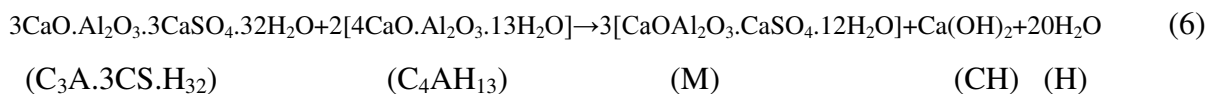
silicato de dicálcico ($\beta\text{C}_2\text{S}$) após hidratação forma também silicato de cálcio hidratado (CSH) mais hidróxido de cálcio (CH, Portlandita) (METHA e MONTEIRO, 1994).

Considerando-se que o hidróxido de cálcio não contribui para a resistência mecânica da pasta de cimento, sendo também de mais fácil solubilização, lixiviação e carbonatação, espera-se que a resistência mecânica final e a durabilidade da pasta endurecida frente a ataques químicos de águas ácidas e sulfatadas de um cimento *Portland* com elevado teor de C_3S , sejam menores que as de um cimento com alto teor de C_2S (KIHARA e CENTURIONE, 2000).

Nas reações de 3 a 5, os aluminatos reagem rapidamente e requer a adição de um agente regulador como o sulfato de cálcio (CS_3H_2) para o controle do endurecimento do cimento:



Os aluminatos formam inicialmente produtos hidratados, pouco estáveis, os quais são convertidos rapidamente para C_3AH_6 também conhecido, como *hidrogarnet*. Na presença da Portlandita o C_4AH_{13} é produzido (reação 4), ou seja, o aluminato tricálcico ao reagir com a Portlandita produz o C_4AH_{13} . Na reação 5, o C_4AH_{13} reage com o gesso para formar o sulfoaluminato de cálcio, conhecido como *etringita* ($\text{C}_3\text{A}.3\text{CS}.\text{H}_{32}$). A formação da *etringita* ocorre até o consumo total do gesso. É nesse estágio que um excesso de C_4AH_{13} reage com a *etringita* para formar o monosulfatoaluminato de cálcio ou monosulfatos (M) (reação 6) (KIHARA e CENTURIONE, 2000).

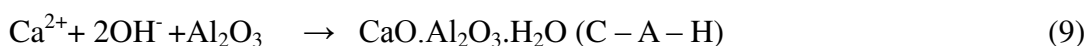
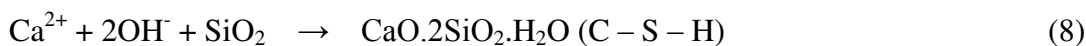


Portanto, na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. A E/S tem início quando a água é

adicionada. Com a adição da água o aluminato tricálcico (C_3A) se hidrata provocando o endurecimento da mistura (KIHARA & CENTURIONE, 2000).

Nos trabalhos desenvolvidos por Barth (1990), Reddi e Inyang (2000) e Brito (2007) mostram que vários resíduos são Estabilizados/Solidificação com agentes pozolânicos, destacando-se lodo de galvanização, resíduos ácidos, borras oleosas e metais pesados como alumínio, níquel, cobre, chumbo, cromo, cádmio e arsênio. O processo que utiliza materiais pozolânicos envolve silicatos e aluminosilicato, ocorrendo reações que aprisionam o contaminante na matriz pozolânica. Na E/S ocorrem reações entre o contaminante, agentes solidificantes e água. Geralmente, as reações pozolânicas são mais lentas, quando comparadas com o processo com cimento.

Uma representação qualitativa de algumas reações típicas do material pozolânico a base de calcário é resumida a seguir, em que há formação de silicato de cálcio hidratado (CSH, $CaO.SiO_2.H_2O$) e aluminato de cálcio (CAH, $CaO.Al_2O_3.H_2O$):



Nas reações 7, 8 e 9 com a formação do silicato de cálcio (CSH) e aluminato de cálcio (C-A-H), estes são os responsáveis pela elevação da resistência à compressão do resíduo tratado, ou seja, quando se utilizam materiais pozolânicos ocorre a formação do aluminato e silicato de cálcio hidratado, promovendo a solidificação dos contaminantes presentes no resíduo (DERMATAS e MENG, 2003).

O chumbo (Pb) formam um precipitado na superfície do C-S-H e dentro dos poros da matriz de cimento, afetando o mecanismo de lixiviação. Quando se apresenta na forma de hidróxido - $Pb(OH)_2$ - podem ser encapsulados na matriz de C-S-H ou nos cristais de $Ca(OH)_2$ (HALIM *et al.*, 2004).

2.4 ASPECTOS OPERACIONAIS E CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS TRATADOS POR ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO

Segundo Brito (2007), antes de aplicar a E/S deve-se ter o conhecimento das restrições quanto à disposição e do tipo de tratamento a ser aplicado ao resíduo, definindo o objetivo do tratamento, a característica do resíduo a ser tratado e os tipos de aglomerantes a serem

aplicados. Quanto ao objetivo, deve-se realizar o tratamento para atender aos parâmetros de disposição, transformando o resíduo classificado como perigoso em um material com menor lixiviabilidade e solubilização.

A partir dos conceitos analisados anteriormente, dois aspectos são importantes para o entendimento da E/S. O primeiro está relacionado ao critério de imobilização dos contaminantes. Fica evidenciado que os contaminantes são aprisionados ou retidos na forma de um precipitado na superfície da matriz e/ou são incorporados em seu interior. O segundo aspecto está relacionado ao critério de integridade/durabilidade dos materiais, principalmente, quando se afirma que a matriz estabilizada por solidificação aprisiona ou retém os contaminantes por meio de mecanismos físicos, sem ocorrer necessariamente reações químicas e sim aprisionamento físico (BRITO, 2007).

Os materiais contaminados, que serão avaliados por meio de ensaios de integridade/durabilidade e imobilização dos metais pesados, representam um importante problema de saúde pública, devido à sua toxicidade aguda e crônica e da ampla variedade de fontes de exposição (OLEAGOITIA *et al.*, 2008).

Brito (2007) apresenta cada etapa para os aspectos operacionais e critérios de avaliação de materiais E/S, que são:

2.4.1 Aspectos operacionais

Os aspectos operacionais destacam-se como as dimensões do molde, tempo de moldagem e a preparação dos corpos de provas, umidade relativa e temperatura do laboratório.

2.4.1.1 Idade das amostras

A idade das amostras está relacionada com o tempo compreendido entre a adição da água, dos aglomerantes (no caso de cimento, hidróxido de cálcio ou pozolanas) e dos contaminantes com a realização dos ensaios. O tempo de preparação das amostras é importante por influir na resistência à compressão de materiais tratados pela E/S. Com a elevação da idade das amostras há aumento da resistência à compressão (PARK, 2000).

Investigando a hidratação/solidificação de resíduos contendo metais pesados, usando matrizes contendo aglomerante hidráulico, Lin *et al.* (1995) encontraram resistência à compressão de 6,37; 17,85; 22,50 e 33,24 MPa para 1, 3, 7 e 28 dias, respectivamente, em

matrizes, mostrando que com a elevação da idade das amostras há aumento na resistência à compressão. Por outro lado, o tempo de preparação e o tempo de moldagem de 24 horas no interior do molde são suficientes para adensamento do corpo de prova no interior dos moldes (BRITO, 2007). O tempo entre a preparação dos corpos de prova até a realização dos ensaios é comumente chamado de tempo de cura.

Segundo a Associação Francesa de Normalização (AFNOR), o tempo de cura geralmente varia de 1 até 90 dias, com intervalos de 2, 7, 28, 30, 56 e 84 dias de cura para realização dos ensaios. Algumas normas, como a francesa, não indicam o tempo de cura para a realização dos ensaios (AFNOR, 1994). Já a norma do Canadá, recomenda períodos de cura diferentes, conforme o teste a ser realizado, ou seja, para critérios físicos como umidade e resistência à compressão, o tempo de cura é de 56 ± 7 dias, enquanto que, para critérios químicos como lixiviação, o tempo de cura é de 84 dias após preparação da amostra (WTC, 1991).

Alguns autores como Minocha *et al.* (2003), Halim *et al.* (2004) e Poon *et al.* (2003) utilizaram o tempo de cura de 28 dias conforme os critérios de origem física e química de produtos estabilizados por solidificação. Para definir o tempo de cura, é necessário considerar dois aspectos principais: a relação água/cimento e o tipo de cimento.

2.4.1.2 Tipo de cura

Segundo Levy e Helene (1996), a cura é um conjunto de operações ou procedimentos adotados para se evitar a evaporação da água de amassamento e hidratação do cimento presente nas regiões superficiais do material. A cura, em condições adequadas, tem como objetivos: a) impedir a perda da água de hidratação do cimento; b) controlar a temperatura do material, até que se alcance o nível de resistência desejado; e c) suprir água extra para as reações de hidratação. Há, no entanto, outros fatores a serem considerados, como: condições locais, temperatura ambiente, existência de ventilação, umidade relativa do ar, geometria das peças, agressividade do meio, etc., ou seja, o tipo de cura.

Bauer (2000) explica que a cura é essencial para a obtenção de um material de boa qualidade. A resistência potencial, bem como a durabilidade da amostra, somente serão desenvolvidas satisfatoriamente, se a cura for realizada adequadamente, e durante um período de tempo apropriado, de modo que se possam desenvolver as propriedades desejadas do concreto.

A cura inadequada causará redução da resistência, podendo chegar até 30% mais baixa, e da durabilidade do concreto, provocando fissura e deixando a camada superficial fraca, porosa e permeável, vulnerável à entrada de substâncias agressivas provenientes do meio em que se encontra.

Esse tratamento dado às amostras, solidificadas com aglomerantes como o cimento, é realizado por duas razões básicas: hidratar quanto possível o cimento e reduzir ao máximo a retração do concreto, fatores essenciais à durabilidade. As características superficiais do concreto são as mais afetadas por uma cura inadequada como a permeabilidade, a carbonatação, a ocorrência de fissuração, etc. (BATTAGIN *et al.*, 2002).

A cura pode ser feita dos seguintes modos:

- a) Manter os corpos de provas imersos em água;
- b) Conservar em temperatura ambiente;
- c) Molhar continuamente com dispositivos apropriados;
- d) Manter nas fôrmas; e
- e) Aplicar membrana ou pintura de proteção.

O concreto fresco exposto ao sol e ao vento perde muito rapidamente por evaporação a água da mistura, antes que tenha endurecido. Como essa água é indispensável, resultará em um concreto fraco. Por isto se fazem necessárias medidas que visem impedir aquela evaporação, ou seja, proceder à cura do concreto. O fator mais importante na cura do concreto é promover ação que garanta água suficiente para que todo o processo de reação química do cimento se complete (KIHARA e CENTURIONE, 2000).

Os vários tipos de cura já foram motivos de investigação de muitos pesquisadores (AGOSTINI e NUNES, 1996; AKHTER *et al.*, 1997; JANUSA *et al.*, 1998; PIETROBON *et al.*, 2004; PRIM *et al.*, 2004; PINTO, 2005), sendo, também, um dos objetivos deste trabalho.

2.4.2 Critérios de Avaliação de Materiais Estabilização/Solidificação

Segundo Brito (2007), os critérios de integridade/durabilidade estão relacionados com os ensaios de resistência à compressão, capacidade de absorção de água, umidificação/secagem, e em relação aos critérios relacionados à imobilização dos contaminantes estão relacionados os ensaios de lixiviação e solubilização.

2.4.2.1 Critérios relacionados à Integridade/Durabilidade

Têm por objetivo avaliar o material estabilizado por solidificação em relação à resistência mecânica e a variações do seu estado físico (capacidade do material em absorver água e resistir a variações de temperatura) (BRITO, 2007).

i) Resistência à compressão (RC)

O ensaio de resistência à compressão é utilizado para verificar a capacidade da amostra em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica. Esse ensaio é importante, para certificar a integridade do material estabilizado por solidificação, sobretudo, na fase de disposição final do material tratado. Os materiais encapsulados devem ter resistência suficiente para suportar elevadas cargas colocadas sobre eles (ROJAS *et al.*, 2009).

A resistência à compressão é influenciada pela idade dos corpos de prova, temperatura do ambiente em que as amostras são preparadas e pela relação líquido/sólido. No trabalho de Park (2000), para avaliar materiais estabilizados por solidificação constatou-se que: i) na medida em que se eleva à temperatura do ambiente em que as amostras estão sendo preparadas a resistência também aumenta, ii) em relação a idade dos corpos de provas, a resistência à compressão aumenta na medida em que se eleva o período de preparação e iii) na relação entre água e agentes solidificantes, constata-se que a resistência decresce na medida em que aumenta a relação água e agentes solidificantes. O ideal é usar a relação líquido/sólido entre 0,25 a 0,48. A relação água/cimento (*a/c*) apresenta importante efeito na resistência em matrizes de cimento, ocorrendo diminuição da resistência à compressão com o aumento da relação água/cimento.

A RC, aos 28 dias, é aceita como um índice geral da resistência do concreto. Os fatores que afetam a resistência incluem propriedades e proporções dos materiais que compõem o concreto e as condições de cura (IBRACON, 2007).

No Brasil, a resistência à compressão é usada para avaliar materiais estabilizados por solidificação com base na norma brasileira de diversos setores como: o setor de cimento e concreto, conforme a NBR 7215 que é específica para avaliar cimento *Portland* (ABNT NBR 7215, 1996).

Desse modo 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,

como 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).

ii) Capacidade de Absorção de Água (CAA)

O ensaio de capacidade de absorção de água tem a função de determinar a quantidade de água presente nos poros permeáveis de um material sólido, estando relacionada com a porosidade dos materiais e influencia os ensaios de resistência à compressão e lixiviação (SPENCE e SHI, 2005). O aumento da absorção de água diminui a resistência e consequentemente aumenta a lixiviação. No Brasil, utiliza-se a norma da ABNT NBR 9778 para avaliar produtos estabilizados por solidificação.

O trabalho de Pinto *et al.* (2002) associou alguns valores para a resistência à compressão e a capacidade de absorção de água para a E/S de lodo de indústria, utilizando entre as composições, a de cimento/resíduo e cimento puro. O resultado do cimento/resíduo para a resistência e a absorção foi de 17,1MPa e 37,5%, respectivamente. Já, para o cimento puro, tem-se 33,2MPa para a resistência e 29,8% para a absorção. Portanto, a resistência é influenciada pela absorção de água (porosidade), ou seja, na medida em que a absorção de água diminui a resistência se eleva.

iii) Umidificação/Secagem (U/S)

O ensaio de resistência à umidificação/secagem é importante para verificar a durabilidade da matriz quando submetidas à mudança de temperatura, visando simular as condições do material quando disposto em aterro sanitário ou submetidos a diferentes usos.

Em trabalho realizado por Stegeman e Côté (1996) utilizando o ensaio de umidificação/secagem na avaliação de materiais estabilizados por solidificação, os resultados mostraram que do total de materiais avaliados, 73% foram aprovados no ensaio, ou seja, os materiais avaliados apresentaram no final de 12 ciclos de umidificação/secagem, perda de massa não superior a 15% da inicial.

2.4.2.2 Critérios relacionados à imobilização dos contaminantes

i) Lixiviação

Nesse ensaio, há a verificação da eficiência do processo da E/S, através das concentrações obtidas do material contaminado e comparadas com as do Limite Máximo Permissível (LMP) pelas normas e regulamentações ambientais. Verificando se esses materiais perigosos permanecem imobilizados nos sólidos produzidos pela E/S e classificando-os (VALLS e VASQUEZ, 2002; SANCHEZ *et al.*, 2000).

Essa análise é realizada, através do resíduo posto em contato com a água e partes de seus constituintes são dissolvidos. O solvente pode ser a água ou o ácido, chamado de meio lixiviante e o produto resultante da lixiviação é denominado de lixiviado, os seus respectivos resultados fornecem informações sobre a eficiência de retenção dos contaminantes na matriz estabilizadas por solidificação (BRITO, 2007).

Os ensaios de lixiviação são utilizados para determinar ou avaliar a estabilidade química dos resíduos, quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de imobilização dos contaminantes, esse é o procedimento mais utilizado para analisar a potencialidade de transferência de matéria para o meio natural (ROCCA *et al.*, 1993). Esse ensaio é empregado para determinar a concentração dos metais pesados nas matrizes estabilizadas por solidificação e apresenta a periculosidade dos resíduos estudados, ou seja, define como classe I (perigoso) ou classe II (não perigoso).

ii) Solubilização

O ensaio de solubilização é submetido para definir as suas respectivas classes (IIA não inertes ou IIB inertes), conforme a ABNT NBR 10.006. Esta Norma fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10004 como classe IIA e IIB. Esta Norma não se aplica a resíduos ou materiais no estado líquido (ABNT NBR 10.006, 2004).

Segundo Conner (1990), a faixa de pH alto é desejável para que os contaminantes tenham solubilidade mínima, principalmente na faixa entre 7,5 e 11. A solubilidade do contaminante está relacionada à variação de pH em que é submetido.

Segundo Lu *et al.* (1985), o pH do extrato solubilizado de determinado material ou resíduo afeta na especificação dos contaminantes, influenciando na precipitação e dissolução

dos mesmos. Em condições baixas de pH: i) ocorre aumento da solubilização dos constituintes químicos e ii) diminui a capacidade dos contaminantes de se ligarem com o aglomerante utilizado.

2.5 BALANÇO DE MASSA

O balanço de massa é fundamental, pois tem como objetivo projetar as variáveis que atuam em um sistema. No caso do estudo do processo de resíduos industriais, o conhecimento do fluxo de matéria envolvido pode ser um dos procedimentos usados para tomada de decisões no processo industrial (AQUIM, 2004).

O balanço de massa é baseado na lei de conservação de massa ou de Lavoisier, que nos diz que “a massa não pode ser criada, nem destruída” (Incropera & Dewitt, 1992).

Um sistema é classificado em função da sua transferência de massa, durante o intervalo de tempo, podendo ser classificada como batelada, contínua e semibatelada ou semicontínua. Na operação em batelada, o sistema é alimentado e os produtos são retirados de uma só vez, no início e ao final do tempo de processo, respectivamente. Assim, esse processo se comporta como um sistema fechado. Na operação contínua, há uma sequência da passagem de massa no sistema pelas correntes de entrada e saída, sendo considerado um sistema aberto (AQUIM, 2004).

Portanto, um balanço de massa é uma representação simplificada da realidade, desconsiderando-se alguns aspectos que participam de forma irrelevante no sistema em estudo (LEITE, 1997).

2.6 ESTUDOS REALIZADOS ACERCA DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO

O estudo dos diferentes tipos de cura propõe avaliar o comportamento dos contaminantes após a E/S, visando simular as condições do material quando disposto em aterro sanitário ou submetidos a diferentes usos, que é um dos objetivos desse trabalho.

Gollmann *et al.* (2010) realizaram um estudo sobre a E/S em matrizes de cimento contaminado com chumbo, utilizando como aglomerante o cimento *Portland* comum. Obtiveram-se três matrizes diferentes (1ª matriz: cimento sem o metal; 2ª matriz: cimento com 10% do metal; e 3ª matriz: as matrizes anteriores submetidas a diferentes soluções de pH 5, 7 e 8) para o controle do efeito do Pb^{+2} , da lixiviação e da resistência à compressão. As

amostras foram curadas em cerca de $23\pm 2^\circ\text{C}$ no período de 7 e 28 dias, de acordo com a NBR-5738.

Os resultados do teste de lixiviação demonstraram que, em blocos com cura a longo período, a quantidade do metal analisado foi inferior à observada no caso de um curto. Nos blocos curados em tempo curto, os lixiviados de chumbo estão em torno de 75-80% superiores aos blocos com a cura a longo período. No que diz respeito ao pH desses sistemas, observa-se que o pH básico proporciona menor teor de lixiviação em relação ao pH ácido.

Para a resistência à compressão, os resultados de cura a curto e longo prazo são mostrados na TABELA 3.

TABELA 3 – Resistências à compressão para matrizes com 7 dias e 28 dias de cura.

Matrizes	Tempo de Cura (dias)	
	7	28
Resistência à Compressão (MPa)		
1 ^a (sem Pb)	34,43	44,00
2 ^a (com Pb)	31,67	42,26
3 ^a (pH 5) ¹	29,75	21,73
3 ^a (pH 7) ¹	38,10	34,00
3 ^a (pH 8) ¹	36,62	29,17

¹ Médias da primeira com a segunda matriz

FONTE: GOLLMANN *et al.* (2010)

Observa-se uma tendência em que há um aumento na força nas primeiras idades de 7 dias, seguido de um decréscimo aos 28 dias de cura. Além disso, os autores observaram que após o tempo cura, os metais pesados na matriz de cimento podem influenciar na resistência mecânica.

Observou-se que a E/S do Pb^{+2} em argamassa é possível e que a introdução desse metal nas matrizes gera uma redução na resistência. Em seguida, a E/S do chumbo em argamassas pode ser um procedimento adequado para imobilizá-los.

Brito e Soares (2009) estudaram a integridade e a retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação. O Cimento *Portland* comum, bentonita sódica e hidróxido de cálcio foram usados como aglomerantes para estabilizar e solidificar o resíduo sólido sintético contendo óxido de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Os tratamentos mostraram que as concentrações do extrato solubilizado e lixiviado aumentam em função da quantidade de

cádmio, chumbo e cobre adicionados. Para os ensaios de integridade/durabilidade, constatou-se que o aumento da absorção de água fez com que a resistência à compressão diminuísse. Os usos dos aglomerantes se mostraram ideais para retenção de metais pesados, evitando a sua lixiviação e a solubilização para o meio ambiente.

Já Pinto (2005) utilizou a tecnologia de E/S em cimento para tratar lodo primário de curtume. Os corpos de prova contendo resíduo de curtume foram preparados com cimento *Portland* e argila. Na preparação dos corpos de provas, as argilas foram adicionadas a 5% em massa e o resíduo nas quantidades de 10, 15 e 20%, sendo que, para 10 e 15% de resíduo a relação água/cimento foi de 0,6 e para 20% foi de 0,7. Os corpos de prova permaneceram em câmara úmida por 28 dias, a 25°C. A concentração de metais pesados no resíduo era de 200 mg.g⁻¹ e no cimento era de 0,04 mg.g⁻¹. Os resultados dos ensaios de lixiviação nos corpos de prova contendo 10, 15 e 20% de lodo, com tempo de cura de 28 e 90 dias estão apresentados na TABELA 4.

TABELA 4 – Concentração de cromo no lixiviado de amostras contendo 10, 15 e 20% de lodo, com tempo de cura de 28 e 90 dias.

Formulação	Concentração de cromo no lixiviado (mg.L ⁻¹)					
	10% de lodo		15% de lodo		20% de lodo	
	28 dias	90 dias	28 dias	90 dias	28 dias	90 dias
A	1,45	0,79	1,14	1,20	1,17	2,40
B	0,88	0,77	-	-	-	-
C	1,03	0,63	-	-	-	-
D	1,07	0,59	-	-	-	-
E	0,86	0,59	-	-	-	-
F	0,97	0,66	1,01	0,88	1,02	0,94
G	0,98	0,66	1,00	1,01	0,99	1,20

FONTE: PINTO (2005)

Nos dados apresentados na TABELA 4, observa-se que o corpo de prova que apresentou maior concentração de cromo na solução de extração foi o A, pois contém apenas cimento e resíduo. Já os demais, que contém argilas no material estabilizado por solidificação, mostraram-se eficazes na adsorção de cromo, diminuindo sua concentração no lixiviado. Os resultados mostraram que, em todos os casos, a concentração estabelecida pela ABNT NBR 10.004 e a presença das argilas auxiliaram o cimento na E/S do resíduo.

Prim *et al.* (2004) realizaram um estudo sobre os efeitos de diferentes percentagens de lodo de indústria têxtil e o tempo de cura, sobre a resistência à compressão em matrizes de

cimento *Portland* simples, após processo de E/S. A cura (idade) dos corpos de prova foi feita inicialmente ao ar por 24 horas e, em seguida em água, onde permaneceram durante 7, 14 e 28 dias, com as respectivas realizações dos ensaios de compressão. A TABELA 5 mostra os valores médios da resistência à compressão obtida, relacionando as interações entre os fatores percentagem de lodo e tempo de cura.

TABELA 5 – Valores médios da resistência à compressão (MPa) para interação % lodo x tempo de cura

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

FONTE: PRIM *et al.* (2004)

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

Battagin *et al.*(2002), através de experiências de laboratório, verificou a necessidade ou não de cura no concreto de alto desempenho; na influência da cura nas idades iniciais do concreto, mais especificamente na idade de 28 dias, usando como aglomerante o cimento *Portland* composto CP II-F-32. Essa verificação mostrou a influência de ciclo de cura ao ar livre e em água, na resistência à compressão aos 28 dias, absorção de água por capilaridade, com a relação água/cimento (a/c) de 0,30, 0,45 e 0,65. Esse autor teve como resultado de sua pesquisa, em termos de desenvolvimento de resistência à compressão aos 28 dias, que a cura úmida (água) dos concretos com a relação de a/c 0,30 mostra-se eficiente tanto quanto para os concretos com a/c 0,45 e 0,65. A absorção de água por capilaridade não varia entre os diversos ciclos de cura para os concretos com alto valor de a/c (0,65), sendo tanto menor quanto mais

tempo o concreto permaneceu em câmara úmida. Em suma, a resistência à compressão aos 28 dias do concreto com a/c 0,30 foi a única propriedade, das estudadas, que foi influenciada negativamente quanto mais precocemente o concreto permaneceu em condições inadequadas de cura. Contudo, dos resultados obtidos mostram-se de maneira geral que quanto maior o tempo de permanência em cura úmida maior é a resistência à compressão de todos os concretos, independentemente de seu nível de resistência.

Janusa *et al* (1998) desempenharam um estudo sobre os efeitos do tipo e temperatura de cura, no lixiviado do chumbo pela tecnologia E/S com o aglomerante cimento. A temperatura em que foi curado o resíduo na matriz de cimento foi entre 2°C e 40°C, podendo ter afetado a lixiviação do resíduo contaminado. Foi utilizado o nitrato de chumbo como resíduo, as amostras foram curadas por 7, 14 e 28 dias. Os resultados indicaram que a temperatura de cura é uma variável muito importante a considerar, principalmente, se o resíduo, na matriz de cimento, é curado durante os meses de inverno ou verão, pois pode afetar drasticamente na medida em que os resíduos forem solidificados e estabilizados. Cura em temperaturas mais elevadas resulta em máxima e rápida ligação de resíduos de cimento, enquanto a cura em baixas temperaturas resulta na lixiviação de resíduos que poderiam ser evitadas.

Lin *et al.* (1995) identificam o chumbo como uma das maiores ameaças para a saúde humana e para o meio ambiente, e é um dos contaminantes comuns em muitos resíduos perigosos. Com isso, a tecnologia E/S e o uso do aglomerante cimento mostraram-se bastante eficazes para a disposição de resíduos contaminados com metais pesados. Assim, os resíduos podem ser convertidos em um material ambientalmente estável para as rotas de destinação, sem ter que ser depositado de forma inadequada. Isto por si só satisfaz os requisitos para ser uma tecnologia sustentável e favorecida pela nova tendência mundial da economia para o futuro.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados na pesquisa, as técnicas utilizadas para a caracterização do resíduo sintético, os procedimentos operacionais para a realização dos ensaios, o planejamento experimental e o balanço de massa.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), localizada no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil.

A pesquisa compreendeu atividades assim distribuídas: planejamento experimental, caracterização dos materiais e confecção dos corpos de prova, análise estatística dos dados, avaliação dos materiais estabilizados por solidificação, a eficiência de retenção dos contaminantes e o balanço de massa.

3.1 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO

Segundo Brito (2007), Planejamento Experimental é definido como: Plano de pesquisa no qual o pesquisador manipula ou controla diretamente uma ou mais variáveis preditoras e avalia seus efeitos sobre as variáveis dependentes. Foram realizados experimentos visando comparar o desempenho de diferentes corpos de provas estabilizados por solidificação, aplicando o protocolo proposto. Para tanto, se recorreu ao planejamento experimental visando:

- Comparar e avaliar, por meio da Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey o desempenho de cada corpo de prova estabilizado e solidificado;
- Examinar a correlação entre os ensaios referentes aos critérios de avaliação;
- Verificar a possível eficiência de retenção do contaminante chumbo.

Neste trabalho, adotou-se o planejamento experimental fatorial 2^k (2 níveis e k fatores), pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O experimento teve como objetivo verificar se existe efeito significativo entre o percentual de resíduo e o tipo de cura, além das interações entres esses dois fatores, através da análise de variância – ANOVA, utilizando o Software MINITAB 15.0 (MINITAB, 2006).

Assim, o fatorial adotado foi 2^2 com duas (2) repetições. Os fatores adotados foram: Percentagem de resíduos (10 e 20%) e tipo de cura (Ar livre e Água) com seus respectivos níveis, baixo (-1) e alto (+1). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na TABELA 6, totalizando oito (08) experimentos, denominados A₁, A₂, B₁, B₂, C₁, C₂, D₁ e D₂. Utilizou-se aleatoriedade para garantir a validade do estudo experimental e fazer com que todas as combinações sejam avaliadas sob as mesmas condições experimentais. A partir do planejamento foi possível identificar as melhores respostas dos fatores, que são: resistência à compressão, capacidade de absorção de água, umidificação /secagem, lixiviação e solubilização.

TABELA 6 – Matriz de entrada dos dados do experimento no MINITAB 15.0.

Amostras	Fator Tipo de cura	Fator percentagem de resíduos (%)	Nível do fator Tipo de Cura	Nível do fator Percentagem de resíduo (%)	Variável Resposta (% de remoção)
A1	-1	-1	S	10	Y ₁
B1	+1	-1	U	10	Y ₂
C1	-1	+1	S	20	Y ₃
D1	+1	+1	U	20	Y ₄
A2	-1	-1	S	10	Y ₅
B2	+1	-1	U	10	Y ₆
C2	-1	+1	S	20	Y ₇
D2	+1	+1	U	20	Y ₈

Legenda: S (Ar livre), U (Água)

3.1.1 Análise Estatística dos Dados

Neste trabalho, foi aplicado a análise de variância (ANOVA), usando o software MINITAB 15.0 para analisar estatisticamente os resultados experimentais objetivando analisar qual dos tratamentos melhor atenuam os metais presentes no Resíduo Sólido Sintético (RSS). Essa análise foi realizada através da E/S numa matriz de cimento, ou seja, para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança.

3.1.2 Valor P, Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey

Nos resultados, foi aplicada a ANOVA (Análise de Variância), para decidir se os efeitos dos fatores são ou não significativos entre si além da interação entre eles, essa decisão foi feita com um nível de confiança. O esquema da análise de variância é apresentado na TABELA 7.

TABELA 7 – Análise de variância (ANOVA) para 2 fatores.

Fontes de Variação	GL	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
%RSS	a-1	$SQ_{\%RSS}$	$QM_{\%RSS} = \frac{SQ_{\%RSS}}{GL_{\%RSS}}$	1 ou 2
TC	b-1	SQ_{TC}	$QM_{TC} = \frac{SQ_{TC}}{GL_{TC}}$	1 ou 2
Erro	4(n-1)	SQ_{erro}	$QM_{erro} = \frac{SQ_{erro}}{GL_{erro}}$	
Total	4n-1			
R^2	R^2_{max}	R		

1: Efeito Significativo ($p \leq 0,05$); 2: Efeito Não Significativo ($p > 0,05$); GL: Graus de liberdade; TC: Tipo de Cura; %: Percentagem de RSS; R^2 : Coeficiente de Determinação; R^2_{max} : Explicação máxima do modelo

Na TABELA 7, se o valor de $p \leq 0,05$, as médias do tipo de cura e percentagem de RSS são significativamente diferentes a 5%. Se o valor de $p > 0,05$, as médias do tipo e % de RSS não são significativamente diferentes a 5%.

O coeficiente de determinação foi calculado através da expressão que representa:

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{ajustado}}}{SQ_{\text{total}}} \times 100 \quad (1)$$

O coeficiente de correlação foi calculado pela seguinte expressão que indica:

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

A porcentagem máxima de variação foi calculada pela expressão:

$$R^2_{\text{max}} = \frac{SQ_{\text{ajustado}}}{SQ_{\text{total}}} \quad (3)$$

O teste de Tukey permite detectar quais são as médias que são estatisticamente diferentes entre si.

3.1.3 Modelo: Fatorial 2^2 com duas repetições

No planejamento fatorial 2^2 com duas repetições, o modelo que foi adotado está apresentado na equação (4), admitindo-se que a superfície de resposta seja uma função linear dos fatores.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \times \text{Tipo} + \beta_2 \times \text{Percent} + \beta_3 \times \text{Tipo} \times \text{Percent} \quad (4)$$

Onde β_0 , β_1 , β_2 e β_3 são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que o tipo de cura (T) e Percentagem de resíduo (P) representam os fatores adotados. Logo:

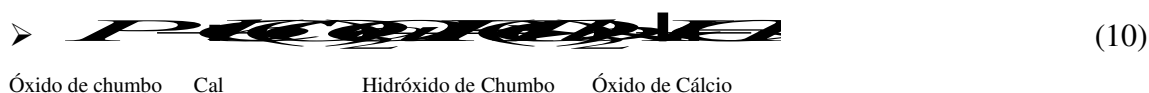
- ⇒ Y : Variável resposta;
- ⇒ β_0 : Média geral modelo;
- ⇒ β_1 : Coeficiente do modelo referente ao tipo de cura;
- ⇒ β_2 : Coeficiente do modelo referente a percentagem de resíduo;
- ⇒ β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação tipo de cura e percentagem de resíduo.

3.2 PREPARAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO

O contaminante (chumbo) foi adicionado ao hidróxido de cálcio e em seguida homogeneizado para se obter uma massa, sendo chamado de resíduo sólido sintético (RSS).

O RSS foi preparado seguindo a metodologia de Minocha *et al.* (2003), pesou-se 72,0 g da substância, óxido de chumbo (PbO), em um Becker. Em seguida, adicionou-se 200g de Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2) e 370mL de água destilada, homogeneizando a cada adição, deixando decantar e, em seguida, filtrando-o. O resíduo contido no papel de filtro foi seco durante 24 horas ao ar livre.

A reação que ocorreu, foi a seguinte:



O chumbo (Pb) reage com o hidróxido de cálcio, formando o precipitado, na forma de hidróxido Pb(OH)_2 e o Óxido de cálcio (CaO).

3.3 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO

Foram realizadas as seguintes análises:

3.3.1 Análises Físicas

a) Teor de Umidade

O teor de umidade expressa à quantidade de água contida no resíduo. Utilizou-se para realizar este teste o método gravimétrico com a secagem em estufa, segundo o procedimento descrito no *Standard Methods for the Examination Of Water And Wastewater* (1992).

Os materiais utilizados para este experimento foram:

- 03 Cápsulas de porcelana;
- Estufa com temperatura controlada em 105°C (± 5 °C);
- Dessecador;
- Espátula;
- Balança analítica (precisão 0,001).

Procedimento:

- 1 – Pesou-se três cápsulas previamente limpas e secas;
- 2 – Pesou-se cerca de 25 gramas de resíduo;
- 3 – Colocou-se em estufa à temperatura de 105°C (± 5 °C) por 24h;
- 4 – Após o período de 24 horas, equilibrou-se a temperatura das amostras em um dessecador;

5 – E pesou-se em seguida, obtendo-se o resultado a partir da expressão 5:

$$\frac{A - B}{C - B} \quad (5)$$

Sendo:

A = peso do resíduo seco + cápsula

B = peso da cápsula

C = peso da amostra úmida + cápsula

b) Sólidos

A determinação dos sólidos totais, fixos e voláteis permite verificar o teor de matéria orgânica ou inorgânica presente no resíduo, bem como os elementos que não se volatilizam à temperatura de 550°C. Utilizou-se o método gravimétrico descrito no *Standard Methods for the Examination Of Water And Wastewater* (1992). Os materiais utilizados foram:

- Estufa de secagem (0 à 180°C ± 2 °C);
- Forno mufla para operar à temperatura 550°C ± 50 °C;
- Garra metálica;
- Dessecador;
- Cápsula de evaporação tipo porcelana (capacidade 100 g);
- Balança analítica (precisão 0,001).

Procedimento:

- 1- Inserir três cápsulas de porcelana limpas no forno mufla por 1 hora, para eliminação total da umidade;
- 2- Colocar para equilibrar a temperatura no dessecador;
- 3- Pesar as cápsulas na balança, e adicionar aproximadamente 25 gramas de resíduo em cada uma delas;
- 4- Deixar secar em estufa por 24 horas à temperatura de 103-105°C;
- 5- Retornar o resíduo ao dessecador até esfriar, e pesar novamente;
- 6- Levar o resíduo para incinerar à temperatura de 550°C no forno mufla por 1 hora;
- 7- Esfriar a amostra no dessecador, e pesar novamente, calculando o resultado a partir das seguintes fórmulas:

$$\% \text{Sólidos Totais} = \frac{[A] - [B]}{[C] - [B]} \times 100 \quad (6)$$

$$\% \text{Sólidos Voláteis} = \frac{[A] - [D]}{[A] - [B]} \times 100 \quad (7)$$

$$\% \text{Sólidos Fixos} = \frac{[D] - [B]}{[A] - [B]} \times 100 \quad (8)$$

Sendo:

A = peso da amostra seca + cápsula

B = peso da cápsula

C = peso da amostra úmida + cápsula

D = peso do resíduo calcinado + cápsula

3.3.2 Análises Químicas

a) pH

É usado universalmente para expressar o grau de acidez ou basicidade da amostra. A determinação do pH (potencial hidrogeniônico) da amostra se faz, preferivelmente, a partir de material recentemente colhido e com sua umidade natural. O pH das amostras foi determinado com potenciômetro em suspensão aquosa de acordo com as recomendações propostas pelo *Standard Methods for the Examination Of Water And Wastewater* (1992).

Os materiais utilizados foram:

- 03 becker de 100 ml,
- 01 becker de 250 ml;
- pHmetro com sensibilidade de 0,01;
- Solução Tampão pH 7,0;
- Solução Tampão pH 4,86.

Procedimentos Analíticos

- 1- Ferveu-se 150 ml de água destilada e deixou-se esfriar até temperatura ambiente (isenta de CO₂);
- 2- Pesou-se 10 g da amostra para cada becker de 100 ml;
- 3- Colocou-se 50 ml de água fervida em cada becker;
- 4- Aguardou-se entre 3 e 12 horas;
- 5- Calibrou-se o pHmetro com as soluções tampões 7,0 e 4,86;
- 6- Realizou-se a leitura do pH.

Os resultados foram obtidos em triplicata.

b) Lixiviação

Para esse ensaio, uma amostra representativa do RSS de 100g, foi colocada em frasco de 2000mL com água destilada, deionizada e isenta de matéria orgânica mais solução lixiviante (ácido acético glacial e água). Depois, a solução foi submetida à agitação, em equipamento rotativo com 30 rotações por minuto, relação líquido-sólido (L/S) igual à 20:1 e tempo de contato com o meio lixiviante igual a 18 ± 2 horas.

Em se tratando de resíduo sólido é mais conveniente expressar os resultados em mg.kg^{-1} , de acordo com a expressão 9:



(9)

3.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS

Os corpos de prova foram preparados utilizando-se o cimento (aglomerante) e o RSS (contaminado com chumbo). Neste trabalho, usou-se o cimento *Portland*, tipo II F-32.

De acordo com a Norma 050/2004, o cimento *Portland* Composto – tipo II é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer *Portland* ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio, sendo permitida durante a moagem a adição, a esta mistura, de materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto forno e/ou materiais carbonáticos. O tipo F-32 é composto por 94% (em massa) de clínquer + sulfato de cálcio e 6-10% de material carbonático. O cimento *Portland* tipo II F-32, depois da adição de água, tem o início da solidificação entre 1 hora e o final antes de 10 horas, sua resistência à compressão, aos 28 dias, é maior que 32 MPa (DNIT, 2004).

Foi adotado o Protocolo de Avaliação proposto por Brito (2007), que está relacionado com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório, apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 – Aspectos Operacionais

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

Fonte: BRITO (2007)

Os corpos de provas foram preparados seguindo a metodologia abaixo (BRITO, 2007):

- i) Inicialmente, o aglomerante e o resíduo sintético foram pesados separadamente em uma balança analítica com precisão de 0,01g;
- ii) O aglomerante e contaminante foram bem misturados, e em seguida, postos em contato com a água e homogeneizados. A partir do contato do aglomerante com água, iniciou-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de provas;
- iii) O interior dos moldes foram lubrificados com óleo mineral, para facilitar o desmolde do corpo de prova;

iv) A mistura foi colocada, aos poucos, no molde cilíndrico, tendo-se o cuidado de comprimir bem com um bastão e batendo a base do molde sobre a bancada, para evitar a formação de vazios no corpo de prova;

vi) Uma placa de vidro de 70mm² e 5mm de espessura (FIGURA 2), também, foi lubrificada com óleo mineral e colocada na superfície do molde, para evitar perda de água;

vii) O material permaneceu 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 28 dias, para finalmente serem realizados os ensaios referentes aos critérios propostos no protocolo de avaliação, integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.



FIGURA 2 – Moldagem dos corpos de prova.

3.5 AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais foram avaliados utilizando o Protocolo de Avaliação, proposto por Brito (2007), de materiais estabilizados por solidificação, que compreende três seções:

Seção 1: Aspectos operacionais;

Seção 2: Critérios de avaliação (integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes) e,

Seção 3: Rotas de destinação.

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

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

Seção 1: Aspecto operacional

Baseado nas diversas referências e normas existentes no país, constatou-se que não existe especificação quando se deseja preparar materiais estabilizados por solidificação. Por esta razão, foram definidos os seguintes aspectos operacionais para o protocolo:

Idade das amostras:

A idade das amostras que mais se utiliza, e que foi adotado neste trabalho, para avaliar materiais estabilizados e solidificados é de 28 dias. De acordo com a norma da ABNT NBR 7215 que recomenda que os corpos de prova (FIGURA 3) sejam preparados ou curados por um período de 28 dias para materiais hidráulicos (ABNT NBR 7215, 1996).



FIGURA 3 – Corpos de prova após a estabilização por solidificação.

Tipo de Molde:

Foi adotada a norma ABNT NBR 7215 (1996), que recomenda a utilização de moldes cilíndricos (setor de cimento) com dimensões iguais a 5cm de diâmetro e 10cm de altura, para preparação de corpos de prova, que foram utilizados para os ensaios de resistência à compressão, absorção de água, umidificação/secagem, lixiviação e solubilização.

Tempo de Desmoldagem:

Neste caso foi adotado, o tempo de desmoldagem igual a 24 horas para avaliar materiais estabilizados e solidificados, baseado na norma da ABNT NBR 7215 (1996), que recomenda que os corpos de prova permaneçam nos moldes por período de 24 horas.

Temperatura e Umidade Relativa do Ambiente:

Foi adotada a norma da ABNT NBR 7215 (1996) que recomenda que os corpos de prova sejam acondicionados sob uma temperatura de 24 ± 4 °C e umidade relativa do ar ambiente não deve ser inferior a 50%.

Seção 2: Critério de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes**3.5.1 Avaliação dos Materiais E/S**

Os materiais foram avaliados por meio de ensaios de integridade/durabilidade e por ensaios relacionados com a imobilização dos contaminantes, aplicando o *Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação*. O protocolo avalia materiais estabilizados e solidificados sob ponto de vista ambiental, em consonância com a legislação brasileira para extrato lixiviado/solubilizado (BRITO, 2007).

3.5.1.1 Ensaios de Integridade/durabilidade

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

A sua determinação foi feita em corpos de prova cilíndricos de 50mm de diâmetro e 100mm de altura, que foram postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa de maneira que ficassem rigorosamente centrados em relação ao eixo de carregamento (FIGURA 4). A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo de prova, foi $0,25 \pm 0,05$ MPa/s. Em seguida o cálculo da resistência à compressão,

foi realizado através da expressão 10, dividindo-se a carga de ruptura pela área da seção do corpo de prova.

$$RC \text{ (kgf.cm}^{-2}\text{)} = F/A \quad (10)$$

Onde:

RC- - Resistência à Compressão;

F – Força;

A – Área do corpo de prova.



FIGURA 4 – Máquina AUTOGRAPH para o ensaio de Resistência à Compressão.

Na determinação da Capacidade de Absorção de Água, o ensaio recomenda que se deve trabalhar com corpos de provas condicionados em estufa a 105°C e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1. Após pesagem das amostras elas foram acondicionadas em estufa a 105°C por 24 horas, esfriadas em dessecador e pesadas, obtendo-se a massa do corpo de prova seco em estufa (M_s). Posteriormente as amostras foram imersas em água a 23°C por períodos de 24, 48 e 72 horas. Após cada período as amostras foram retiradas da água, enxugadas com papel absorvente, pesadas e imersas novamente. Cinco horas antes que se complete o período de 72 horas de saturação em água, as amostras foram progressivamente levadas à ebulição na placa aquecedora. O resultado foi expresso em %, utilizando-se a expressão 11, conhecendo-

se a massa do corpo de prova após saturação em água e a massa do corpo de prova seca em estufa (ABNT, NBR 9778, 1987).

$$CAA(\%) = \frac{Msat - Ms}{Ms} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

Msat - massa do corpo de prova após saturação em água e fervura;

Ms – massa do corpo de prova seco em estufa.

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

$$U/S(\%) = \frac{P_{\text{amost nat}} - P_{\text{amost ciclo i}}}{P_{\text{amost nat}}} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

$P_{\text{amost Nat}}$ – Peso da amostra natural;

$P_{\text{amost ciclo i}}$ – Peso da amostra após cada ciclo.

3.5.1.2 Ensaio de Imobilização dos Contaminantes

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

Foi realizado o ensaio de lixiviação, como descrito no item 3.3.2 (b) para classificar o material estabilizado e solidificado (ABNT NBR 10.004, 2004 e ABNT NBR 10.005, 2004).

Foi utilizada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) para determinar a concentração dos contaminantes.

A FIGURA 5 apresenta a vista frontal do aparelho rotativo de frasco utilizado no experimento.



FIGURA 5 – Vista frontal do aparelho rotativo de frascos para lixiviação.

Quanto ao ensaio de solubilização, caracteriza-se por usar amostra triturada, numa relação L/S igual a 4:1 e repouso por sete dias a temperatura ambiente. No ensaio, uma amostra representativa de 250g (base seca) do material foi colocada em frasco de 1500mL. Em seguida, foi adicionado 1000mL de água, deionizada e isenta de orgânicos. Os metais foram quantificados após repouso por 7 dias, em temperatura de 25°C.

Foi utilizada, também, a técnica de AAS para determinar a concentração dos contaminantes.

Observações importantes:

1 - As concentrações do lixiviado e do solubilizado em mg.kg^{-1} foram obtidas após a determinação do contaminante em mg.L^{-1} e a sua relação com: a massa da amostra e o volume da solução lixiviante usada no ensaio de lixiviação e solução solubilizante usada no ensaio de solubilização em mg.L^{-1} . A massa da amostra será aquela do ensaio de lixiviação ou do ensaio de solubilização, de acordo com a expressão 13.

$$[\text{mg.kg}^{-1}] = \text{mg.L}^{-1} \times \text{L.kg}^{-1} \quad (13)$$

Seção 3: Rotas de destinação

O material E/S poderá ser utilizado, de acordo com o Protocolo proposto por Brito (2007), armazenado ou disposto para um dos cinco cenários assim denominados: utilização sem restrição, armazenagem em locais de resíduos não inertes, utilização controlada, disposição em aterro de resíduo não perigoso e disposição em aterro de resíduos industriais

perigosos. Quanto às normas de destinação destacam-se as normas de aterro e armazenagem de resíduos (BRITO, 2007).

3.6 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES

A retenção dos contaminantes foi determinada em função das massas e concentrações dos resíduos e aglomerantes conforme a expressão 14. O objetivo foi avaliar e comparar se as massas dos agentes influenciam na eficiência de retenção dos contaminantes:

$$X = \left[\frac{RS}{Aglom} \right] \cdot \left[\frac{y}{z} \right] \quad (14)$$

Onde:

[X]: Eficiência de retenção (%)

RS: Massa do resíduo sintético ou contaminante (kg)

Aglom: Massa do aglomerante (kg)

[y] Tratado: Concentração do extrato lixiviado do material tratado (mg.kg^{-1})

[z] Bruto: Concentração do extrato lixiviado do resíduo bruto (mg.kg^{-1}).

3.7 CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES

O balanço de massa foi realizado para determinar a eficiência de transformação em cada tratamento da E/S em termos de aplicação, transformação e acumulação da massa do RSS (BRITO, 1999; LEITE, 1997).

O balanço de massa foi calculado, utilizando-se a expressão 15, para os tratamentos utilizados na E/S:

$$\text{Massa (Atenuada)} = \text{Massa (Aplicada)} - \text{Massa (Lixiviado)} \quad (15)$$

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados da pesquisa e suas respectivas discussões.

Inicialmente, apresenta-se a caracterização e classificação do RSS, em seguida, são apresentadas: a análise estatística dos dados e o modelo obtido, a avaliação dos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, a determinação da eficiência de retenção e o balanço de massa dos contaminantes, além das rotas de destinação dos materiais estabilizados por solidificação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO (RSS)

O RSS foi caracterizado através da umidade, sólidos totais, sólidos voláteis e sólidos fixos, e pH. O RSS foi classificado conforme procedimentos descritos na norma de lixiviação (ABNT NBR 10.005, 2004). Na TABELA 9, estão apresentadas a caracterização e classificação do RSS e o extrato do lixiviado determinado por espectrometria de absorção atômica (AAS).

TABELA 9 – Resultado da caracterização e da lixiviação do RSS.

Parâmetros	RSS	LMP
Umidade (%)	3,20	-
Sólidos Totais (%)	96,80	-
Sólidos Voláteis (%)	11,98	-
Sólidos Fixos (%)	88,01	-
pH	12,18	-
Chumbo (mg.L ⁻¹)	2,37	1,0
Chumbo (mg.kg ⁻¹)	47,4	20,0

LMP: Limite máximo permissível para lixiviação; RSS: resíduo sólido sintético; Chumbo.

Analisando os dados da TABELA 9, constata-se que o RSS continha 3,20% de umidade e apresentava característica básica, com pH em torno de 12,18. Tendo o teor baixo de água, torna-se, assim, o resíduo viável a E/S, já que água em excesso pode separar agentes solidificantes e formar água livre, dificultando, assim, as reações entre agentes solidificantes e

contaminantes. No contato entre água e cimento/RSS, ocorre a reação de hidratação, liberando assim a água.

A faixa de pH alto é desejável para que na E/S o contaminante tenha solubilidade mínima, influenciando na precipitação e dissolução do mesmo, o que favorece a formação de compostos insolúveis como o hidróxido de chumbo (WILES, 1987).

A concentração de sólidos refere-se ao resíduo total presente no substrato, quer seja de origem orgânica ou inorgânica. É um indicador da massa total a ser tratada (LEITE e POVINELLI, 1999). Analisando-se os dados da TABELA 9, observa-se que dos 96,80% de sólidos totais, 11,98% correspondem a sólidos totais voláteis e 88,01% de sólidos totais fixos.

Na TABELA 9, os resultados da concentração do metal pesado estão apresentados em mg.L^{-1} , conforme a norma de classificação de resíduos (ABNT NBR 10.004, 2004) e em mg.kg^{-1} , conforme o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S (Brito, 2007). Os resultados em mg.kg^{-1} foram obtidos de acordo com a expressão (10). Para a concentração de chumbo ($47,4 \text{ mg.kg}^{-1}$), o RSS apresentou o dobro do limite permissível, logo esse resíduo foi classificado como Classe I (perigoso).

Neste sentido, o RSS possui propriedades de toxicidade, o que representa riscos para a saúde pública ou ameaça para o Meio Ambiente, caso seja descartado sem tratamento. A partir destes valores para o teor de Pb^{2+} no RSS, pode-se aplicar o tratamento de E/S, visando torná-lo Classe IIA ou IIB.

Segundo Rojas *et al.* (2009), após a aplicação da técnica de estabilização por solidificação, alguns ensaios tornam-se necessários para a análise da efetividade do método, os quais consistem em análises químicas e físicas do composto tratado. As análises químicas são realizadas com base nos critérios de imobilização dos contaminantes. Fisicamente, são realizados os critérios de integridade e durabilidade (BRITO, 2007).

4.2 CRITÉRIOS DE INTEGRIDADE E DURABILIDADE

Os dados do planejamento experimental, fatorial 2^2 com 2 repetições, foram analisados utilizando o software MINITAB, versão 15.0. O objetivo foi apresentar a análise estatística dos resultados referentes à avaliação dos materiais E/S, o respectivo modelo e a análise da ANOVA, além de avaliar se as variáveis independentes: tipo de cura (ar livre e água) e percentagem de resíduo sólido sintético (10% e 20%) estão correlacionadas com as variáveis dependentes: resistência à compressão (RC); capacidade de absorção de água (CAA) e; umidificação/secagem (U/S).

4.2.1 Análise Estatística da Resistência à Compressão

A TABELA 10 apresenta o resultado obtido no ensaio de resistência à compressão, realizado segundo a Norma ABNT NBR 7215 (1996). Esse ensaio foi utilizado para avaliar a integridade dos materiais estabilizados por solidificação, quando submetidos à compressão.

TABELA 10 – Resultados do ensaio de Resistência à Compressão.

Corpo de Prova	Fator Tipo de cura	Fator percentagem de resíduos (%)	Nível do fator Tipo de Cura	Nível do fator Percentagem de resíduo (%)	Resistência à compressão (MPa)	Resíduo
A1	-1	-1	S	10	11,45	0,19
B1	+1	-1	U	10	17,30	-3,11
C1	-1	+1	S	20	6,64	-0,01
D1	+1	+1	U	20	12,40	-0,95
A2	-1	-1	S	10	11,07	-0,19
B2	+1	-1	U	10	23,52	3,11
C2	-1	+1	S	20	6,66	0,01
D2	+1	+1	U	20	14,30	0,95

S: Ar livre; U: Água; Resíduo = valor observado – valor previsto

De acordo com a TABELA 10, pode-se verificar que todos os resultados de RC foram superior ao limite máximo permissível para disposição em aterro sanitário que é de 1 MPa. Estes valores, segundo Brito (2007), denotam uma boa integridade dos materiais estabilizados por solidificação.

A TABELA 11 apresenta o resultado da análise de variância (ANOVA), usada para determinar ao nível de confiança de 5% se as médias das observações foram ou não significativamente diferentes entre si.

TABELA 11 – Análise de Variância (ANOVA) para a Resistência à Compressão.

Fontes de Variação	Graus de liberdade	Soma do Quadrado	Quadrado Médio	P
Efeito Principal	2	193,706	96,853	0,010
Erro Residual	4	21,222	5,305	-
Total	6	234,828	-	-
$R^2 = 88,88\%$		$R^2_{MÁX} = 90,26\%$		

O resultado para resistência à compressão mostrou que há diferença significativa das médias, pois, o valor de p (0,010) foi menor que 0,05. O resultado mostra que é válido afirmar, com 95% de confiança, que as médias são diferentes entre si e que o tipo de cura e a percentagem de RSS influenciam na resistência à compressão.

Como existe diferença significativa entre as médias do fator tipo de cura e percentagem de RSS, o teste de comparações múltiplas de médias (teste de Tukey) foi usado, pois, completa a análise de variância comparando e mostrando o resultado de todas as combinações de pares das médias.

Neste trabalho, também foi usado o teste de *Tukey*, para determinar quais as médias são estatisticamente diferentes ao nível de 5% de probabilidade. Observou-se que todos os tratamentos (A, B, C e D) diferem uns dos outros, ou seja, é válido afirmar que todos apresentaram influência significativa nos resultados de resistência à compressão, além de diferirem entre si ao nível de 5% de probabilidade.

Ainda em relação à TABELA 11, observa-se o valor do coeficiente de determinação explicável (R^2) que foi igual a 88,88%, o que implica dizer que 88,88% dos dados são explicados pelo modelo, enquanto a percentagem máxima explicável ($R^2_{MÁX}$) foi igual a 90,26%. O modelo consegue explicar grande parte da variação. Os 9,74% restantes não podem ser explicados pelo modelo, pois são os erros devido à aleatoriedade.

O modelo linear foi o que melhor se ajustou aos dados da resistência à compressão, em função das variáveis independentes. Conforme pode ser observado na expressão 16.

$$RC \text{ (MPa)} = 12,918 + 3,962 \text{ TC} - 2,917 \text{ P} - 0,613 \text{ TCxP} \quad (16)$$

Onde:

TC: Tipo de Cura

P: Percentual do resíduo sólido sintético

Na expressão 16, substituindo TC e P pelos níveis codificados -1 e +1, respectivamente, o valor da RC foi aproximadamente 6,65 MPa, valor próximo a 6,64 e 6,66 MPa apresentados na TABELA 10 para a cura ao ar livre e 20% do RSS.

O GRÁFICO 7 mostra que o modelo apresentado descreveu adequadamente os resultados experimentais para a RC, podendo ser observado claramente o efeito linear, ou seja, os pontos ajustaram-se razoavelmente a uma reta, justificando assim o modelo utilizado.

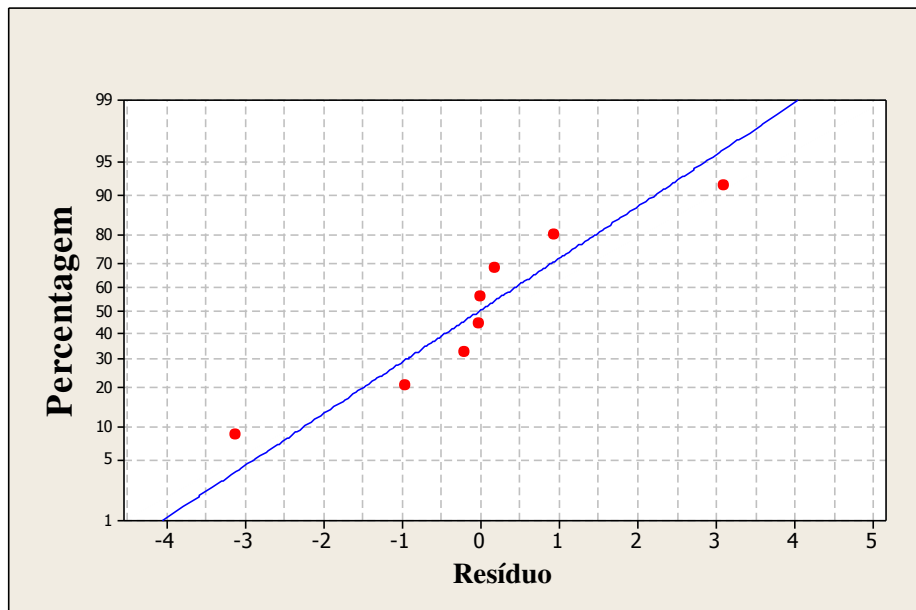


GRÁFICO 7 – Probabilidade Normal dos Efeitos para a RC.

Segundo Barros Neto *et al.* (2002), analisar os resíduos é fundamental para poder avaliar o grau de ajuste de um modelo. Um resíduo individual com valores normalmente altos, aos dos LMP, por exemplo, pode significar a presença de uma observação anômala, talvez causada por um erro grosseiro. Neste caso, deve-se repetir o ensaio correspondente.

Com os dados do GRÁFICO 7, pode-se verificar que os pontos se ajusta razoavelmente a uma reta. Esses pontos, próximos a reta, não apresentaram efeito significativo para a RC. O mesmo já não se pode dizer dos outros valores, que estão afastados da reta, devendo ser interpretados, então, como efeitos realmente significativos. O tratamento que se mostrou com maior resistência foi aquele com cura em água e com a porcentagem de RSS de 10%.

No GRÁFICO 8, os valores da resistência à compressão estão dispostos simetricamente, significando que a diferença entre o valor da RC e o valor previsto teve uma distribuição normal, indicando que o modelo linear é melhor para representá-los. O gráfico ainda mostra que não houve concentração de resíduos negativos ou positivos em uma determinada região. Portanto, não existe evidência da falta de ajuste e o modelo apresentado pode ser aceito como adequado.

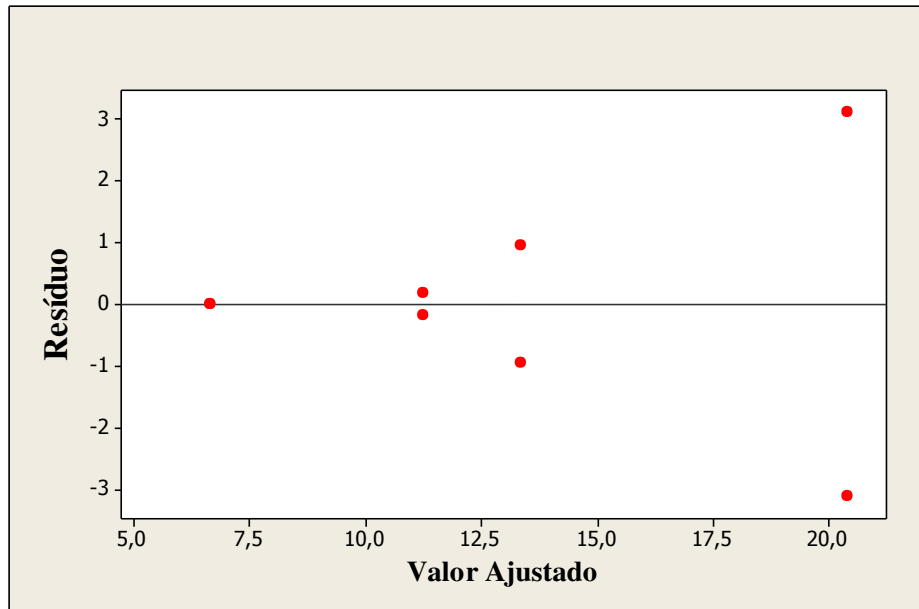


GRÁFICO 8 – Valores ajustados pelo modelo linear em MPa.

4.2.2 Avaliação da RC dos materiais estabilizados por solidificação

Diante do exposto, os efeitos dos fatores principais devem ser interpretados conjuntamente. A melhor forma de fazer isso foi traçar um diagrama contendo as respostas médias em todas as combinações de níveis da variável, ou seja, da resistência à compressão. No GRÁFICO 9, com a elevação da percentagem de RSS, houve diminuição da resistência do material estabilizado por solidificação, mas esse efeito teve comportamento diferente com o tipo de cura ao ar livre do que curado em água (13,35 MPa contra 6,65 MPa). A maior resistência à compressão (20,41 MPa) foi obtida com o tipo de cura na água e com a menor percentagem de RSS. Resultado que Kihara e Centurione (2000) explicaram dizendo que o concreto curado na água é suficiente para que todas as reações químicas do cimento se completem, fazendo com que a resistência à compressão aumente.

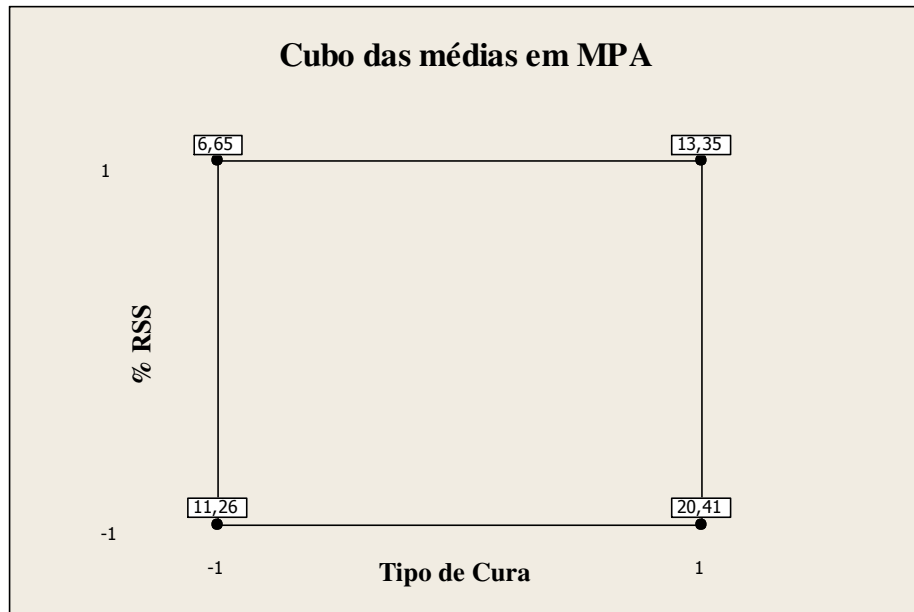


GRÁFICO 9 – Valores significativos da Resistência à Compressão com níveis dos fatores.

Em condições similares as utilizadas por Gollmann *et al.* (2010), no uso de resíduo contendo chumbo (10%) e diferindo nos seguintes aspectos: tipo de resíduo e aglomerante (Cimento *Portland* Comum), esses autores obtiveram uma resistência de 42,26 MPa, bem superior ao encontrado nesse trabalho em relação ao tratamento B (cura ao ar livre e 10% de RSS).

O GRÁFICO 10 mostra a interação dos fatores para a RC.

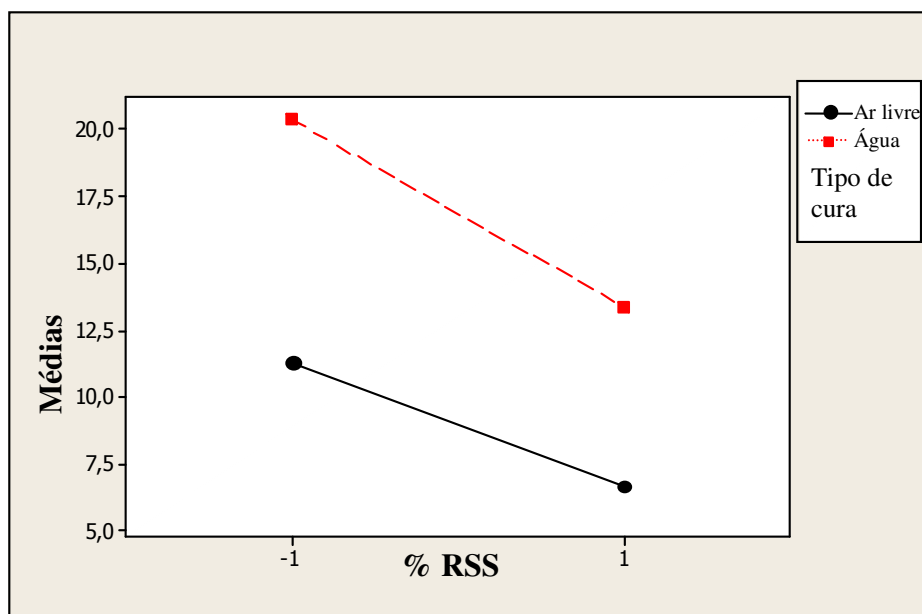


GRÁFICO 10 – Interação dos fatores para RC.

O gráfico de interação mostra o impacto que a mudança das configurações de um fator exerce sobre outro fator. O GRÁFICO 10 ajuda a visualizar todos os resultados dos experimentos. As respostas obtidas com a cura na água foram sempre superiores aos da cura ao ar livre, como confirmam Battagin *et al.* (2002) e Janusa *et al.* (1998), os quais analisaram diferentes tipos de cura para o material solidificado. O primeiro autor utilizou o cimento *Portland* CII-F32, que foi o mesmo utilizado neste trabalho, e ambos autores concluíram que, quanto maior o tempo de permanência em cura úmida maior será a resistência à compressão de todos os materiais, o que justifica os bons resultados encontrados neste trabalho.

Trindade *et al.* (2005) analisaram a influência das condições de cura, ao ar livre e em imersão em água, na resistência mecânica de misturas de três solos típicos da Zona da Mata Norte de Minas Gerais, Brasil. Pode-se afirmar que, os ensaios realizados em laboratório curados ao ar livre diminuiram os valores de resistência à compressão. No entanto, deve-se destacar que em possíveis condições adversas de campo podem ocorrer períodos prolongados de chuvas intensas que, conseqüentemente, podem levar a condições semelhantes àsquelas vivenciadas em laboratório, nos ensaios com imersão em água, os quais ficaram com uma maior RC do material.

Os resultados do ensaio de RC estão de acordo com o Protocolo proposto por Brito (2007), em que o material estabilizado por solidificação deve apresentar valores superiores a 1 MPa e poderá ter diversas utilizações, como materiais de base e cobertura em obras de pavimentação e como material de construção civil, como confecção de tijolos, blocos, agregados e peças de concreto com ou sem função estrutural. Para ser disposto em aterro de resíduos industriais perigosos, esse material tratado pela E/S deve ter no mínimo 0,8 MPa de resistência à compressão.

A USEPA (1989) considera um material estabilizado e solidificado quando se obtém uma resistência de 0,35 MPa. Esta orientação mínima tem sido sugerida para fornecer uma base estável para os materiais que são colocados em um aterro sanitário. No Reino Unido, a RC aceitável, para o período de 28 dias, deve ser igual ou superior a 0,70 MPa (MALVIYA, 2006). Stegemann e Côte (1996) realizaram um estudo com 69 amostras, os quais utilizaram a E/S com resíduos perigosos, e concluíram que a resistência à compressão simples variou de 0,06 à 19,99 MPa.

Portanto, todos os tratamentos deste trabalho foram todos aprovados, podendo ser dispostos em aterro de resíduos industriais perigosos ou terem diversas utilizações, como as

citadas anteriormente. Vale salientar que, cada utilização deverá ser em função das normas do setor industrial específico, como, por exemplo, da construção civil.

4.2.3 Análise Estatística da Capacidade de Absorção de Água

A TABELA 12 apresenta o resultado obtido no ensaio de Capacidade de Absorção de Água (CAA). O ensaio de CAA tem a função de determinar a quantidade de água presente nos poros permeáveis de um material sólido, estando relacionada com os ensaios de resistência à compressão e lixiviação, pois o aumento da absorção de água diminui a resistência e consequentemente aumenta a lixiviação (SPENCE e SHI, 2005).

TABELA 12 – Resultado do ensaio de Capacidade de Absorção de Água.

Corpo de Prova	Fator Tipo de cura	Fator percentagem de resíduos (%)	Nível do fator Tipo de Cura	Nível do fator Percentagem de resíduo (%)	Capacidade de Absorção de Água (%)	Resíduos
A1	-1	-1	S	10	22,81	-0,005
B1	+1	-1	U	10	19,66	0,330
C1	-1	+1	S	20	19,14	0,260
D1	+1	+1	U	20	17,86	-0,245
A2	-1	-1	S	10	22,82	0,005
B2	+1	-1	U	10	19,00	-0,330
C2	-1	+1	S	20	18,62	-0,260
D2	+1	+1	U	20	18,35	0,245

S: Ar livre; U: Água; Resíduo = (valor observado – valor previsto)

Segundo a norma da ABNT NBR 9778 (1987) e Brito (2007), para ser aprovado o material não deve absorver água mais do que 40%, ou seja, deve ser $\leq 40\%$. De acordo com a TABELA 12, os corpos de prova apresentaram resultados dentro do limite máximo permitido.

A TABELA 13 apresenta o resultado da análise de variância (ANOVA), usada para decidir com certo nível de confiança, se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si, baseado nos resultados apresentados na TABELA 12.

TABELA 13 – Análise de Variância (ANOVA) para a Capacidade de Absorção de Água

Fontes de Variação	Graus de liberdade	Soma do Quadrado	Quadrado Médio	p
Efeito Principal	2	22,3866	11,1933	0,000
Erro Residual	4	0,4731	0,1183	-
Total	6	22,8597	-	-
$R^2 = 84,37\%$		$R^2_{MÁX} = 98,21\%$		

O resultado para o ensaio da CAA indicou que há diferença significativa entre as 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 médias são diferentes entre si.

Como existe diferença significativa entre as médias do fator tipo e percentagem, o teste de Tukey foi utilizado para determinar quais as médias são estatisticamente diferentes ao nível de 5% de probabilidade. Esse teste mostrou que todos os tratamentos (A, B, C e D) diferem um dos outros, ou seja, é válido afirmar que todos os tratamentos apresentaram influência significativa nos resultados de capacidade de absorção de água, além de diferirem entre si ao nível de 5% de probabilidade.

A variação explicável para o modelo foi igual a 84,37%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 98,21%, ou seja, o modelo consegue explicar quase totalmente a variação, os 1,79% restantes não podem ser explicados devido aos erros do processo e à aleatoriedade.

O modelo linear foi o que melhor se ajustou para a capacidade de absorção de água, como observado na equação 17.

$$CAA(\%) = 19,782 - 1,065 TC - 1,290 P + 0,677 TC \times P \quad (17)$$

Na equação 17, substituindo TC e P pelos níveis codificados +1 e -1, respectivamente. O valor da CAA foi de aproximadamente 19,33%, valor entre 19,66 e 19,00% apresentado na TABELA 12 para a cura na água e 10% do RSS.

No GRÁFICO 11, os pontos estão dispostos bem próximos a reta, indicando que o modelo linear mostra-se perfeitamente satisfatório para os resultados experimentais da CAA.

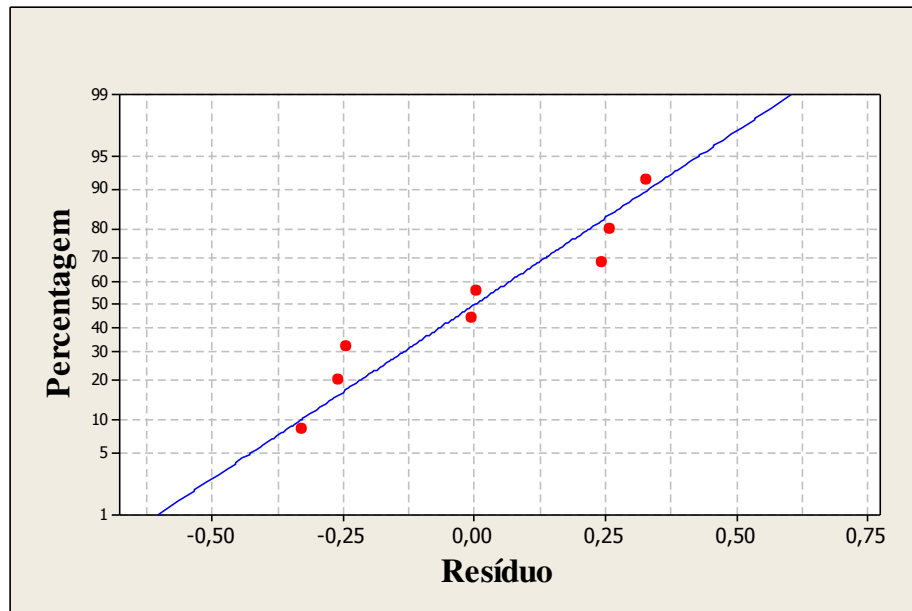


GRÁFICO 11 – Probabilidade normal dos efeitos para CAA.

Os pontos mais afastados da reta apresentam efeito significativo para a capacidade de absorção de água, que foram os curados na água com 20% de RSS. Os tratamentos com o tipo de cura ao ar livre foram o que absorveram uma maior quantidade de água (porosidade). Este fato explica a diminuição da resistência à compressão do material curado ao ar livre.

No GRÁFICO 12, os valores da CAA estão dispersos em torno de zero, indicando que o modelo linear foi o melhor para representá-los e não revelam qualquer comportamento anormal, pois não houve concentração de pontos experimentais numa só área específica do gráfico.

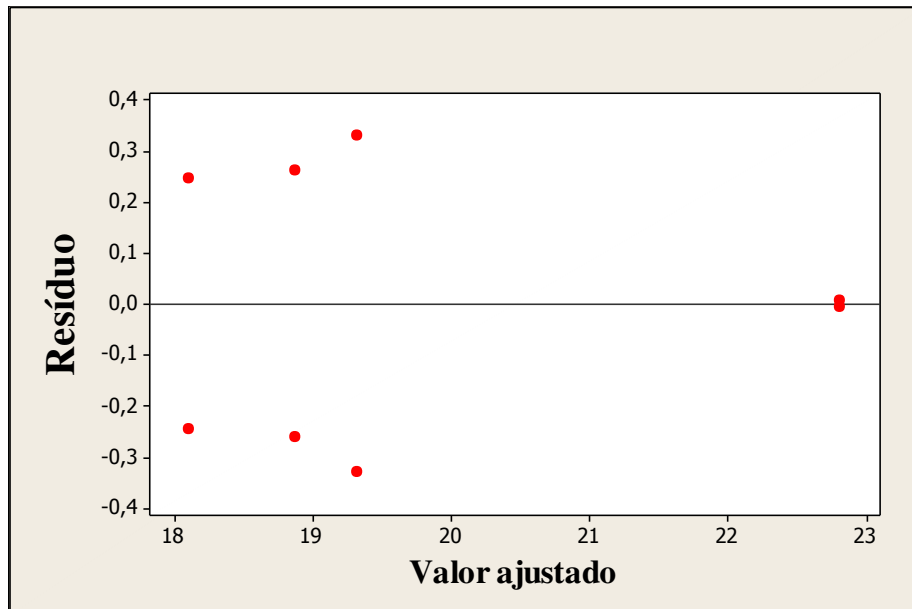


GRÁFICO 12 – Valores ajustados pelo modelo linear na CAA em %.

4.2.4 Avaliação da CAA dos materiais estabilizados por solidificação

Para avaliar as respostas médias em todas as combinações de níveis dos fatores de CAA, utilizou-se o GRÁFICO 13, que mostra os efeitos principais dos fatores. O material estabilizado por solidificação, que obteve uma menor CAA (18,10%), foi o curado em água com 20% de RSS. Brito e Soares (2009) e Pinto *et al.* (2002) constataram que a diminuição da absorção de água faz com que a resistência se eleve. Gollmann *et al.* (2010) sugerem que a adição de chumbo é favorável, porque dá uma força adicional para os materiais estabilizados e solidificados, e não permitem a retenção de água dentro da matriz.

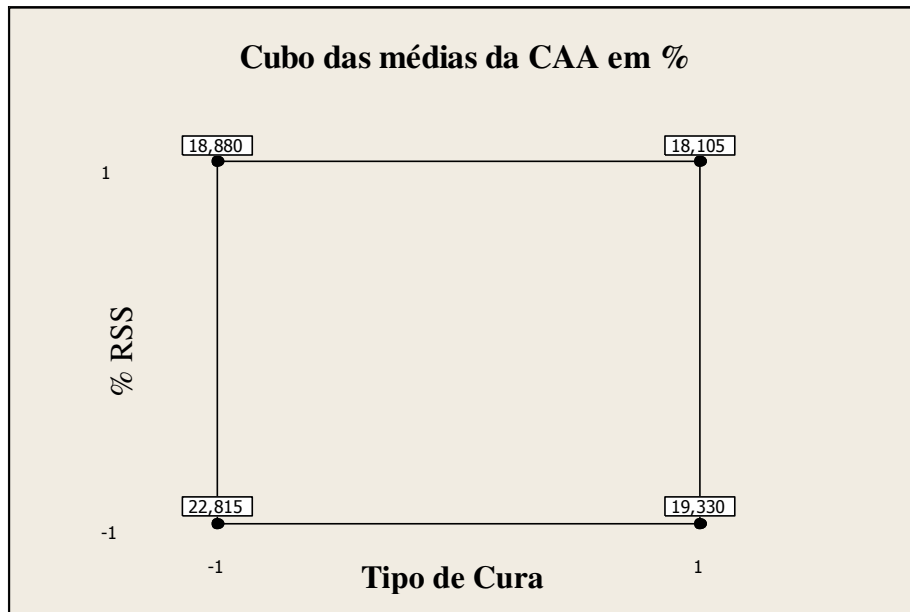


GRÁFICO 13 – Valores significativos para a CAA com níveis e fatores.

O GRÁFICO 14 exibe todos os resultados obtidos nos experimentos. Os pontos da reta são maiores para a cura ao ar livre e, conseqüentemente, o efeito da absorção de água foi maior, em relação à cura na água. Quanto menor o percentual da CAA melhor será o resultado.

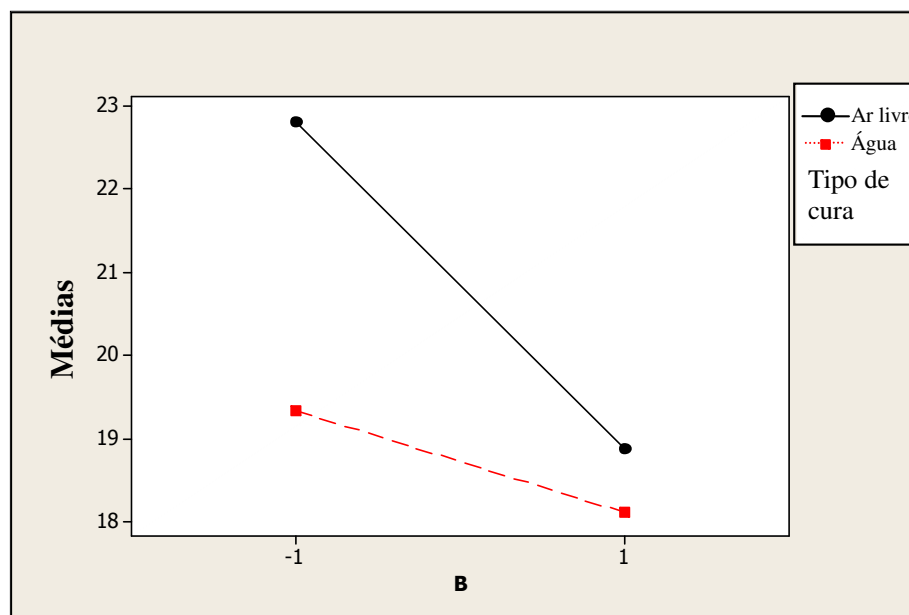


GRÁFICO 14 – Interação entre fatores de CAA.

Pinto *et al.* (2002) concluíram que a adição do lodo de curtume contendo o metal pesado cromo no cimento, provoca um aumento na absorção de água e a presença de metais provoca um aumento na porosidade, ou seja, quanto maior porosidade maior será a absorção de água.

Brito (2007) mostra que a elevação da absorção de água, no material estabilizado por solidificação, faz com que as formas de destinação sejam selecionadas, pois, ao dispor ou armazenar materiais em aterro sanitário/aterro sanitário industrial, esses materiais ficarão expostos ao meio ambiente e com elevada absorção de água há possibilidade de migração dos contaminantes. No presente trabalho, os resultados do ensaio da CAA estão de acordo com a ABNT NBR 9778 (1987) e Brito (2007), ou seja, todos estão abaixo de 40%.

Com base nos resultados da CAA, pode-se afirmar que todos estão dentro do LMP. Quanto à influência do chumbo na capacidade de absorção de água, os resultados corroboram aos de Gollmann *et al.* (2010) e aos de Pinto *et al.* (2002).

4.2.5 Análise Estatística da Umidificação/Secagem

A TABELA 14 apresenta o resultado obtido no ensaio de Umidificação/Secagem (U/S), segundo a WTC (1991). O ensaio de U/S é importante para verificar a durabilidade da matriz quando submetida a mudanças de temperatura.

Segundo o Protocolo proposto por Brito (2007) para ser aprovado no ensaio de U/S, a perda em peso do material, após seis ciclos de secagem e umidificação, não deve ser superior a 15% em relação ao seu peso inicial. A TABELA 14 mostra que os tratamentos B e D, ficaram acima de 15%. Sendo que estes foram, os que no processo de cura ficaram imersos em água, considerados reprovados pelo ensaio.

Isso se deve ao tempo em que os corpos de prova permaneceram imersos em água (28 dias). Os tratamentos B e D (imersos em água) apresentaram maiores perdas de massas em relação aos tratamentos A e C (ao ar livre). Este resultado é um indicativo que, no local de armazenamento (disposição dos corpos de prova), deve-se evitar o contato com água.

TABELA 14 – Resultado do ensaio de Umidificação/Secagem.

Corpo de Prova	Fator Tipo de cura	Fator percentagem de resíduos (%)	Nível do fator Tipo de Cura	Nível do fator Percentagem de resíduo (%)	Umidificação e Secagem (%)	Resíduos
A1	-1	-1	S	10	7,40	0,100
B1	+1	-1	U	10	16,22	0,105
C1	-1	+1	S	20	10,04	1,305
D1	+1	+1	U	20	19,75	-0,310
A2	-1	-1	S	10	7,20	-0,100
B2	+1	-1	U	10	16,01	-0,105
C2	-1	+1	S	20	7,43	-1,305
D2	+1	+1	U	20	20,37	0,310

S: Ar livre; U: Água; Resíduo = (valor observado – valor previsto)

Da mesma forma que foi feito para a resistência à compressão e para a capacidade de absorção de água, também, foi realizado a análise de variância para a U/S, como apresentado na TABELA 15.

TABELA 15 – Análise de Variância (ANOVA) para a Umidificação/Secagem.

Fontes de Variação	Graus de liberdade	Soma do Quadrado	Quadrado Médio	p
Efeito Principal	2	217,282	108,641	0,000
Erro Residual	4	3,640	0,910	-
Total	6	220,922	-	-
$R^2 = 89,02\%$	$R^2_{MÁX} = 98,37\%$			

O valor de p (0,000) foi menor que 0,05, o que implica dizer que existe diferença significativa das médias. Foi necessário aplicar o teste de Tukey, para determinar quais médias foram estatisticamente diferentes ao nível de 5% de probabilidade. Esse teste mostrou que todos os tratamentos apresentaram influência significativa nos resultados de umidificação/secagem, ou seja, diferentes entre si.

Na TABELA 15, observa-se que o modelo conseguiu explicar 89,02% dos $R^2_{MÁX} = 98,37\%$, ou seja, o modelo consegue explicar quase totalmente a variação e os 1,63% restantes não podem ser explicados por causa dos erros do processo, devido ao acaso.

Na equação 18 está apresentado o modelo linear:

$$U/S(\%) = 13,0525 + 1,3450 TC + 5,0350 P + 0,6275 TC \times P \quad (18)$$

Na equação 18, substituindo TC (tipo de cura) e P (percentagem) pelos níveis codificados -1 e -1, respectivamente, temos o valor da U/S que foi aproximadamente de 7,3%, valor entre 7,20 e 7,40% apresentado na TABELA 14 para a cura ao ar livre e 10% do RSS.

No GRÁFICO 15, indica que o modelo linear mostrou-se satisfatório para os resultados experimentais da U/S. Os valores que estão afastados da reta foram interpretados como efeitos realmente significativos. Eles representam os corpos de prova curados ao ar livre e com 20% de RSS. O tratamento que se mostrou com a menor perda de peso em relação ao seu peso inicial foi o curado ao ar livre com 10% de RSS.

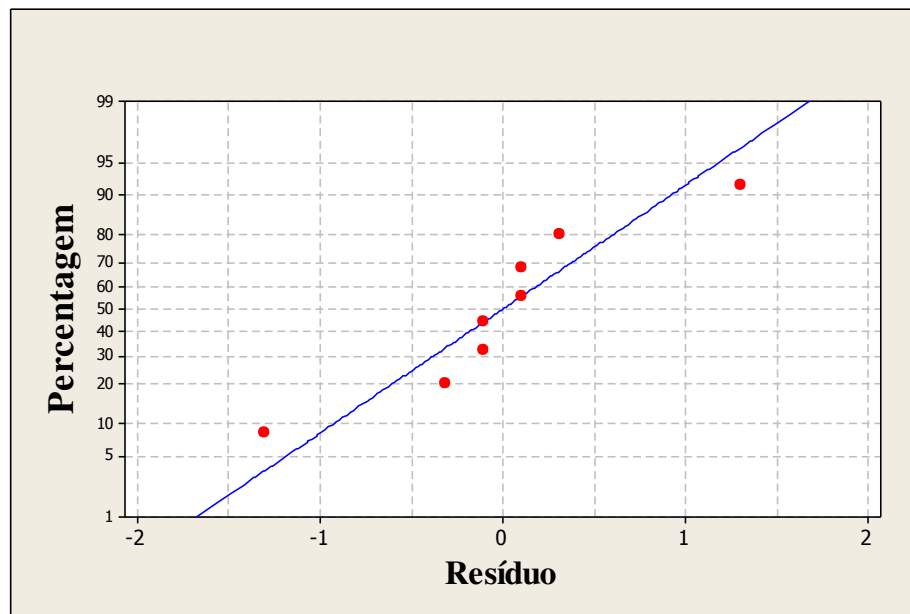


GRÁFICO 15 – Probabilidade normal dos efeitos para U/S.

O GRÁFICO 15 apresenta os valores ajustados contra os resíduos, indicando que não existe qualquer diagnóstico de comportamento anormal. Há valores em toda extensão da reta e não há concentração em um único local do gráfico do resíduo.

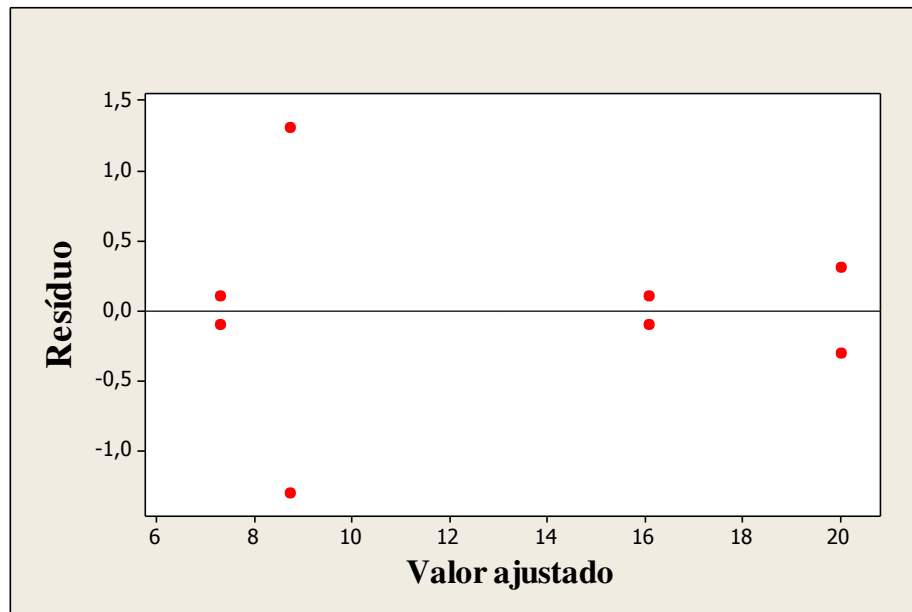


GRÁFICO 16 – Valores ajustados pelo modelo linear para U/S em %.

O GRÁFICO 16 mostra também que a maioria dos pontos experimentais está próximo do eixo 0 (zero). Portanto, o modelo linear descreve de forma adequada os resultados.

4.2.6 Avaliação da U/S dos materiais estabilizados por solidificação

Avaliando as respostas médias da umidificação/secagem, observa-se no GRÁFICO 17 os efeitos principais de todas as combinações dos níveis (10 e 20% de RSS e a cura ao ar livre e na água). O tratamento que obteve a maior perda de peso em relação à massa inicial foi o de percentagem de RSS de 20% e curado na água.



GRÁFICO 17 – Valores significativos da U/S com níveis e fatores.

Stegemman e Côté (1990) utilizaram o ensaio de umidificação/secagem na avaliação de materiais E/S, os resultados mostraram que do total de materiais avaliados, 73% foram aprovados no ensaio, ou seja, os materiais avaliados apresentaram, no final de 12 ciclos de umidificação/secagem, perda de massa não superior a 15% da massa inicial.

No GRÁFICO 18 a inclinação da reta é maior para a cura na água, conseqüentemente o efeito, perda de peso em relação à massa inicial, foi maior do que a cura ao ar livre. A percentagem de RSS com 10% representa, também, uma diminuição na U/S.

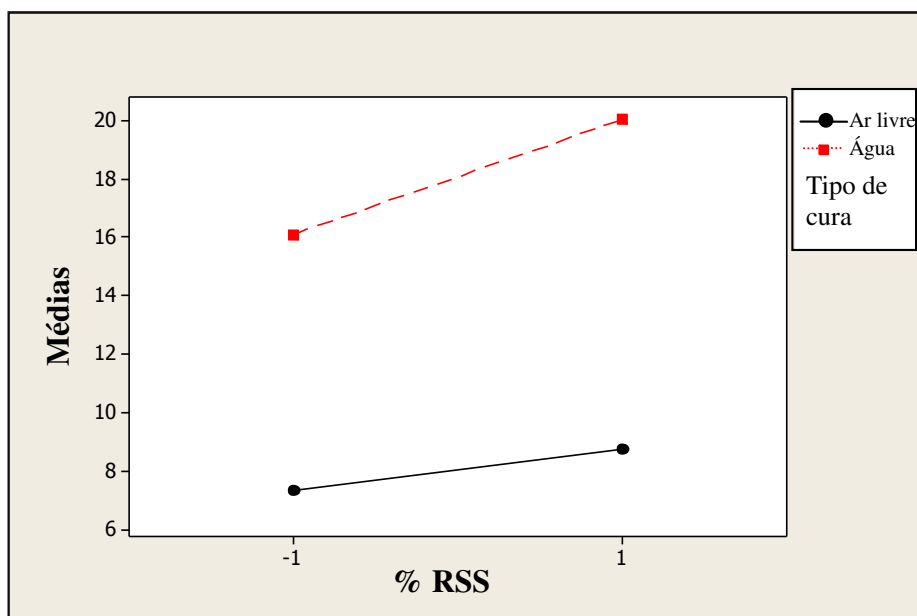


GRÁFICO 18 – Interação dos fatores para a U/S.

Nascimento *et al.* (2009) observaram que à medida que aumenta a concentração de cimento, a percentagem de U/S diminui, ou seja, os valores da perda de peso em relação à massa inicial foram aprovados nos dois tipos de cura: ao ar livre e submersa em água. O único tratamento que excedeu o limite estabelecido de 15% foi o com maior percentagem de cimento. Quanto à cura, nota-se, ainda, que os blocos submersos apresentaram maiores valores de U/S comparados com aqueles submetidos à cura ao ar livre, independente da relação cimento/areia utilizado. Os resultados obtidos, no presente trabalho, para o tipo de cura confirmam este comportamento, em que a presença de água na cura ocasionou maior perda de massa.

O ensaio de U/S simula as condições do material quando dispostos em aterro sanitário ou submetidos a diferentes usos. Segundo Brito (2007) para o material ser considerado solidificado, deve-se ter um valor menor que 15% de U/S. Nos resultados apresentados na TABELA 14, os tratamentos curados ao ar livre estão abaixo do limite máximo permissível, podendo ser dispostos em aterro sanitário ou submetidos a diferentes usos. Todos os valores para os tratamentos B e D (curado na água) ficaram acima de 15%, sendo indicado para disposição em aterro de resíduos industriais perigosos.

Com base nos resultados de Integridade/Durabilidade, pode-se concluir que o tipo de cura e a percentagem de RSS influenciaram nas variáveis independentes.

Portanto, para uma amostra ser aprovada no critério de Integridade/Durabilidade, deverá ser aprovado nos três ensaios: resistência à compressão (RC), capacidade de absorção

de água (CAA) e umidificação/secagem (U/S). Vale salientar que, quanto maior for o resultado para resistência à compressão e menor for a capacidade de absorção de água e umidificação e secagem, melhor será a avaliação do material E/S.

No item 4.4, deste capítulo, estão apresentados as rotas de destinação para os tratamentos, pois, para avaliar completamente os materiais e definir as rotas devem ser avaliados os critérios de imobilização dos contaminantes.

4.3 CRITÉRIOS DE IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES

Os resultados das variáveis dependentes estão apresentados para lixiviação e solubilização, para o metal pesado: chumbo.

4.3.1 Análise Estatística da Lixiviação para o Chumbo

O ensaio de lixiviação foi empregado para determinar a concentração de chumbo nas matrizes estabilizadas por solidificação e classificá-las como classe I (perigoso) ou classe II (não perigoso).

Na TABELA 16 os resultados estão expressos em mg.kg^{-1} , pois se tratando de resíduo sólido é mais conveniente expressar os resultados em massa (m/m), esse resultado foi obtido usando a expressão 11 (ver capítulo 3, item 3.5).

TABELA 16 – Resultado do ensaio de lixiviação para o Pb^{+2} .

Corpo de Prova	Fator Tipo de cura	Fator percentagem de resíduos (%)	Nível do fator Tipo de Cura	Nível do fator Percentagem de resíduo (%)	Lixiviação – Chumbo (mg.kg^{-1})	Resíduos
A1	-1	-1	S	10	11,4	-1,7
B1	+1	-1	U	10	4,6	-1,3
C1	-1	+1	S	20	22,8	-3,6
D1	+1	+1	U	20	14,0	-2,9
A2	-1	-1	S	10	14,8	1,7
B2	+1	-1	U	10	7,2	1,3
C2	-1	+1	S	20	30,5	3,6
D2	+1	+1	U	20	19,8	2,9

S: Ar livre; U: Água; Resíduo = (valor observado – valor previsto)

Para o material ser considerado Classe II (não perigoso), o limite máximo permissível (LMP), segundo Brito (2007), para o chumbo deve ser igual ou menor que $20,0 \text{ mg.kg}^{-1}$. Os resultados obtidos mostram que apenas o tratamento C ficou acima do LMP, sendo, portanto classificado como Classe I (Perigoso). Os materiais A, B e D foram classificados como Classe II (não perigoso). O tratamento C é aquele que continha 20% de RSS e curado ao ar livre.

Neste trabalho, o tratamento D (20% de RSS e cura em água) apresentaram valores bem próximos do LMP para o Pb^{+2} .

A TABELA 17 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 17 – Análise de Variância (ANOVA) para a Lixiviação do Pb^{+2} .

Fontes de Variação	Graus de liberdade	Soma do Quadrado	Quadrado Médio	p
Efeito Principal	2	455,440	227,720	0,010
Erro Residual	4	3,920	3,920	-
Total	6	459,360	-	-
$R^2 = 89,08\%$	$R^2_{MÁX} = 89,85\%$			

O resultado para o ensaio de lixiviação indicou que há diferença significativa dos tratamentos, pois, o valor de p (0,010) foi menor que 0,05. Esse resultado mostra que é válido afirmar com 95% de confiança, que as médias são diferentes entre si. A percentagem de RSS e o tipo de cura influenciam na concentração de chumbo no extrato do lixiviado.

O teste de Tukey foi usado para determinar quais as médias foram estatisticamente diferentes ao nível de 5% de probabilidade. O resultado analisado mostrou que todos os tratamentos diferem um dos outros, ou seja, é válido afirmar que os tratamentos apresentaram influência significativa nos resultados de lixiviação, além de diferirem entre si ao nível de 5% de probabilidade.

Na TABELA 17, observa-se que o modelo conseguiu explicar 89,08% dos $R^2_{MÁX} = 89,85\%$, ou seja, o modelo consegue explicar quase totalmente a variação. Os 10,15% restantes não podem ser explicados por causa dos erros, devido ao acaso.

O modelo linear foi o que melhor se ajustou para a lixiviação do chumbo, como pode ser observado na seguinte equação:

$$\text{Lix (mg.kg}^{-1}\text{)} = 15,70 - 4,3 \text{ TC} + 6,20 \text{ P} - 0,70 \text{ TCxP} \quad (19)$$

Onde:

TC: Tipo de cura

P: Percentagem do RSS

Na equação 19, substitui-se TC e P pelos níveis codificados -1 e +1, respectivamente e tem-se o valor da lixiviação aproximadamente de $26,9 \text{ mg.kg}^{-1}$, valor entre $23,3$ e $30,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, apresentado na TABELA 16 para o tipo de cura na água e 20% do RSS.

O GRÁFICO 19 indica que o modelo linear mostrou-se satisfatório para os resultados experimentais da lixiviação, ou seja, a maioria dos pontos se ajustam a uma reta. O tratamento que obteve a menor concentração de chumbo foi o curado na água com 10% de RSS.

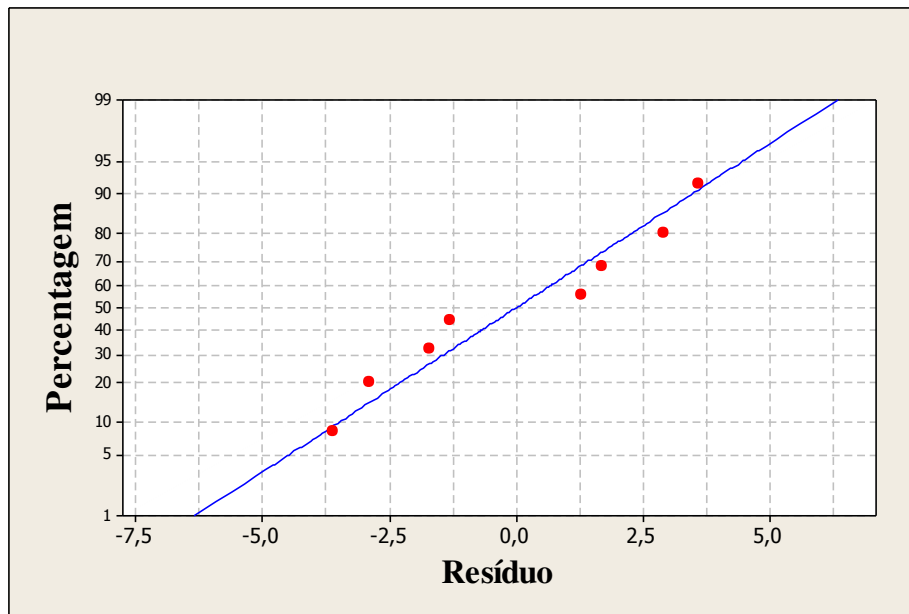


GRÁFICO 19 – Probabilidade normal dos efeitos para a Lixiviação do Pb^{+2} .

No GRÁFICO 20, o modelo apresentado descreveu uma distribuição aleatória. Portanto, não existe evidência da falta de ajuste e o modelo linear apresentado pode ser aceito como adequado, por não possuir concentração dos valores.

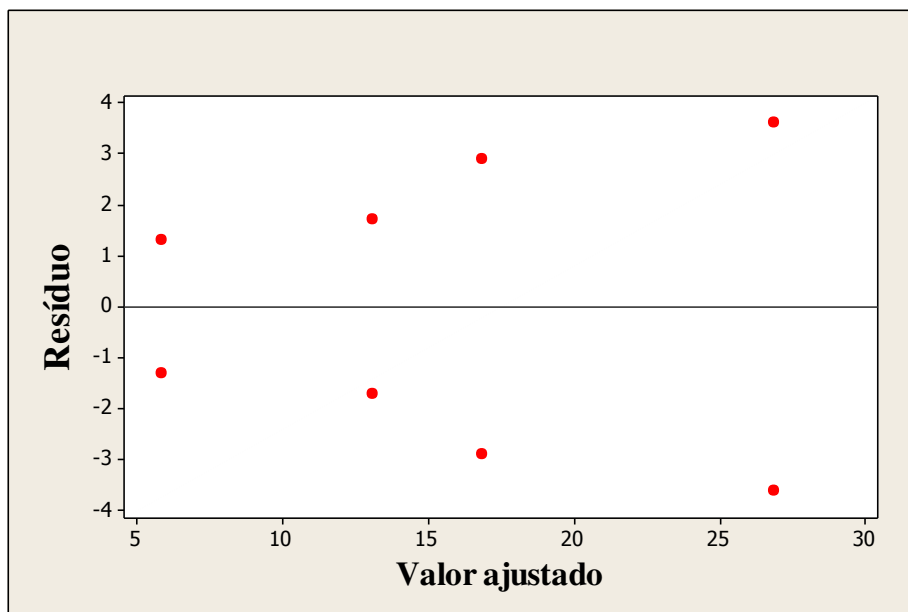


GRÁFICO 20 – Valores ajustados: modelo linear para a Lixiviação do Pb^{+2} em $mg.kg^{-1}$.

4.3.2 Avaliação da Lixiviação do Pb^{+2} dos materiais estabilizados por solidificação

As respostas médias dos tratamentos da lixiviação para o metal chumbo são observadas no GRÁFICO 21. O tratamento que reduziu o teor de chumbo foi o curado na água e com 10% de RSS, e o tratamento com maior concentração, como dito anteriormente, foi o curado ao ar livre e com 20% de RSS.

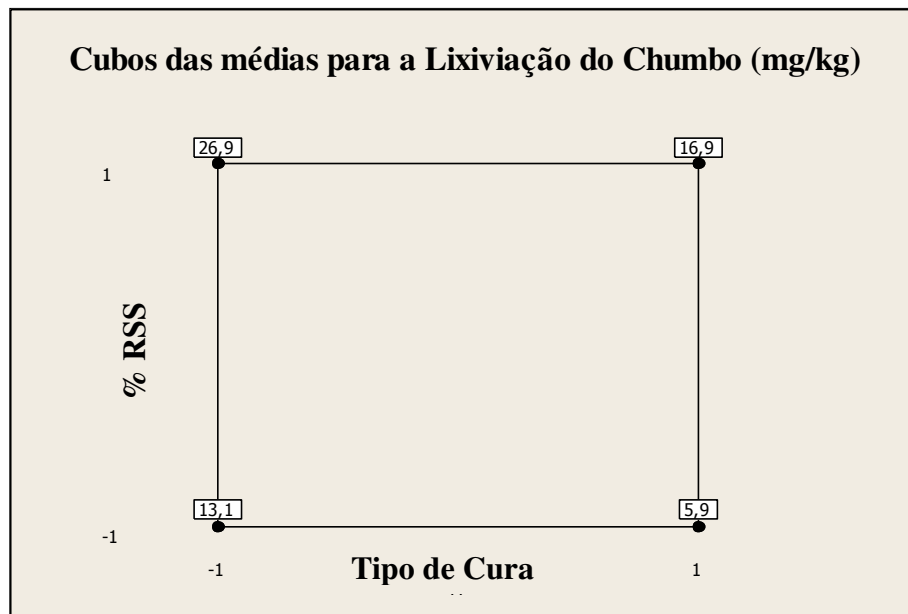


GRÁFICO 21 – Valores significativos da lixiviação com níveis e fatores.

Gollmann *et al.* (2010) demonstraram no teste de lixiviação para o metal chumbo, que a quantidade desse metal foi inferior quando o material foi curado por um período longo (28 dias), o pior resultado foi o material (cimento+chumbo) curado em uma solução com pH ácido, sugerindo que essa solução pode causar danos para o material estabilizado e solidificado em termos de lixiviação. No que diz respeito ao pH desses sistemas, observa-se que o pH básico proporciona menor teor do metal na lixiviação em relação ao pH ácido.

Esse trabalho pode ser comparado com este apenas em termos de pH, pois o pH do lixiviado do chumbo, após o tratamento E/S, ficou em torno de 11,55, ou seja, pH básico, o que justifica que a lixiviação do chumbo foi menor, já que apenas o tratamento C (curado ao ar livre e 20% de RSS) ficou acima do LMP.

Esse elevado pH (11,55) é geralmente devido aos metais pesados que, quando precipitados na forma de hidróxidos ($Pb(OH)_2$), tem o pH de mínima solubilidade, ou seja, há uma redução na lixiviação desse metal.

O GRÁFICO 22 mostra os resultados dos experimentos. O tratamento que obteve a maior média da concentração do Pb^{+2} foi o tipo de cura ao ar livre e percentagem de RSS igual a 20%.

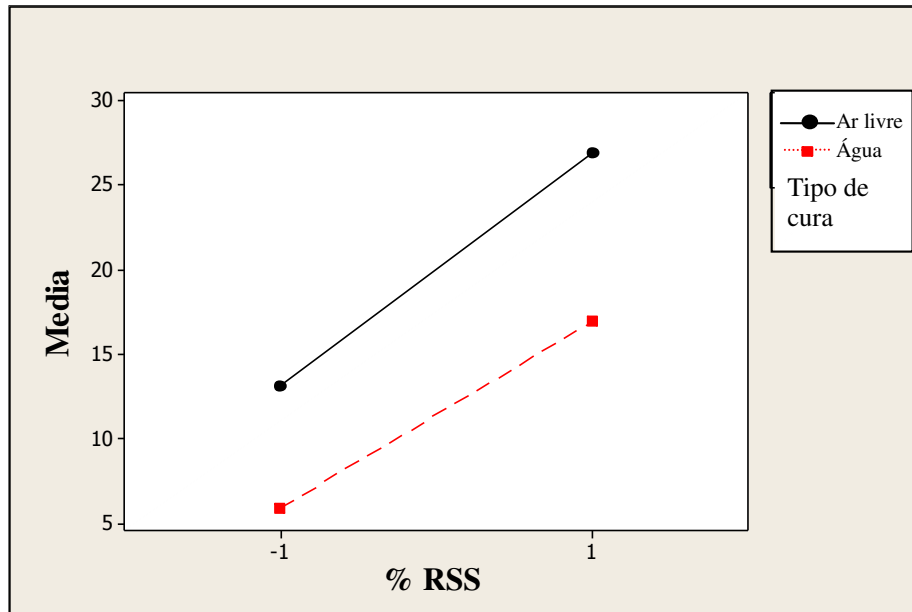


GRÁFICO 22 – Interação dos fatores para a Lixiviação.

Segundo Rojas *et al.* (2009), quanto maior a quantidade de cimento, maior o pH do extrato lixiviado e menor a concentração de metais pesados em amostras contaminadas. A partir do cálculo da taxa de redução dos poluentes, pode-se confirmar que a adição de cimento Portland, mostrou-se eficaz na redução dos metais pesados, o que justifica os bons resultados encontrados no presente trabalho.

Segundo Zhang *et al.* (2009), a E/S para tratar resíduos perigosos com cimento pode imobilizar metais pesados. O teste de lixiviação de longo prazo (160 dias) foi utilizado para comparar os efeitos de fixação do material tratado com o padrão de identificação de resíduos perigosos com o padrão de água potável. Os resultados indicam que as concentrações do extrato lixiviado, a longo prazo, foram inferiores aos limites da Legislação. Com o uso de cimento, os metais (As, Cd, Pb e Zn) foram efetivamente fixados, ou seja, houve diminuição da liberação para o meio ambiente. Concluiu-se, também, que a tecnologia usada teve melhor efeito na imobilização de cromo e níquel. O trabalho desses autores pode ser comparado com esta pesquisa, pois o processo de E/S é efetivo para reduzir a periculosidade dos resíduos brutos estudados, de classe I (perigosos) para classe II (não perigosos), principalmente, com relação ao metal chumbo.

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

4.3.3 Análise Estatística de Solubilização para o Chumbo

O ensaio de solubilização foi empregado para determinar a concentração de chumbo nas matrizes estabilizadas por solidificação e classificá-los como Classe IIA (não inerte) ou Classe IIB (inerte). Segundo a ABNT NBR 10.004 (2004), a melhor classificação para um resíduo é quando o mesmo se enquadra na Classe II B (não inerte).

Os resultados do ensaio de solubilização estão apresentados na TABELA 18. A definição conceitual entre lixiviação e solubilização, refere-se ao líquido de extração. A solubilização utiliza água deionizada como líquido de extração e a lixiviação usa o líquido extrator a base de ácido acético glacial e hidróxido de sódio.

TABELA 18 – Resultado do ensaio de solubilização para o Pb⁺².

Corpo de Prova	Fator Tipo de cura	Fator percentagem de resíduos (%)	Nível do fator Tipo de Cura	Nível do fator Percentagem de resíduo (%)	Solubilização – Chumbo (mg.kg ⁻¹)	Resíduos (erro)
A1	-I	-I	S	10	5,24	-0,30
B1	+I	-I	U	10	7,76	0,70
D1	+I	+I	U	20	1,28	-2,12
A2	-I	-I	S	10	5,84	0,30
B2	+I	-I	U	10	6,36	-0,70
D2	+I	+I	U	20	5,52	2,12

S: Ar livre; U: Água; Resíduo = (valor observado – valor previsto)

Os dados da TABELA 18 mostraram que todos os tratamentos podem ser classificados como não inerte (classe IIA), pois estão acima do limite máximo permissível, que para o chumbo é de 0,02 mg.kg⁻¹ (ABNT NBR 10.006, 2004).

Da mesma forma que foi feito para o ensaio de lixiviação, também foi realizado a análise de variância para o ensaio de solubilização (TABELA 19), para decidir, com certo nível de confiança, se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

TABELA 19 – Análise de Variância (ANOVA) para a Solubilização do Pb^{+2}

Fontes de Variação	Graus de liberdade	Soma do Quadrado	Quadrado Médio	P
Efeito Principal	2	13,5237	6,762	0,281
Erro Residual	3	10,1488	3,383	-
Total	5	23,6725	-	-
$R^2 = 57,12\%$		$R^2_{MÁX} = 57,12\%$		

Na TABELA 19, o coeficiente de determinação foi igual a 57,12% e a variação máxima explicável do modelo, também, obteve-se o mesmo valor de 57,12%. Como o efeito principal não foi significativo (valor de p igual a 0,281) não houve significância dos fatores.

Como o valor de p foi maior que 0,05 não houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade, ou seja, não houve diferença significativa das médias dos fatores estudados. O resultado analisado mostrou que os fatores não diferem uns dos outros, ou seja, não apresentaram influência significativa nos resultados de solubilização, para os parâmetros percentual de 10 e 20% e tipo de cura ao ar livre e em água. Como o tipo de cura e a percentagem de RSS não influenciam na solubilização o modelo linear não é recomendado para descrever os dados na faixa dos fatores estudados. Neste caso, é aconselhável ampliar os níveis dos fatores analisados.

4.3.4 Avaliação da Solubilização do Pb^{+2} dos materiais estabilizados por solidificação

Segundo Brito (2007), na realização do ensaio de solubilização o pH exerce uma importância no resultado final. A importância de medir o pH do extrato solubilizado se deve à influência que o mesmo exerce na solubilidade dos contaminantes. Neste trabalho, o pH variou entre 11,55 a 13,23, ou seja, todos os tratamentos apresentaram elevado pH, o que pode ter contribuído para a baixa concentração do extrato solubilizado, quando comparado com a concentração do RSS, que para o chumbo foi de $47,4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Após tratamento ficou na faixa de 1,28 a $7,76 \text{ mg.kg}^{-1}$, ou seja, houve uma redução do teor de Pb^{+2} cerca de 6 vezes. Nesta faixa de pH, óxidos e hidróxidos de metais pesados têm solubilidade mínima, o que favoreceu a formação de compostos insolúveis que foram incorporados à estrutura do produto final.

Sabe-se que o chumbo é insolúvel na forma de hidróxido no intervalo de pH entre 7 a 11 em matrizes tratadas por E/S (CONNER, 1990). Em valores de pH fora desse intervalo espera-se que o Pb^{+2} apresente alguma solubilidade. Isto é o que realmente aconteceu, conforme se verifica na TABELA 17, os resultados mostraram que o Pb^{+2} apareceu nos solubilizados dos tratamentos com o pH básico (pH= 11,55).

Sousa (2009) aplicou também o Protocolo de avaliação de materiais estabilizados por solidificação desenvolvido por Brito (2007). E observou que os tratamentos com chumbo foram reprovados nos ensaios de solubilização, sendo considerados materiais estabilizados com restrição. Comparando com esse trabalho, chegou-se aos mesmos resultados, ou seja, os materiais foram classificados como Classe IIA (não inerte).

Silva (2007) verificou os mecanismos de imobilização do Pb^{+2} na matriz sólida obtida do tratamento dos resíduos, sugeriu que o processo de E/S é seguro o bastante para diminuir a periculosidade dos resíduos brutos estudados, de forma que os resíduos tratados se mostram ambientalmente compatíveis do ponto de vista legal e químico.

4.4 ROTAS DE DESTINAÇÃO FINAL

Com base nos resultados dos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, o Protocolo de Brito (2007) propõe várias rotas de destinação e/ou disposição dos materiais.

Baseado no desempenho dos ensaios propostos para os materiais tratados com a E/S, esses podem ser armazenados ou dispostos em uma das cinco rotas de destinação assim denominadas: utilização sem restrição (I), utilização com restrição (II), disposição em aterro de resíduos perigosos (III), utilização controlada (IV) e disposição em aterro de resíduo não perigoso (V). Para ser aprovado no critério de integridade/durabilidade, o material deve ser aprovado em todos os ensaios deste critério: resistência à compressão, absorção de água e umidificação/ secagem.

Do mesmo modo, para ser aprovado no critério de imobilização dos contaminantes, o material deve ser aprovado nos ensaios de lixiviação e solubilização.

A FIGURA 6 mostra a sequência de avaliação e de rotas seguidas pelos corpos de provas A, B, C e D e as rotas que foram proposta por Brito (2007).

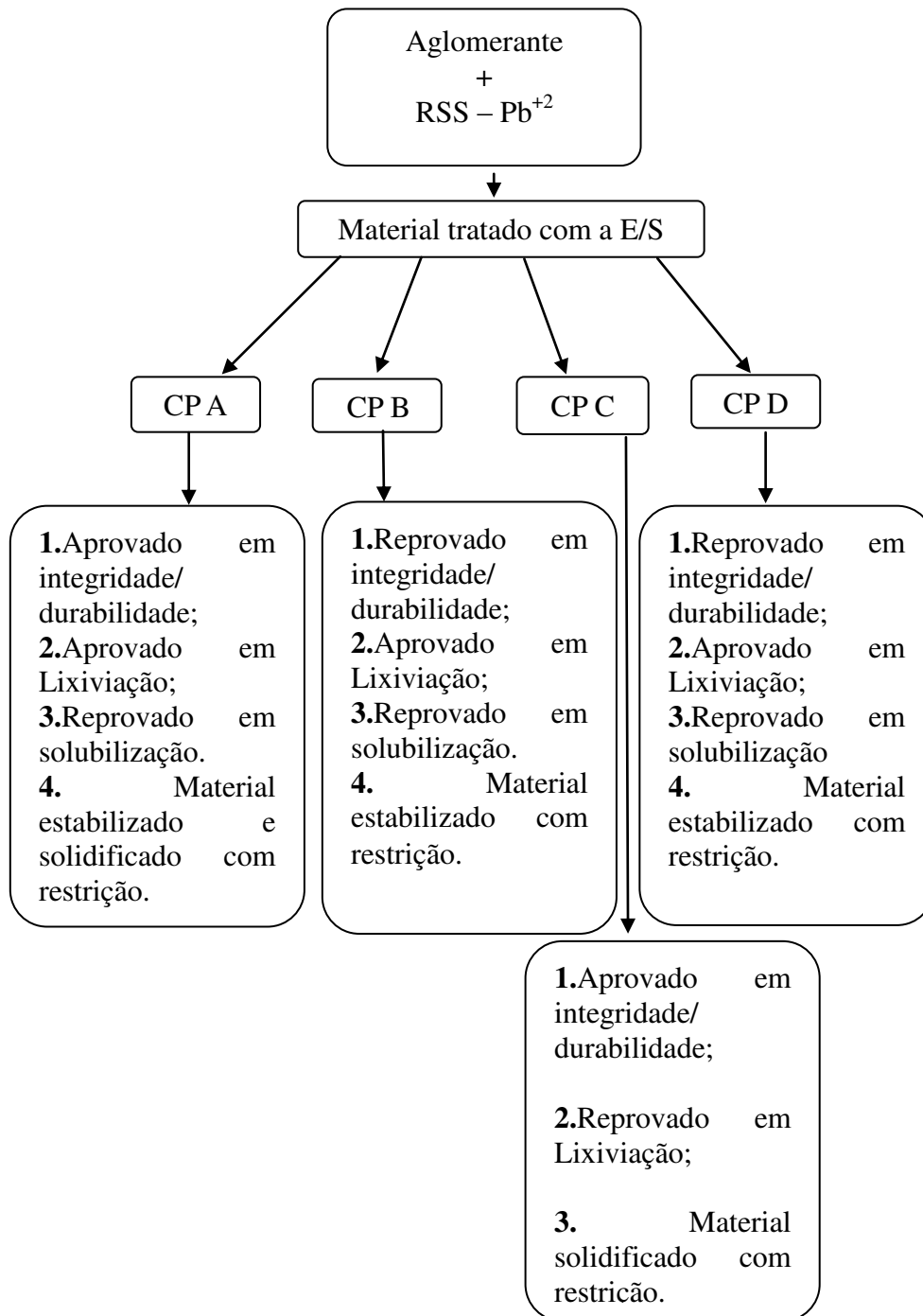


FIGURA 6 – Sequência de avaliação para os corpos de prova A, B, C e D.

O corpo de prova A (curado ao ar livre e 10% de RSS) seguiu a rota de destinação II: ocorreu quando o material foi aprovado nos ensaios de resistência à compressão, absorção de água e umidificação/secagem, ou seja, no critério de integridade/durabilidade e no ensaio de lixiviação, mas reprovado no ensaio de solubilização. Nesta situação, o material foi classificado como estabilizado e solidificado com restrição, devendo ser armazenado

conforme ABNT 11.174 (ABNT NBR 11.174, 1990) ou utilizado com restrição. O termo estabilizado refere-se à emissão de contaminantes abaixo do limite máximo estabelecido para o ensaio de lixiviação, enquanto que o solidificado refere-se à aprovação em todos os ensaios de integridade/durabilidade. A restrição se deve ao ensaio de solubilização do tratamento A ter ficado acima do limite máximo permissível.

Logo, por apresentar resistência à compressão uma média igual a 11,26 MPa, o material pode ser utilizado como material termoplástico (betume); bloco vazado em concreto comum e; como material de cobertura em pavimentação, dependendo apenas de estudos específicos (BRITO, 2007).

O corpo de prova C (curado ao ar livre e 20% de RSS) seguiu a rota de destinação III: foi aprovado no critério de integridade/durabilidade, portanto apresentaram resistência mecânica e variações do seu estado físico. Quanto ao critério de imobilização dos contaminantes, foi reprovado no ensaio de lixiviação I e, conseqüentemente, reprovado no ensaio de solubilização. De acordo com o protocolo, o corpo de prova C foi avaliado como material solidificado com restrição e deve ser disposto em aterros de resíduos industriais perigosos, em células especiais para disposição de materiais não inertes ou nos locais de resíduos perigosos.

Os corpos de prova B (curado na água e 10% de RSS) e D (água e 20%) seguiram a rota de destinação V: os materiais foram reprovados nos critérios de integridade/durabilidade e aprovado no ensaio de lixiviação, mas reprovados no ensaio de solubilização. Esses materiais foram denominados como estabilizado com restrição. Podendo ser dispostos em aterro de resíduos não perigosos, que é um local que assegura a proteção adequada ao meio superficial e subterrâneo.

4.5 AVALIAÇÃO DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES

A TABELA 20 mostra a eficiência de retenção dos contaminantes e as composições da massa do RSS e aglomerante (cimento), além da concentração do lixiviado do material bruto e tratado para o chumbo. A eficiência foi calculada a partir da expressão 14 (ver Capítulo 3). Ressalta-se que essa equação considera as massas do RSS e do aglomerante, a concentração do RSS bruto e a concentração do tratamento a ser avaliado. Sendo importante, pois avalia a retenção do metal pesado em função das massas e concentrações dos tratamentos. É um indicativo que houve tratamento e não a diluição do RSS na massa de cimento (BRITO, 2007).

TABELA 20 – Eficiência da retenção do chumbo para a Lixiviação

Corpos de prova	RSS (g)	Aglomerante (g)	[Pb ²⁺]Bruto (mg.kg ⁻¹)	[Pb ²⁺]Tratado (mg.kg ⁻¹)	%E Eficiência *
A1	30,6	306	47,4	11,4	73,54
A2	61,2	306	47,4	14,8	65,65
B1	30,6	306	47,4	4,6	88,35
B2	61,2	306	47,4	7,2	81,77
C1	30,6	306	47,4	22,8	47,09
C2	61,2	306	47,4	30,5	29,22
D1	30,6	306	47,4	14	64,55
D2	61,2	306	47,4	19,8	49,87

* Calculado a partir da expressão 14.

Quando se compara a concentração do material bruto, para o RSS (47,4 mg.kg⁻¹), com os tratados, verificou-se uma diminuição significativa, principalmente, na lixiviação dos corpos de prova A1, B1 e B2, cujas eficiências ficaram próximas ou acima de 70%.

Observa-se que a cura na água com 10% de RSS (tratamento B) apresentou a maior retenção do contaminante e, também, foi o tratamento mais efetivo para reduzir a periculosidade do metal chumbo. Enquanto que, para o tratamento C (20% de RSS e curado a ar livre) obteve-se a menor eficiência de retenção para o Pb²⁺, isso se deve ao fato de que após o tratamento da E/S, os corpos de prova continuaram sendo classificados como Classe I (perigoso), ou seja, não reduziu a periculosidade do metal.

4.6 BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES

O balanço de massa foi aplicado para os tratamentos A, B, C e D. De acordo com Leite (1997) e Brito (1999), conhecendo-se a massa aplicada e a massa atenuada, determina-se a massa do lixiviado. Para o cálculo do balanço de massa do metal pesado (Pb²⁺), pode-se aplicar a expressão 15 (ver Capítulo 3).

Os valores das massas aplicadas, acumuladas e dos lixiviados, nos tratamentos A, B, C e D, são apresentadas na TABELA 21.

TABELA 21 – Balanço de massas para os quatros tratamentos.

Tratamentos	M _a do Pb ²⁺ (g)	M _L do Pb ²⁺ (g)	M _{at} do Pb ²⁺ (g)
A	15,95	4,33	11,62
B	15,95	2,04	13,91
C	15,95	5,25	10,7
D	15,95	5,66	10,29

M_a=Massa Aplicada; M_L=Massa Lixiviado; M_{at}=Massa Atenuada

Na TABELA 21 a maior atenuação foi para a cura em água e 10% de RSS (tratamento B). Este resultado pode ter sido devido à hidratação do cimento, que na presença de água ocorre as reações de hidratação que basicamente consistiu na formação do silicato e aluminato de cálcio hidratado, etringita e do hidróxido de cálcio (C_2S , C_3A e C_4AF), tendo aos 28 dias cerca de 70 a 80% da reação de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Pinto (2005) observou que quanto maior o período de cura em água, menor a concentração de metais pesados nas soluções do lixiviado. Confirmando que a cura em água é a mais eficiente para a redução da periculosidade dos metais pesados.

O cimento utilizado o *Portland* tipo II F-32 tem na sua composição material carbonático (6-10%) podendo, assim, melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a capacidade de retenção do metal no cimento (LANGE & SCHWABE, 1997). Neste trabalho, conseguiu-se com o uso do cimento atenuar o metal chumbo.

Com a realização da tecnologia E/S para tratar metais pesados foi possível converter o resíduo perigoso Classe I para Classe II A (não inerte). Esta nova classificação pode contribuir para diminuição dos custos de disposição na indústria.

De acordo com uma indústria Petroquímica, o custo para cada m^3 (volume) de Resíduos Classe I gerado é de R\$192,00 (Cento e noventa e dois reais) para dispô-lo nas células de disposição. Para os Resíduos Classe II B e II A, o custo é de R\$ 109,00 (cento e nove reais) e R\$ 30 (trinta reais), respectivamente (RAMOS, 2008).

A seguir estão apresentados os valores para tratar 1 tonelada de resíduo perigoso, usando a tecnologia E/S. Os cálculos desconsideram a quantidade de água, energia, mão de obra e demais custos diretos e indiretos, considerando o custo de 1kg de cimento sendo R\$ 0,40.

TABELA 22 – Custos dos tratamentos em relação a percentagem de RSS.

Tratamento	Quantidade de Cimento (kg)	Custos (R\$)
10% RSS	10^4	4 000
20% RSS	5 000	2 000

A TABELA 22 apresenta os respectivos custos para os tratamentos com 10 e 20% de RSS e pode-se verificar que o tratamento com a maior percentagem de resíduo é o que obteve um menor custo. Isso se deve a quantidade de cimento que é a menor.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

Pode-se concluir e fazer as seguintes recomendações:

1. A cura do material tratado na E/S em água proporcionou maior resistência à compressão, melhor resultado para a capacidade de absorção de água, e menor liberação da quantidade de chumbo no ensaio de lixiviação, sendo considerada essa cura a mais eficiente quando comparada ao ar livre.
2. A maior percentagem do RSS gerou redução na RC, sendo reprovado na cura em água no ensaio de U/S e na lixiviação quando curado ao ar livre (quanto menor o percentual do RSS maior a integridade/durabilidade e imobilização do material tratado).
3. O RSS classificado como Classe I (perigoso) foi convertido em um material não perigoso (Classe II) após o tratamento da E/S, apenas o tratamento C continuou sendo Classe I, devido a pouca hidratação do cimento e a maior percentagem de RSS.
4. Na E/S a eficiência de retenção do metal chumbo tende a ser mais representativa em função do menor percentual de RSS e da cura em água.
5. Pode-se dizer que o tratamento B foi o que obteve maior eficiência (85,06%) e a maior atenuação (13,91g) do metal pesado, indicando que houve tratamento e não uma diluição do RSS na massa do aglomerante.
6. Os corpos de prova A, B e D foram avaliados como materiais estabilizados e solidificados com restrição, devido a sua reprovação no ensaio de solubilização, podendo ser dispostos em aterro de resíduos não perigosos. Com relação ao corpo de prova C ocorreu ineficácia do tratamento, devido a sua reprovação no ensaio de lixiviação, sendo considerado um material solidificado com restrição e deve ser disposto em aterros de resíduos industriais perigosos.
7. Avaliando os critérios de integridade e durabilidade e imobilização dos contaminantes dos materiais contaminados com o metal chumbo, após o processo de E/S, pode-se verificar que essa tecnologia é um procedimento adequado para imobilizar esses metais numa matriz de cimento.
8. Em relação aos custos dos tratamentos, pode-se verificar que a maior percentagem de RSS representou o menor custo, isso se deve à menor quantidade de cimento utilizada.

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

1. Ampliar os níveis dos fatores tempo de cura para 56 e 90 dias e percentagem de RSS como recomendo Stegemann e Côté (1990);
2. Realizar ensaios de permeabilidade nos materiais E/S, para avaliar a influência da taxa de permeabilidade no material E/S com diferentes tipos de cura;
3. Estudar a relação entre o teor de metais pesados no ensaio de lixiviação e a concentração desses metais resultantes da cura em água.

CAPÍTULO 6

6 REFERÊNCIAS

ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. **Apesar de avanços, recuperação de resíduos sólidos ainda é deficiente no Brasil**. São Paulo, Brasil, 2009_a. Acesso em: 06 jul -2009. Disponível em: www.abetre.com.br

ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. **Oficina sobre Movimentação Interestadual de Resíduos Perigosos**. São Paulo, Brasil, 2009_b. Acesso em: 14 abril -2010. Disponível em: [htTC://www.cnt.org.br/portal/img/arquivos/ABETRE](http://www.cnt.org.br/portal/img/arquivos/ABETRE)

AGENCE FRANÇAISE DE NORMALISATION. AFNOR NF X31-211: **Déchets - Essai de Lessivage d.un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification**. Normalisation Française. Paris, 1994. 13 p.

AGOSTINI, R.S.; NUNES, N.L. Método de cura para concreto de alta resistência. **Revista IBRACON** n 14, Agosto-Setembro, 1996, São Paulo.

AKHTER, H; CARTLEDGE, F. K.; ROY, A.; TITTLEBAUM, M. E.. **Solidification/stabilization of arsenic salts: Effects of long cure times**. In: Journal of Hazardous Materials 52. Elsevier, 1997, p. 247-264.

ALMEIDA NETO, A. F. de. **Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande/ UFCG, Campina Grande-PB, 2007.

AQUIM, P. M. **Balanço de Massa: uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e curtimento**. Dissertação de Mestrado: UFRGS. Porto Alegre: 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO *PORTLAND*. **Guia Básico de Utilização do Cimento Portland**. Rev.7, São Paulo: 2002, p.5.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO *PORTLAND*. **A versatilidade do cimento Brasileiro**. São Paulo: 2004. Disponível em: < [htTC://www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/tipos.shtml#4](http://www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/tipos.shtml#4) > Acesso em: 13 jan de 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – *NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão*, Rio de Janeiro, 8p, 1996.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 11.174: Armazenamento de resíduos classe II Não Inertes e III inertes*. Rio de Janeiro, 7p, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 10.004: Resíduos Sólidos - Classificação*. CENWin, Versão Digital, ABNT NBR 10.004, 71p, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 10.005: Procedimentos para obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos*. CENWin, Versão Digital, 16p, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 10.006: Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. CENWin, Versão Digital, 3p, 2004.

ATSDR, **Top 20 hazardous substances from the CERCLA priority list of hazardous substances**, Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act, 2006.

BARTH, E.F. **Stabilization/Solidification: Mechanism and Applications**. In: Ar livrend Annual Symposium HSRC'S, 2, 1990. Beaumont. Proceedings. Beaumont: Feb, 15-16, Beaumont, 1990. p.1-6.

BATTAGIN, A. F.; CURTI, R.; SILVA, C. O.; MUNHOZ, F. A. C. **Influência das Condições de Cura em Algumas Propriedades dos Concretos Convencionais e de Alto Desempenho**. Instituto Brasileiro do Concreto - 44º Congresso Brasileiro. São Paulo: 2002.

BAUER, Roberto J. Falcão; CURTI, Rubens; MARTINS, Álvaro; TAKASHIMA, Shunji. **Estudo de Característica Física e Mecânica do Concreto pelo Efeito de Vários Tipos de Cura**. Empresa: L. A. Falcão Bauer Centro Tecnológico de Controle da Qualidade Ltda, 2000.

BARROS NETO, B. de; SCARMINO, I. S.; BRUNS; R. E. **Como fazer experimentos**. 2ª Ed. Editora da UNICAMP, Campinas, SP, 2002.

BRASIL, A. M. **Equilíbrio Ambiental e resíduos na sociedade moderna**. São Paulo. Ed. FAARTE. 2004. IN: LIMA, R. G. C.; FERREIRA, O. M. Resíduos industriais – métodos de tratamento e análise de custos. Universidade Católica de Goiás. Goiana, 2007.

BRASIL: Mineração no Brasil: **Previsão de Demanda e Necessidade de Investimentos**. Brasília: MME/SMM, 2000.

BRITO, A. L. F. **Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume**. Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal da Paraíba – UFPB e Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, Campina Grande - PB, 1999.

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

BRITO, A. L. F.; SOARES, S. R. **Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação**. Revista Engenharia Sanitária Ambiental v.14 n.1, 2009 p.39-48.

CANUTO, M. F. C. S.; FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H. da; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C. **Remoção do íon metálico cádmio (Cd^{+2}) utilizando resíduo da indústria alcooleira.** In: Revista Eletrônica de Materiais e Processos. V. 2.2 p. 20-33, 2007.

CEMIG. **Manual de gerenciamento de resíduos sólidos.** Belo Horizonte: 2008.

CHEN, Q. Y.; TYRER, M.; HILLS, C. D.; YANG, P. C. **Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: A review.** In.: Waste Management. ScienceDirect, 2009.

COELHO, L. S. **Impactos ambientais da produção Industrial,** dezembro/2008. Disponível em: <http://www.licenciamentoambiental.eng.br/impactos-ambientais-da-produção-industrial/> acesso em: 12 jan 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002,** CONAMA, p. 654, 2003.

CONNER, J. R. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste.** Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

CONNER, J. R.; HOEFFNER, S. L. A critical review of stabilization/solidification technology. **Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.** 28(4), 397-462, 1998.

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

DERMATAS, D; MENG, X. **Utilization of Fly for Stabilization/Solidification of Heavy Metal Contaminated Soils.** 2003. 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, 36p, 2007.

GOLLMANN, M. A. C.; SILVA, M. M. da; MASUERO, A. B.; SANTOS, J. H. Z. dos. **Stabilization and Solidification of Pb in cement matrices.** Journal of Hazardous Material: Elsevier. Nº 179, p. 507-514, 2010.

GUIMARÃES, D. L. **Tratamento de Lodo Primário de Estação de Tratamento de Efluentes e Aplicação de Protocolo de Avaliação.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande: UFCG, 2008.

HALIM,C.E; AMAL,R; BEYDOUM,D; SCOTT.A.J; LOW,G. **Implications of the structure of cementous wastes containing Pb (II), Cd (II), As (V) and Cr (VI) on the leaching metals.** Cement and Concrete Research. Pennsylvania, v.103, n.1-2, p.125-140, 2004.

IBRACON, **Revista Structures and Materials Journal.** V.1, nº 2, ISSN 1983-4195, 2007. In< [htTC://www.ibracon.org.br/publicacoes/revistas_ibracon/riem/home.asp](http://www.ibracon.org.br/publicacoes/revistas_ibracon/riem/home.asp)>, Acesso em: 09.jan.2009.

INCROPERA, P. F.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa.** LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. Rio de Janeiro, 1992, 455p.

JACOB, L. C. B.; ALVARENGA, K. de F.; MORATA, T. C. **Os efeitos da exposição ocupacional ao chumbo sobre o sistema auditivo: uma revisão da literatura.** Ver. Brás. Otorrinolaringol, vo. 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 (Department of Physical Sciences): 193-197, 1998.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. Luiz. **Concreto: ensino, pesquisa e realizações.** V. 1, seção III, cap 10, 2000.

KRAEMER, M. E. P. **A questão ambiental e os resíduos industriais.** XXV ENEGEP, Porto Alegre-RS, Brasil, 2005.

LANGE, L. A.; SCHWABE, W. **Estudo dos efeitos da carbonatação acelerada nas propriedades físico-químicas de resíduos galvânicos solidificados em matrizes de cimento.** In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, 1997, Rio de Janeiro: ABES, 1997. 1 CD-ROM.

LEITE, V. D.; POVINELLI, J. **Comportamento dos sólidos totais no processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos e industriais.** Revista Brasileira de engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande – PB, v. 3, n. 2, p. 229-232, 1999.

LEITE, V. D. **Processo de tratamento anaeróbio de resíduos sólidos urbanos inoculados com lodo de esgoto industrial.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos-SP, Universidade de São Paulo, 1997.

LEVY, S.; HELENE, P. **Cura : como quando e por quê.** Editora Pini , Revista Thécne, nr 20, 1996. p. 18-21.

LIN, S,L; LAI, J,S; CHIAN, E.S.K. **Modifications of sulfur polymer cement (SPC) stabilization and solidification (S/S) process.** Waste Management, v.15, n.5/6, p.441- 447, 1995.

LIU, D. H. F. **Solidification and Stabilization Technologies.** Hazardous Waste: Environmental Engineer.s Handbook. 1 Ed. Florida: Boca Raton: CRC Press LLC, 1999. 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.

LU, J. C. S; EICHENBERGER, B; STEARNS, R. J. **Leachete from municipal landfills. production and management,** 1985. 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, 79p, 2007.

MALONE, P.G; JONES, L.W; LARSON, R. bJ. **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.

MALVIYA, R. CHAUDHARY, R. **Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review**. Journal of Hazardous Materials B137, 2006, p. 267–276

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, PINI, 1994.

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

MINOCHA, A. K.; JAIN, N.; VERMA C. L.; **Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge**. Environmental Science and Technology Division, Central Building Research Institute, India, 2003. p. 1695-1701.

MONTEIRO, A. E. **Índice de Qualidade de Aterros Industriais – IQRI**. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2006.

NASCIMENTO, J. W. B. Do; MACIEL, K. R. D.; SILVA, V. R. Da; LOPES, F. F. De M.; LOPES NETO, J. P. **Blocos de concreto para construção modular de silos cilíndricos**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental: ISSN 1415-4366, vol. 13, Campina Grande, 2009.

NORMA DNIT. **Pavimento rígido – Cimento Portland especificação de material**. Diretoria de Planejamento e Pesquisa/IPR, Rio de Janeiro, 2004.

OLEAGOITIA, M. B. Z.; AGIRRE, J. J. A.; MAUROLAGOITIA, J. . I.; AMEZAGA, M. J. A.; IRURZUN, M. B.; ANDRÉS, C. R.; DOMÍNGUEZ, J. R. S. Metales pesados (Pb, Cd, Cr y Hg) en población general adulta próxima a una planta de tratamiento de residuos urbanos de Bizkaia. In: **Revista Española de Salud Pública**. V.82 N.5 Madrid set./out. 2008.

OLIVEIRA, J. A. P. De. **Empresa na sociedade: sustentabilidade e responsabilidade social**. 3ª reimpressão: Campus. Rio de Janeiro: Elsevier, 17 p, 2008.

PARK, C, K. **Hydration and solidification of hazardous wastes containig heavy metal using modified cementious materials**. 2000. 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, 64p, 2007.

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

PINTO, C. A. HAMASSAKI, L.T; DIAS, F.R.V; DWECK, J; BUCHLER, J.M. **Estudo da estabilização por solidificação em cimento do resíduo do curtimento do couro contendo cromo**. In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 14, 2005, Natal: COBEQ, 2002. CD-ROM.

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

POLETTINE, A.; POMI, R.; SIRINI, T, F. **Properties of Portland Cement – Stabilized MSWI Fly Ashes**. Journal of Hazardous Materials. V. 88. nº1, p. 123-138, 2001.

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

PRIM, E. C; CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; BRITO, A. L. F.; SOARES, S. R. **Influência dos fatores tempo de cura e percentual de lodo têxtil na estabilização por solidificação com cimento**. In: VII Seminário Nacional de Resíduos Sólidos – Projetos Sócio-Econômicos, São Paulo/SP, 2004.

RAMOS, A. de P. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais resultantes das atividades de uma Empresa Petroquímica**. Relatório de Estágio pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Campina Grande, 2008.

REDDI, L.N; INYANG, H.I. **Geoenvironmental Engineering: Principles and Applications**. New York . Basel. Editora. Marcel Dekker, Inc. 2000, 494p.

ROJAS, J. W. J.; HEINECK, K. S., CONSOLI, N. C. **Resistência à compressão simples de um solo contaminado e cimentado**. Teoria e Prática na Engenharia Civil, n.13, p.13-18, UFRGS: 2009

ROCCA, A. A. C; IACOVONE, A. M. M. B.; BARROTTI, A. J.; CASARINI, D. C.; GLOEDEN, E.; STRAUS, E. L.; ROMANO, J. A.; RUIZ, L. R.; SILVA, L. M.; SAITO, L. M.; PIRES, M. C.; LEÃO, M. L. G.; NETO, P. P. C.; COLLUCI, R.; CUNHA, R. C. A.; **Resíduos Sólidos Industriais**, CETESB: São Paulo, 1993, p. 234.

SANCHEZ, F.; BARNA, R. GARRABRANTS, A.; KOSSON, D. S.; MOSZKOWICZ, P. **Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead**. Chemical Engineering, 55, p. 113-128, 2000.

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

SHREVE, R. N.; BRINK JÚNIOR, A. **Indústrias de Processos Químicos**, 4º ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1997.

SILVA, B. J. da. **Incorporação de Resíduo de Granito em Massa Cerâmica para Revestimento**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande/ UFCG, Campina Grande-PB, 2007.

SILVA, B. C. E. **Chumbo**. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/chumbo.pdf>>. Acesso em: 20 jan 2010.

SILVA, M. A. R.; MATER, L.; SOUSA-SIERRA, M. M. CORRÊA, A. X. R.; SPERB, R.; RADETSKI, C. M. **Small hazardous waste generators in developing countries: use of stabilization/solidification process as an economic tool for metal wastewater treatment and appropriate sludge disposal.** *Journal of Hazardous Materials*, v.147, p. 986-990, 2007.

SISINNO, C. L. S. **Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana.** IN: Scielo Public Health. *Cad. Saúde Pública* vol.19 no.2 Rio de Janeiro Mar./Abril, 2003.

SOUSA, L. J. de. **Remoção de Chumbo de Efluentes Sintético e Tratamento do Resíduo Sólido Perigoso gerado utilizando a Estabilização por Solidificação.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande/ UFCG, Campina Grande-PB, 2009, 37, 39p.

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

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 18a ed., Washington, APHA – AWWA – WPCF, 1193p,1992.

STEGEMANN, J.A; BUTCHER, E.J; IRABIEN, A; JONHSTON, P; MIGUEL, R; OUKI, S.K; POLETTINI, A; SASSAROLI, G. **Neural Network Analysis for Prediction of Interactions in Cement.** 2001. 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, 69p, 2007.

STEGEMANN, J. A.; CÔTÉ, P. L. **Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation.** *Waste Manage* n° 10, 1990, p. 41–52.

STEGEMANN, J. A.; CÔTÉ, P. L. **A Proposed protocol for evaluation of solid wastes.** 1996. 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, 65p, 2007.

TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N. **Waste with chrome in the Portland cement clinker production.** *Journal of Hazardous Materials*. N. 147, p. 188-196, 2007.

TRINDADE, T. P da; LIMA, D. C. de; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B. de; FONTES, M. P. F.; SHAEFER, C. E. G. R.; CANESCHI, F. P. **Influência do tipo de cura (selada e exposta) e da imersão em água na resistência mecânica de misturas solo-rbi grade 81 com vistas a aplicações em estradas florestais.** *Sociedade de Investigações Florestais R. Árvore*, Viçosa-MG, v.29, n.4, p.601-606, 2005.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), **Solidification/Stabilization Resource Guide.** EPA/542-B-99-002, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., 1999. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>> Acesso em: 12 jan 2010.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), **Solidification/Stabilization Resource Guide**. EPA-542-R-00-010. Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G), Washington, D.C. 20460, 2000. Disponível em: <<http://www.cement.org/waste/pdfs/EPASSUseinSuperfund.pdf>>. Acesso em: 13 jan 2010.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), **Environmental Acronyms, Abbreviations, and Glossary of Terms**, 1989. In: JANUSA, Michael A. *et al.* **Effects of Curing Temperature on the Leachability of Lead Undergoing Solidification/Stabilization with Cement**. Microchemical Journal (Department of Physical Sciences: 197p, 1998.

VALLS, S.; VÁZQUEZ, E. **Leaching properties os stabilized/solidified cement admixtures- sewage sludges systems**. Waste Manag. 22 (2002) 37-45.

WILES, C.C. **A Review of solidification/stabilization technology**. *Journal of Hazardous Materials*, n.14, p.5-21, 1987.

WASTEWATER TECHNOLOGY CENTER - *WTC-EC-EPS-3/HÁ/9*. **Proposed evaluation protocol for cement-based stabilization/solidification wastes**. 1991. 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, 65p, 2007.

ZHANG J.; LIU, J., LI, C.; JIN, Y; NIE, Y; LI, J. **Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, 2009.