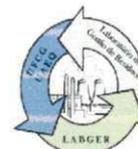




Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química
Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de
Resíduos - LABGER



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS E AVALIAÇÃO DOS
MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO

MARIA JANAÍNA DE OLIVEIRA

Campina Grande – Paraíba
Março/2012

CGBC - GIS

MARIA JANAÍNA DE OLIVEIRA

**TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS E AVALIAÇÃO DOS
MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Campina
Grande, em cumprimento as exigências
para obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Colaboradora: Prof^a. Dra. Ana Cristina Silva Muniz

Campina Grande-PB

2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

O41t

Oliveira, Maria Janaina de.

Tratamento de resíduos sólidos perigosos e avaliação dos materiais estabilizados por solidificação / Maria Janaina de Oliveira . – Campina Grande, 2012.

137f.: il. Color.

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

Orientadores: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito e Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Silva Muniz.

Referências.

1. Estabilização por Solidificação.
2. Capacidade de Neutralização Ácida.
3. Resíduos Sólidos Perigosos.
4. Cimento Portland Comum. I. Título.

CDU 62-665.9 (043)

MARIA JANAINA DE OLIVEIRA

**TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS E AVALIAÇÃO DOS
MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29/03/2012

EXAMINADORES:



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Orientador



Profª. Drª. Ana Cristina Silva Muniz
Colaboradora – Examinadora Interna



Profª. Drª. Bianca Viana de Sousa

Examinadora Interna



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite

Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB

2012



Aos meus amados pais, Luiz
Manoel e Francisca Luiza pelo
esforço na minha formação.
Esta é uma conquista nossa.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força concedida durante essa trajetória. Por tudo que passa, passou e está por vir.

Aos meus pais Luiz Manoel e Francisca Luiza por terem sido meu sustentáculo, apoio contínuo em todos os momentos, ensinando-me, principalmente, a importância da construção e coerência dos meus valores. Obrigada por acreditaram no meu potencial e dedicarem sua vida a proporcionar todo necessário para realização desse sonho.

Aos meus irmãos Janiele, Jaqueline e Jailson pelo imenso carinho e incentivo sempre demonstrado.

Aos meus avós, José Manoel (*In Memoriam*) e Rita Glória, por todo amor e dedicação. O Desânimo tentou se apossar por vezes, tudo se tornou muito difícil, mas eu consegui atingir meus objetivos.

Ao Professor Dr. André Luiz Fiquene de Brito, minha eterna gratidão e admiração, como professor, orientador e amigo. Pode ter certeza que aprendi muito graças à sua competência e objetividade. Obrigada por acreditar em mim.

À Professora Dr^a Ana Cristina Muniz pelo apoio, amizade e pelas contribuições para realização deste trabalho. Profissional sempre pronta a ajudar da melhor maneira possível. Obrigada por tudo.

À Professora Dr^a Márcia Susana Marto Freire do Instituto Superior Técnico de Lisboa, pela ajuda incondicional e valiosas sugestões no ensaio de capacidade de neutralização, sem a sua contribuição jamais teria êxito neste trabalho. Muito Obrigada pelo apoio e incentivo.

Aos meus amigos e colegas do mestrado Joelma Dias, Jocielys Rodrigues, Edilma Dantas, Simone Lins, Adna Bandeira, Daniela Passos, Thassio Nóbrega, Raniery

Rodrigues, Theódulo, Guilherme Costa, Moisés Moraes e Rita de Cássia, pelo apoio, companheirismo, carinho, ajuda prestada ao longo do trabalho e pelos momentos de desabafo. Serei eternamente grata a todos.

A todos os professores das disciplinas do mestrado e aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial a secretária Maricé Pereira.

A todos os colegas do LABGER, pelo companheirismo e ajuda mútua. Torço por vocês!

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PPGEQ da Universidade Federal de Campina Grande, na pessoa de seus coordenadores Professor Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos e Professor Dr. Romildo Brito.

Ao Professor Dr. Valderi Duarte Leite, que iniciou meus primeiros passos na área científica. Agradeço pelo compartilhamento de conhecimentos, amizade e incentivo constante e pelo sonho que hoje realizo.

À Professora. Dr^a. Bianca Viana de Sousa pela participação na banca examinadora e sugestões para o trabalho.

Às Professoras Msc. Ângela Maria Santiago e Dr^a Meiry Gláucia pela amizade e colaboração.

Aos amigos Varzealegenses, Kátia Silva, Michell Costai, Helder Máximo, Dagoberto Diniz, Rosiane Teles e Nadejda Gonçalves que mesmo de tão longe se fizeram presentes em tantos momentos.

À CAPES pela bolsa e recursos financeiros concedidos.

Enfim, a todos que direto ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Os meus sinceros agradecimentos!

“Tudo o que eu vivi me trouxe até aqui e sou grata a tudo, invariavelmente. Curvo meu coração em reverência a todos os mestres, espalhados pelos meus caminhos todos...”.

Ana Jácomo

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo”. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

OLIVEIRA, MARIA JANAINA DE. **Tratamento de Resíduos Sólidos Perigosos e Avaliação dos Materiais Estabilizados por Solidificação**. 2012 137 f. Dissertação de Mestrado. UFCG, 2012 Campina Grande – PB. Orientador. André Luiz Fiquene de Brito, Dr.

RESUMO

A Estabilização por Solidificação é um processo utilizado para reduzir a toxicidade de resíduos sólidos perigosos. A estabilização por solidificação tem sido aplicada para tratar resíduos sólidos visando à disposição em aterro industrial e locais de armazenamento, além de ser um processo que converte Resíduos Sólidos Classe I (perigosos) para não perigosos (Classe IIA ou IIB). O presente trabalho teve como objetivo realizar o tratamento de resíduos sólidos perigosos Classe I e avaliar a capacidade de neutralização ácida dos materiais estabilizados e solidificados. A pesquisa foi desenvolvida nas dependências do Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, da UFCG. Foi adotado planejamento fatorial, com dois fatores e duas repetições. Os fatores adotados foram percentuais de resíduos sólidos sintéticos perigosos (20% e 40%) e idade de preparação das matrizes cimentícias iguais a 14 e 28 dias. Os resultados mostraram que o resíduo sólido sintético perigoso apresentou teor de chumbo de 29840 mg.Kg^{-1} e teor de zinco de 6300 mg.Kg^{-1} . O aglomerante utilizado neste trabalho foi o Cimento Portland Comum, que apresentou em sua composição $5,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cromo e 3 mg.Kg^{-1} de magnésio. Com relação aos materiais estabilizados por solidificação, os melhores resultados foram para o percentual de 20% de resíduo sólido sintético e 28 dias de cura das matrizes, para resistência à compressão obteve-se 24,5 MPa e para umidificação/secagem 1,49%. Para capacidade de absorção de água o melhor resultado foi para 40% de resíduo sólido sintético e 28 dias de cura das matrizes com valor de 10,85%. Os teores de chumbo para todos os tratamentos atenderam as recomendações no ensaio de lixiviação, pois apresentaram concentrações abaixo do recomendado pela ABNT NBR 10004 que é 20 mg.Kg^{-1} . O melhor resultado para o teor de chumbo foi para o percentual de 20% de resíduo sólido sintético, com isso, o resíduo foi convertido de Classe I para Classe II. Os materiais estabilizados por solidificação apresentaram elevada capacidade de neutralização ácida, os resultados revelaram que o material apresenta resistência ao ataque ácido e conseqüentemente maior integridade e resistência às variações de pH. Após a estabilização por solidificação as matrizes cimentícias apresentaram características de integridade e durabilidade, eficiência de retenção de chumbo e capacidade de neutralização ácida podendo ser dispostas no meio ambiente.

Palavras-chave: Estabilização por solidificação, capacidade de neutralização ácida, resíduos sólidos perigosos, cimento portland comum.

ABSTRACT

Stabilization/ solidification is a process used to reduce the toxicity of hazardous solid waste. The stabilization/solidification has been applied to treat solid waste disposal in order to landfills and storage sites, in addition it is a process that converts solid waste Class I (hazardous) for non-hazardous (Class IIA or IIB). The present work was aimed at making the treatment of hazardous solid waste Class I and evaluate the acid neutralizing capacity of the materials stabilized or solidified. The research was conducted on the premises of the Laboratory of Environmental Management and Waste Treatment, belonging to the Academic Unit of Chemical Engineering, UFCG. Factorial design was adopted, with two factors and two replications. The factors used were synthetic percentage of hazardous solid wastes (20 %, 40 %) and age of the preparation of cement matrices equal to 14 and 28 days. The results showed that the synthetic hazardous waste had a lead content of $29.840 \text{ mg.kg}^{-1}$ and a zinc content of 6300 mg.kg^{-1} . The binder used in this work was the common Portland cement, which had in its composition 5.9 mg.kg^{-1} of 3 mg.kg^{-1} chromium and magnesium-1. With respect to materials stabilized by solidification, the best results were for the percentage of 20 % of solid residue and synthetic 28 days of healing matrices, compressive strength obtained is 24.5 MPa and wetting / drying 1.49 %. For water absorption capacity for the best result was 40 % of solid residue and synthetic 28 days of curing the matrix-valued 10.85 %. The lead content for all treatments were those recommended in the leaching test, as presented below concentrations recommended by the ABNT NBR 10004 is a 20 mg.kg^{-1} . The best result for the lead content was for the percentage of 20 % synthetic solid residue, thus, the residue was converted to the Class I to Class II. The materials stabilized by solidification showed high acid neutralization capacity of the results revealed that the material provides resistance to acid attack and hence integrity and resistance to pH variations. After stabilization for solidifying the cement matrices presented integrity and durability characteristics, efficiency of retention of lead and acid neutralization capacity of the environment when disposed.

Keywords: Stabilization by solidification, acid neutralizing capacity, hazardous solid waste, Portland Common Cement.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Hidratação do cimento <i>Portland</i> em relação ao tempo.....	34
Figura 2 – Formação das estruturas das fases hidratação do cimento <i>Portland</i>	37
Figura 3 – Retenção dos contaminantes na E/S através da hidratação do cimento.	38
Figura 4 – Foto Resíduo sólido sintético (areia + sais de chumbo e zinco).....	53
Figura 5 – Moldagem dos corpos de prova	55
Figura 6 – Fluxograma de avaliação de materiais.....	57
Figura 7 – Corpos de prova após E/S	58
Figura 8 – Máquina Ensaio de Resistência à Compressão	60
Figura 9 – Ensaio CAA nos corpos de prova.....	61
Figura 10 – Ensaio U/S nos corpos de prova	62
Figura 11 – Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação	63
Figura 12 – Ensaio solubilização dos contaminantes.....	64
Figura 13 – Fluxograma classificação de amostras em função do pH	70
Figura 14 – Ensaio CNA.....	70
Figura 15 – Rota de destino dos materiais E/S (CP1; CP2; CP3 e CP4).	123
Gráfico 1 – Contorno para os níveis e fatores da RC.....	84
Gráfico 2 – Cubo das médias com os valores significativos da RC com níveis dos fatores	85
Gráfico 3 – Valores significativos para CAA com níveis e fatores.....	88
Gráfico 4 – Contorno para os níveis e fatores da CAA.....	89
Gráfico 5 – Valores significativos para U/S com níveis e fatores	93
Gráfico 6 – Contorno para os níveis e fatores para U/S.....	93
Gráfico 7 – Contorno para lixiviação	97
Gráfico 8 – Valores significativos para lixiviação com níveis e fatores.....	98
Gráfico 9 – Valores significativos para solubilização com níveis e fatores.....	101
Gráfico 10 – Contorno para os níveis e fatores para solubilização	101
Gráfico 11 – Variação Temporal das faixas de pH no ensaio de CNA.....	104
Gráfico 12 – Valores significativos para CNA pH 4,0 com níveis e fatores	107
Gráfico 13 – Contorno para os níveis e fatores para CNA pH 4,0.....	108
Gráfico 14 – Valores significativos para CNA pH 7 com níveis e fatores	111

Gráfico 15 – Contorno para os níveis e fatores para CNA pH 7.....	112
Gráfico 16 – Capacidade de neutralização ácida para as amostras a pH 4,00 e pH 7,00	113
Gráfico 17 – Variação do pH em função dos mols de ácido adicionado por quilograma de material E/S para cada tratamento	115
Gráfico 18 – Lixiviação dos metais em função do pH.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites máximos permissíveis para lixiviação e solubilização	27
Tabela 2 – Sinais algébricos para cálculos dos efeitos.....	47
Tabela 3 – Níveis dos fatores no processo de E/S	47
Tabela 4 – Matriz de entrada dos dados do experimento no Minitab.....	48
Tabela 5 – Resultado da Análise de Variância	49
Tabela 6 – Proporções de RSS e Cimento	54
Tabela 7 – Aspectos Operacionais	54
Tabela 8 – Variáveis relativas à norma NEN 7371 (2004).....	68
Tabela 9 – Parâmetros de Lixiviação utilizados nos ensaios segundo o método NEN 7371	69
Tabela 10 – Dados da Preparação do RSS.....	73
Tabela 11 – Resultados da lixiviação do RSS	74
Tabela 12 – Resultados da Solubilização do RSS.....	74
Tabela 13 – Resultados ST, STF, STV, umidade e pH do RSS	75
Tabela 14 – Resultado da caracterização do Cimento <i>Portland</i>	76
Tabela 15 – Teor de metais do extrato lixiviado do Cimento <i>Portland</i>	77
Tabela 16 – Lixiviação Estabilização/Solidificação com cimento <i>Portland</i>	78
Tabela 17 – Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis ..	79
Tabela 18 – Resultados para o ensaio de resistência à compressão	80
Tabela 19 – Análise de Variância (ANOVA) para resistência à compressão	82
Tabela 20 – Valor Estimado para RC	84
Tabela 21 – Resultados para o ensaio de capacidade de absorção de água (CAA) ..	86
Tabela 22 – Análise de Variância (ANOVA) para CAA.....	87
Tabela 23 – Valor Estimado da Capacidade de Absorção de Água	89
Tabela 24 – Resultados para o ensaio de Umidificação e Secagem (U/S).....	90
Tabela 25 – Análise de Variância (ANOVA) para umidificação/secagem	91
Tabela 26 – Valor Estimado para Umidificação e Secagem	94
Tabela 27 – Resultados para o ensaio de Lixiviação	95
Tabela 28 – Análise de Variância (ANOVA) para lixiviação	96
Tabela 29 – Resultados para o ensaio de Solubilização	99
Tabela 30 – Análise de Variância (ANOVA) para Solubilização	99

Tabela 31 – Valor Estimado para solubilização	102
Tabela 32 – Resultados para o ensaio de CNA pH=4,00	105
Tabela 33 – Análise de Variância (ANOVA) para teste de CNA (pH=4,00)	106
Tabela 34 – Valor Estimado da Capacidade de Neutralização Ácida pH 4,00	109
Tabela 35 – Resultados para o ensaio de CNA pH = 7,00	109
Tabela 36 – Análise de Variância (ANOVA) para teste de CNA	110
Tabela 37 – Valor Estimado da Capacidade de Neutralização Ácida pH 7	112
Tabela 38 – Disponibilidade Lixiviação	118
Tabela 39 – Eficiência de Retenção para o Chumbo.....	119
Tabela 40 – Balanço de massa para os quatro tratamentos.....	121

ABREVIATURA E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ASTDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BDAT,	Best Demonstrated Available Technology
CAA	Capacidade de Absorção de Água
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CNA	Capacidade de Neutralização Ácida
CAS	Chemical Abstrat Substance
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CP	Corpo de Prova
CPC	Cimento Portland Comum
C3S	Silicato de Tetracálcio
C2S	Silicato Dicálcio
CSH	Silicato de cálcio hidratado
C3A	Aluminato Tricálcio
C4AF	Ferroaluminato Tetracálcio
d.m.s	Diferença Mínima Significativa
EA	Environmental Agency United Kingdom
EPA	Environmental Protection Agency
E/S	Estabilização por Solidificação
LABGER	Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos
L/S	Relação Líquido/Sólido
NEN	Netherlands Normalisation Institute
NBR	Norma Brasileira Regulamentar
NPL	National Priorities List
PCB	Bifenilas Policloradas
PPGEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
RC	Resistência à Compressão

RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
RSS	Resíduo Sólido Sintético
RSI	Resíduo Sólido Industrial
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
U/S	Umidificação/Secagem
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
USEPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
WTC	Wastewater Technology Center

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
Al	Alumínio
Ag	Prata
Ba	Bário
Bi	Bismuto
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
g	Gramas
Ga	Gálio
Ge	Germânio
H	Hidrogênio
Ha	Hipótese Alternativa
H0	Hipótese da nulidade
Hg	Mercúrio
In	Índio
Kps	Constante Produto de Solubilidade
Mol.kg ⁻¹	Mol por Quilograma

Mg	Magnésio
mg	Miligrama
mg.L ⁻¹	Miligrama por Litro
Mn	Manganês
MPa	MegaPascal
µm	Micrômetro
Ni	Níquel
P	Probabilidade: menor nível de significância
Pb	Chumbo
Pd	Paládio
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Constante de Equilíbrio
R	Coefficiente de correlação de Pearson
R ²	Coefficiente de Determinação
R ^{2máx}	Porcentagem Máxima de Variação
Sb	Antimônio
Sn	Estanho
Te	Telúrio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	20
1.0 INTRODUÇÃO	20
1.1 JUSTIFICATIVA	22
1.2 OBJETIVOS	24
1.2.1 OBJETIVO GERAL.....	24
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
CAPÍTULO 2	25
2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS E MEIO AMBIENTE	25
2.2 METAIS PESADOS	28
2.2.1 CHUMBO	29
2.2.2 ZINCO	30
2.3 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS	30
2.4 CIMENTO PORTLAND NO PROCESSO DE E/S	33
2.5 MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	34
2.6 DETERMINAÇÕES TITRIMÉTRICAS	39
2.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS	40
2.8 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA (CNA)	40
CAPÍTULO 3	45
3.0 MATERIAL E MÉTODOS	45
3.1 INFRAESTRUTURA	45
3.2 MATERIAL	46
3.2.1 REAGENTES	46
3.2.2 EQUIPAMENTOS.....	46
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	46
3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	49
3.4.1 COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DE MÉDIAS	50
3.4.2 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2).....	50

3.4.3	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS (R).....	51
3.4.5	MODELO: FATORIAL 2 ² COM DUAS REPETIÇÕES.....	52
3.5	PREPARAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO-RSS.....	53
3.5.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS.....	54
3.5.2	AMOSTRAGEM DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO.....	55
3.6	ANÁLISE DE INTEGRIDADE, DURABILIDADE E IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES.....	56
3.6.1	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (RC).....	59
3.6.2	ENSAIO DE CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA).....	60
3.6.3	ENSAIO DE UMIDIFICAÇÃO/SECAGEM (U/S).....	61
3.6.4	ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO.....	62
3.6.5	ENSAIOS DE SOLUBILIZAÇÃO.....	63
3.6.6	DETERMINAÇÃO DE NITRATO.....	64
3.7	CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES NA E/S.....	65
3.8	CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES.....	66
3.9	ENSAIOS COMPLEMENTARES.....	66
3.9.1	TEOR DE UMIDADE (TU).....	66
3.9.2	SÓLIDOS TOTAIS E SUAS FRAÇÕES.....	67
3.9.3	PH (POTENCIAL HIDROGENIÔNICO).....	68
3.9.4	TESTE CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA (CNA).....	68
3.9.5	DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS.....	72
CAPÍTULO 4	73
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
4.1	CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO-RSS.....	73
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO AGLOMERANTE.....	76
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS, AVALIAÇÃO DO MODELO OBTIDO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO.....	78
4.3.1	INTEGRIDADE E DURABILIDADE DOS MATERIAIS E/S.....	79
4.3.2	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (RC).....	79
4.3.3	CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA).....	86
4.3.4	UMIDIFICAÇÃO E SECAGEM (U/S).....	90
4.4	IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES.....	94
4.4.1	LIXIVIAÇÃO.....	94

4.4.2	SOLUBILIZAÇÃO	98
4.4.3	NITRATO.....	103
4.5	CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA (CNA)	103
4.5.1	CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA pH 4,00.....	105
4.5.2	CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA pH 7,00.....	109
4.5.3	CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA pH 7,00 E pH 4,00	113
4.5.4	CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO E TITRIMETRIA POTENCIOMÉTRICA	114
4.6	LIXIVIAÇÃO DE METAIS EM FUNÇÃO DO pH PELA NORMA HOLANDESA NEN 7371.....	116
4.6.1	DISPONIBILIDADE PARA LIXIVIAÇÃO DOS METAIS ZINCO E CHUMBO. 118	
4.7	AVALIAÇÃO RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES.....	119
4.8	BALANÇO DE MASSA	121
4.9	APLICAÇÃO DO PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO	122
5.0	CONCLUSÕES	124
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
	REFERÊNCIAS.....	127

CAPÍTULO 1

1.0 INTRODUÇÃO

A maioria dos processos industriais geram grande quantidade e diversidade de resíduos líquidos, sólidos e gasosos. Destacando-se, aqui, os resíduos sólidos industriais, uma vez que a grande diversidade de substâncias potencialmente tóxicas, presentes nestes resíduos contribuem para a degradação do meio ambiente.

No Brasil, não há dados precisos da quantificação de resíduos sólidos industriais gerados nos diferentes processos, mas estima-se que 2,9 milhões de toneladas são geradas anualmente e apenas 600 mil são tratadas ou dispostas adequadamente (ABETRE, 2009). Portanto, proteger o meio ambiente de substâncias poluentes associadas à geração e destinação de resíduos industriais perigosos é uma importante tarefa de indiscutível urgência que tem chamado à atenção de pesquisadores e de toda a sociedade.

De acordo com CHRYSOCHOOU e DERMATAS, (2006) a contaminação por metais pesados no meio ambiente é reconhecida como um dos impactos ambientais mais graves, especialmente em áreas industrializadas. Pesquisar meios para tratar ou minimizar os impactos causados por resíduos perigosos é um desafio.

A estabilização por solidificação (E/S) constitui, atualmente, um processo muito utilizado em diversos países, para o tratamento de diferentes tipos de resíduos, entre os quais se destacam os resíduos perigosos com concentrações significativas de metais pesados. Para tratar esses resíduos, a estabilização por solidificação pode ser empregada como uma opção de pré-tratamento ou tratamento propriamente dito. O processo é utilizado quando os resíduos perigosos não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente de origem. Outro fator que favorece esse processo é a viabilidade técnica e a viabilidade econômica (STEGMANN et al, 2003).

Pouco se sabe, sobre os mecanismos envolvidos na lixiviação de contaminantes após o processo de (E/S) dos resíduos perigosos. O processo de

lixiviação consiste na mobilização, extração ou lavagem dos constituintes contidos numa fase sólida por contato com um solvente. O processo ocorre naturalmente no meio ambiente, mediante a exposição dos resíduos com as águas pluviais ou outros fluxos hídricos (SLOOT et al., 1997).

Os mecanismos de imobilização dos metais pesados nos produtos de hidratação de materiais cimentícios, bem como sua influência sobre o progresso da hidratação e as propriedades dos ligantes não são ainda suficientemente bem conhecidos. A lixiviação de metais pesados para o meio ambiente após o tratamento por E/S pode está relacionada com a integridade e durabilidade, além da variação da solubilidade dos metais pesados, precipitados em diferentes valores de pH (BOBROWSKI, 1997; CHEN, et al., 2009a). Sabe-se que o pH da matriz de cimento favorece a formação de cátions em hidróxidos e carbonatos insolúveis, e muitos íons metálicos podem ser incorporados à estrutura cristalina da matriz de cimento (CHAMIE, 1994).

Em 1986, o Ministério do Meio Ambiente do Canadá publicou o teste de capacidade de neutralização ácida, o qual consiste em um procedimento de lixiviação que é capaz de fornecer informações sobre a capacidade de tamponamento de um determinado material, sua composição em fase, bem como, a sua lixiviação e comportamento em diferentes condições ambientais (PEREIRA, et al., 2007).

Diversos trabalhos (JANUSA et al., 1998; PIETROBON et al., 2004; NUNES, 2004; SPENCE e SHI, 2005; BRITO 2007; GUIMARÃES, 2008; SOUSA, 2009; BANDEIRA, 2010; GOLLMANN et al., 2010; ROCHA, 2010; SOUSA 2010; DIAS, 2011; RAMOS, 2011) utilizaram a estabilização por solidificação para imobilizar resíduos perigosos sintéticos e industriais em uma matriz sólida, porém esses estudos não avaliaram o desempenho desses contaminantes em fase móvel e a lixiviação de contaminantes em faixas de pH diferentes.

Quantificar o impacto ambiental dos materiais E/S em cenários ambientais é crucial para a seleção do descarte adequado, alternativas de reutilização e para a certificação dos processos de imobilização dos contaminantes (JING, 2004).

De acordo com SCHAEFER (2007), o pH do material afeta a liberação de contaminantes, pois determina a solubilidade em diferentes materiais. Alguns metais possuem uma tendência maior de lixiviar em valores de pH extremos.

A capacidade de neutralização ácida dos produtos estabilizados e solidificados é sugerida como critério de desempenho para utilização controlada dos materiais E/S em aterro sanitário, pois, avalia a durabilidade das matrizes sólidas ao longo do tempo, em resistir a acidificação e a liberação dos metais pesados dessas matrizes para o meio ambiente em diferentes condições de pH.

Dando continuidade as pesquisas que foram desenvolvidas sobre estabilização por solidificação no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos da UFCG, o presente trabalho realizou o tratamento de um resíduo sólido sintético perigoso em matriz de cimento e o material estabilizado e solidificado foi avaliado em termos de integridade e durabilidade, imobilização dos contaminantes, como também, foi analisado em termos de capacidade de neutralização quando disposto no meio ambiente.

1.1 JUSTIFICATIVA

O crescente aumento da produção industrial tem alertado e incentivado o desenvolvimento de pesquisas que visam minimizar os efeitos nocivos dos resíduos sólidos perigosos ao meio ambiente. Para minimizar os riscos associados com a disposição inadequada de resíduos perigosos, o tratamento que tem encontrado extensiva aplicação é a estabilização por solidificação (E/S), processo que tem sido utilizado para resíduos contendo vários metais como Cádmio, Cromo, Cobre, Níquel, Mercúrio, Zinco e Chumbo. O material utilizado para a E/S, além de solidificar o resíduo perigoso por meios químicos, insolubiliza, imobiliza, encapsula, destrói ou interage com os componentes do resíduo utilizado. Os resultados dessas interações são sólidos não perigosos ou menos perigosos que o resíduo original (SOUSA, 2009).

Para avaliar resíduos solidificados e estabilizados, devem-se analisar critérios de utilização e disposição dos mesmos, sendo necessário identificar as propriedades mais importantes das matrizes solidificadas. Em processos baseados em cimento, devem-se relatar os mecanismos de lixiviação e as formas de disposição ou utilização tais como: disposição em aterro sanitário ou aterro industrial ou utilização controlada ou utilização de forma irrestrita (STEGEMANN e CÔTE, 1996).

Muitos trabalhos têm enfoque no impacto que os resíduos podem provocar ao meio ambiente principalmente, através da lixiviação de metais que possam prejudicar a qualidade do solo e da água (HARTLÉN, 1996; TOWNSEND et al., 2004; SANI et al., 2005; MARION et al., 2005).

A norma NBR 10005 - Lixiviação de Resíduos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), similar a Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) é aplicada em geral para qualquer tipo de resíduo, abordando um único cenário de disposição e não considera as características específicas do resíduo *in natura* e tratado (SILVA, 2001).

O diferencial proposto neste trabalho refere-se à avaliação dos materiais E/S através de dois testes de lixiviação, o teste Holandês que determina a capacidade de neutralização ácida, pela norma NEN 7371 (2004) e o padrão Brasileiro, a ABNT NBR 10005 – Lixiviação de Resíduos (2004).

A capacidade de neutralização ácida é um parâmetro muito importante para avaliação de resíduos estabilizados e solidificados. Um valor elevado de CNA assegura a fixação química de contaminantes nos materiais monolíticos, os quais serão resistentes às condições de lixiviação de ácidos.

A capacidade de neutralização ácida de 1 mol.kg^{-1} , é sugerida como critério para utilização de resíduos perigosos em aterros controlados, visto que, 1 kg de resíduo com uma CNA de 2 mol.kg^{-1} pode neutralizar 20.000 L de água subterrânea em pH 4,00, sem alcançar o pH abaixo de 9,00, em que a maioria dos metais tornam-se mais solúveis. (STEGMANN e CÔTE, 1990).

No contexto apresentado, pode-se afirmar que, no Brasil não existem trabalhos os quais utilizaram a (E/S) e avaliaram a capacidade de neutralização ácida das matrizes cimentícias. A importância de avaliar a capacidade de neutralização ácida deve-se ao fato de verificar o pH do resíduo sólido perigoso sob diversas condições de pH encontradas no meio ambiente, além disso, é uma base para comparação de testes de lixiviação internacional. A avaliação desse parâmetro tem sido realizada em alguns países como Estados Unidos, Canadá, Portugal, Japão, China e Inglaterra.

Dessa forma, o presente trabalho por meio da aplicação do processo de E/S, se propôs avaliar o comportamento e impacto ambiental de um resíduo sólido sintético contaminado por zinco e chumbo incorporado em matrizes cimentícias em termos de lixiviação, solubilização, capacidade de neutralização ácida, além de

ensaios de capacidade de absorção de água (CAA), resistência à compressão (RC) e umidificação e secagem (U/S).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o tratamento de um resíduo sólido perigoso Classe I e avaliar a capacidade de neutralização ácida dos materiais estabilizados e solidificados.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do pH 4,00 e 7,00 na concentração de metais pesados no processo de estabilização por solidificação em resíduos perigosos;
- Realizar a conversão do resíduo sólido perigoso classe I, em resíduo classe IIA ou IIB por meio de estabilização por solidificação;
- Realizar o balanço de massa dos materiais estabilizados por solidificação;
- Avaliar a eficiência de retenção do zinco e do chumbo no processo de estabilização por solidificação;
- Avaliar a disponibilidade relativa para lixiviação dos metais Zinco e Chumbo, nos materiais E/S.
- Estabelecer rotas de destinação para os materiais Estabilizados e solidificados.

CAPÍTULO 2

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS E MEIO AMBIENTE

Os resíduos sólidos industriais apresentam classificações distintas, tais como: não perigosos e perigosos. Os resíduos perigosos necessitam de gerenciamento específico com vistas a reduzir ou eliminar o risco inerente, ao ambiente e à saúde humana.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas define resíduos sólidos como: "resíduos, nos estados sólido e semi-sólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola de serviços e de varrição" (NBR 10004, ABNT 2004a). Incluem-se ainda como resíduos, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água ou exijam, para isso, soluções técnicas e economicamente viáveis, em face da melhor tecnologia disponível."

A ABNT NBR 10004 (2004a) classifica os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto – contagiosas para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados. Para a aplicação desta norma, é necessário consultar as Normas Complementares das quais fazem parte a lixiviação, solubilização e amostragem de resíduos. Estes são classificados em:

- Resíduos Classe I ou Perigosos – constituídos por aqueles que, isoladamente ou por mistura, em função de suas características de toxicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, radioatividade e

patogenicidade podem apresentar riscos à saúde ou efeitos adversos ao meio ambiente, se manuseados ou dispostos sem os devidos cuidados.

- Resíduos Classe II A ou Não Inertes e Não perigosos – são aqueles que não se enquadram em nenhuma das outras classes. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
- Resíduos Classe II B ou Não Perigosos e Inertes – são aqueles que não se solubilizam ou que não têm nenhum de seus componentes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, quando submetidos a um teste-padrão de solubilização conforme ABNT NBR 10006 – Solubilização de Resíduos (ABNT 2004b).

Os resíduos CLASSE IIA são considerados “não inertes” quando em sua constituição apresentam substâncias que solubilizam-se atingindo níveis acima do valor máximo admitido como seguro para o meio ambiente de acordo com a ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004a). Algumas substâncias consideradas para classificação do resíduo nesta classe encontram-se relacionadas na Tabela 1. Quando enquadradas como resíduo CLASSE IIA, essas substâncias não são consideradas perigosas, mas apresentam riscos ao meio ambiente como um todo quando em níveis elevados, alterando a potabilidade, por exemplo, das águas que podem vir a contaminar quando dispostos inadequadamente (ABNT, 2004 a; RIBEIRO, 2010).

Na Tabela 1 são apresentados os dados para comparação dos limites máximos permissíveis estabelecidos para lixiviação e solubilização de alguns metais pesados.

Tabela 1 – Limites máximos permissíveis para lixiviação e solubilização

Parâmetro	Lixiviação		Solubilidade	
	(mg/L)	(mg/kg)	(mg/L)	(mg/kg)
Arsênio¹	1,0	20,0	0,01	0,04
Cádmio¹	0,5	10,0	0,005	0,03
Chumbo¹	1,0	20,0	0,01	0,02
Cobre²	2,0	40,0	2,0	8,0
Cromo total¹	5,0	100,00	0,05	0,2
Mercúrio¹	0,1	2,0	0,001	0,004
Níquel²	0,02	0,4	0,02	0,08
Zinco²	5,0	100,0	5,0	20,0

¹ Parâmetros e limites máximos no extrato lixiviado e solubilizado conforme recomendação da ABNT NBR 10005/2004b e ABNT NBR 10006/2004c.

² Valores sugeridos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) – Portaria nº 195 de 2005 (CETESB, 2005; BRITO 2007).

Segundo Braga et al. (2005), resíduos perigosos são aqueles que podem ser nocivos, no presente e no futuro, à saúde dos seres humanos, de outros organismos e ao meio ambiente. Os resíduos perigosos produzidos, sobretudo pela indústria, são particularmente preocupantes, pois, quando incorretamente gerenciados, tornam-se uma grave ameaça ao meio ambiente.

A *U.S. Environment Protection Agency* (EPA), através da *Resource Conservation and Recovery Act* (RCRA, 1976), define resíduo perigoso como resíduo sólido ou combinação de resíduos sólidos, que por sua quantidade, concentração ou características físicas, químicas ou infecto-contagiosas pode contribuir ou causar mortalidade ou doenças, colocando em risco a vida humana ou o ambiente, quando tratado inadequadamente. Ainda para a classificação de um resíduo perigoso, há de se considerar os critérios de toxicidade. O teste de toxicidade segue o mesmo procedimento do teste de lixiviação definido pela – ABNT NBR 10005 (2004b). Segundo o RCRA, tóxico é qualquer substância que cause a morte ou sérios prejuízos aos seres humanos e animais.

Em países em estágio de desenvolvimento e que possuem áreas industrializadas, como no Brasil, o problema do gerenciamento dos resíduos sólidos industriais e consequente contaminação do ambiente acentua-se devido: i) à forma

ambientalmente desordenada em que se processou e ainda se processa a expansão urbano-industrial; ii) ao avanço das áreas urbanas, em detrimento dos habitats naturais, avançando em áreas de vulnerabilidade ambiental; iii) à ocupação do solo e transformação dos espaços; iv) à prática de lançamento ou disposição dos resíduos industriais no ambiente, de forma inadequada (BONACIN, 2006).

Infelizmente as mudanças ainda são lentas na diminuição do potencial poluidor do parque industrial brasileiro, principalmente no tocante às indústrias mais antigas, que continuam contribuindo com a maior parcela da carga poluidora gerada.

A gestão de resíduos envolve caracterização, separação e destinação segura, sendo incentivadas, muitas vezes exigidas, práticas que visem a eliminá-los, reduzi-los ou reaproveitá-los, de modo a buscar a diminuição de seu impacto sobre o meio ambiente (RIBEIRO, 2010).

2.2 METAIS PESADOS

O termo metal pesado tem sido frequentemente utilizado como o nome de um grupo que inclui os metais e os metalóides que estariam relacionados com toxicidade e ecotoxicidade. DUFFUS (2002) revisa em seu trabalho um grande número de definições para o termo metal pesado, levando em consideração características químicas importantes, como densidade, massa atômica, número atômico, propriedades químicas, bem como definições que levam em consideração a toxicidade dos elementos.

Os metais pesados são geralmente considerados aqueles cuja massa específica é superior a 5 g.cm^{-3} . Exemplos característicos de metais pesados são o cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), zinco (Zn), cobre (Cu) e níquel (Ni) (CHALERMYANONT et al., 2009). Os metais pesados são considerados perigosos porque são bioacumulativos, ou seja, apresentam a característica de se acumularem gradativamente nos ecossistemas através das cadeias alimentares.

Geralmente os metais pesados, são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organometálicos, na forma de colóides, suspensões e como precipitados. Quando o lançamento destes metais por processos industriais for superior aos níveis determinados pelos órgãos competentes, seus efeitos iniciam processos de

degradação dos recursos naturais, causando, como consequência, prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana (HAYASHI, 2001).

No que se refere aos resíduos contendo metais pesados, a natureza não degradável dos metais faz com que os tratamentos para esses resíduos sejam limitados, baseando-se geralmente em métodos de separação e concentração do metal, para o seu reaproveitamento ou para a sua disposição segura em áreas adequadas (CATHERINE et al., 2001).

O comportamento dos metais pesados no meio ambiente pode ser diversificado e seu impacto irá depender das características físicas e químicas do resíduo bem como da forma que o mesmo foi disposto (ALLOWAY e AYRES, 1993).

Em 2005, foi publicada a lista das “Substâncias mais Perigosas” pela CERCLA (*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act*) pela EPA (*Environmental Protection Agency*) e da ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*), nessas publicações as substâncias perigosas foram classificadas de acordo com sua toxicidade, risco potencial à saúde e exposição aos organismos vivos. Dentre os metais, encontra-se o arsênio como o mais perigoso, seguida do chumbo e o mercúrio ocupando o terceiro lugar (ATSDR, 2006). A seguir, será apresentada uma breve descrição sobre os metais que foram foco deste trabalho.

2.2.1 CHUMBO

O chumbo é um metal não essencial ao organismo e pode ser acumulado primeiramente em tecidos moles, e posteriormente nos ossos. Na sua interação com organismos, o chumbo apresenta características toxicológicas comuns a outros metais e também alguns efeitos específicos (BOSSO e ENZWEILER, 2008). A exposição de chumbo pode levar a vários efeitos biológicos, dependendo dos níveis de exposição. A exposição ambiental do chumbo em elevados níveis pode resultar efeitos adversos em diferentes sistemas do organismo humano, incluindo alterações nos sistema neurológico, hematológico, metabólico e cardiovascular, articulações e no sistema reprodutivo (GOLMANN et al., 2010). Juntamente com o mercúrio, o cádmio e o chumbo apresentam os maiores riscos ambientais em virtude de sua intensa utilização, toxicidade e ampla distribuição (BAIRD, 2002).

O chumbo tem diferentes aplicações na indústria, como na fabricação de baterias, produtos metálicos e dispositivos para evitar irradiação com raios X. Devido a sua elevada toxicidade, a quantidade de chumbo usada em gasolina, tintas, cerâmicas, entre outros, tem sido reduzida drasticamente nos últimos anos. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos e sistemas no organismo humano, e o mais sensível é o sistema nervoso, especialmente de crianças. Chumbo e seus compostos são considerados carcinogênicos (KORN et al., 2006; MALTEZ,2007).

2.2.2 ZINCO

O zinco é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e tem um papel duplo no meio ambiente, participando como micronutriente ou como tóxico dependendo de suas concentrações (BRAGA, 2002). Seus compostos são utilizados na indústria para obtenção de tintas, em ligas de latão e bronze, etc. O zinco é liberado para o ambiente por processos naturais e antropogênicos como a queima de combustível fóssil e mineração, é um elemento essencial e pequenas quantidades devem ser ingeridas diariamente. Contudo, a ingestão de grandes quantidades de zinco pode causar distúrbios estomacais, anemias e pode alterar níveis de colesterol. Os efeitos nocivos são observados quando ingeridas quantidades de 10 a 15 vezes maiores que o necessário para manter boa saúde (LEMOS et al., 2003; MALTEZ,2007).

A EPA não classifica o zinco e seus compostos como sendo carcinogênicos para humanos (ASTRD, 2006). A EPA estabeleceu que para água potável não deve conter uma quantidade superior a 5 ppm de zinco,devido à possibilidade de alteração no sabor.

Dados da CESTEB (2005), determinam que os valores de intervenção adotados para o Estado de São Paulo em áreas industriais é de 2000 mg.kg⁻¹ de zinco para os solos e 5000 µg.dm⁻³ para águas subterrâneas.

2.3 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS

De acordo com a EPA (2000); SPENCE e SHI (2005) o processo de E/S vem sendo empregado há aproximadamente 50 anos como uma alternativa de

tratamento para resíduos industriais. A tecnologia de Estabilização por Solidificação de resíduos tem sido utilizada na prática em larga escala nos EUA, para tratamento de resíduos contendo componentes orgânicos halogenados (voláteis e semi-voláteis), PCBs e metais. No relatório editado pela agência norte-americana de proteção ao meio ambiente, a U.S. EPA (EPA, 2001) observa-se que dos 166 projetos financiados pelo governo norte americano para descontaminar áreas poluídas por metais, 155 (93,4%) utilizam o processo de E/S, e o restante utiliza tecnologias como incineração, biorremediação, separação física e vitrificação (SILVA, 2007).

Segundo a *Federal Remediation Technologies Roundtable* (FRTR, 2006), o processo de E/S destaca como principal vantagem a transformação de um resíduo em um novo material com elevada resistência, o que possibilita seu emprego em obras de engenharia como base e sub-base de pavimentos rodoviários.

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

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

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

Na estabilização por solidificação o resíduo permanece fixo na matriz formada. A quantidade a ser adicionada do resíduo ao fixador deverá ser previamente analisada em laboratório. Os contaminantes não necessariamente interagem quimicamente com os reagentes, mas são mecanicamente firmes à matriz solidificada (microencapsulamento) (CONNER e HOEFFNER, 1998; FITCH e CHEESEMAN, 2003; PINTO, 2005).

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 E/S aprisiona ou retém os contaminantes por meio de mecanismos físicos, sem ocorrerem necessariamente reações químicas, mas aprisionamento físico (SPENCE e SHI, 2005; BRITO 2007). Neste caso, a retenção do contaminante é limitada: i) pela diminuição da área de superfície exposta ao meio ambiente e/ou ii) pelo isolamento dos contaminantes da influência do meio externo por partículas presentes no resíduo (MALONE et al., 1980).

A necessidade de continuar a desenvolver melhores técnicas para gestão de resíduos e economicamente viáveis tem maximizado a importância potencial e a utilização do processo de E/S pelo mundo, em um processo definido como melhor tecnologia disponível demonstrada (BDAT) (MALVIYA et al., 2006). No Brasil, o levantamento de dados referentes ao uso do processo de estabilização por solidificação é uma tarefa bastante difícil (SILVA, 2007).

SOUSA (2009) utilizou a E/S para tratar um resíduo perigoso, imobilizando o chumbo de um efluente sintético e verificou que a eficiência de retenção do metal após a E/S foi bastante significativa, alcançando valores acima de 98%.

BRITO e SOARES (2009) avaliaram a integridade e a retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação e concluíram que do ponto de vista técnico e econômico, a E/S possui grande vantagem em relação a outros processos.

BRITO (2007) avaliou a integridade e a retenção de metais pesados (cádmio, chumbo e cobre), utilizando como aglomerante CPC, bentonita sódica e hidróxidos. PINTO (2005) utilizou a E/S como tratamento para lodo de curtume, ROCHA (2010) avaliou o processo de E/S para um resíduo sólido sintético contaminado por Chumbo, CHEN et al. (2009), SHAWABKEH (2005) e ZHANG et al. (2008), realizaram a E/S em resíduos perigosos contendo os metais pesados chumbo, cádmio e zinco. Em todos os trabalhos citados, os autores conseguiram reduzir a concentração em níveis significativos dos metais perigosos através da imobilização dos contaminantes, constatando-se que o processo de E/S pode ser usado para minimizar a taxa de migração de contaminantes para o meio ambiente e

reduzir grandemente, se não eliminar, os níveis de poluição tóxica causada pelos resíduos perigosos.

2.4 CIMENTO PORTLAND NO PROCESSO DE E/S

Os processos de E/S baseados em cimento têm demonstrado grande versatilidade. É possível formar matrizes resíduo/cimento que apresentem boa resistência e durabilidade e que imobilizem os contaminantes efetivamente (EPA, 1993).

Dentre os principais agentes aglomerantes inorgânicos utilizados na E/S, destaca-se o Cimento *Portland*, o qual existe diversas categorias, tipo I, II, III, IV, V e cimento de argamassa. O cimento *Portland* (CP) é considerado como o ligante mais comum, utilizado neste processo devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade (DIET et al., 1998; CHEILAS et al., 2007).

Vários tipos de cimento têm sido utilizados para diversas finalidades, mas somente aqueles classificados como cimento *Portland*, tem tido um uso relevante no processo de E/S.

Algumas vantagens do processo de E/S utilizando o cimento *Portland* podem ser listadas como exemplificação, e incluem:

- Disponibilidade de encontrar facilmente o cimento;
- Baixo custo dos materiais e dos equipamentos de mistura;
- Uso de minerais naturais como matéria prima para a matriz;
- Habilidade em formar barreira física forte sob condições adversas;
- Baixa variabilidade na composição;
- Reações de fixação e endurecimento bem conhecidas e alguns dados disponíveis sobre a imobilização de metais.

Algumas desvantagens:

- A eficiência do processo é sensível à presença de algumas substâncias em concentrações altas;
- Os resíduos processados apresentam porosidade que pode permitir a lixiviação dos contaminantes em casos de uma fixação ineficiente;

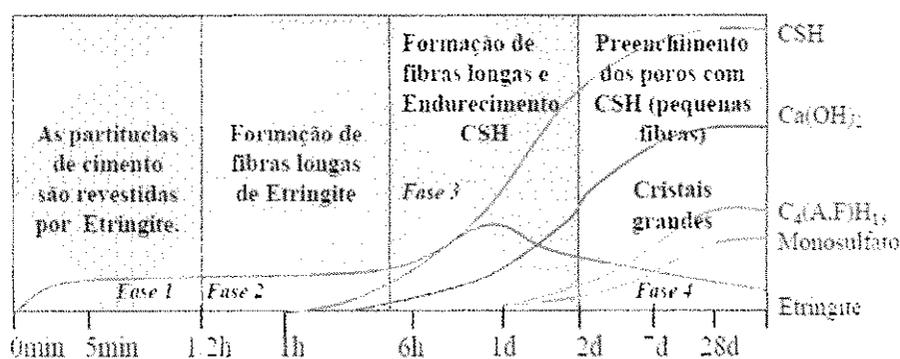
- O volume do resíduo aumenta devido à adição do agente ligante (CONNER, 1990).

2.5 MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

Resíduos de metais pesados normalmente necessitam de estabilização por solidificação antes da disposição em aterro para diminuir a carga de lixiviação. O cimento é o ligante mais adaptável atualmente disponível para a imobilização de metais pesados, uma vez que as taxas de fixação dos metais pesados pelo cimento são de um modo geral, bastante elevada. De acordo com LAMPRIS (2009), a hidratação dos sistemas ligantes à base de cimento, produz produtos de hidratação alcalinos os quais controlam a capacidade de neutralização ácida do material solidificado e, portanto, a solubilidade dos contaminantes metálicos.

Na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. O processo global de hidratação do cimento inclui uma combinação de processos, fenômenos interfaciais e reações de estado sólido. É extremamente complexo, especialmente na presença de metais pesados (CHEN, et al., 2009). Compreender o tipo e a composição da hidratação em produtos de sistemas à base de cimento que contêm íons metálicos é fundamental, uma vez que as variações que ocorrem na microestrutura das matrizes remetem alterações físicas, mecânicas e nas propriedades químicas dos materiais solidificados (GIAMPAOLO et al., 2002). A Figura 1 mostra as reações de hidratação do cimento quando grãos de cimento são homogeneizados com água.

Figura 1 – Hidratação do cimento *Portland* em relação ao tempo

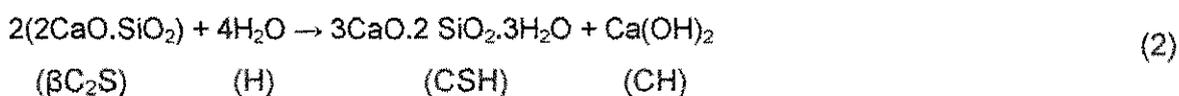
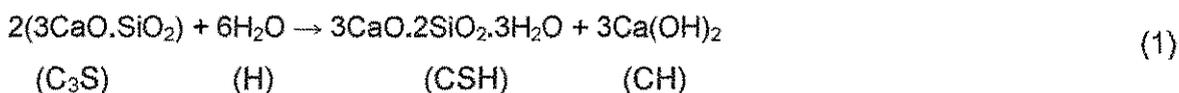


Fonte: (GOUGAR et al., 1996; Quina, 2005).

Na Figura 1, verifica-se que ao misturar-se o cimento com a água ocorrem várias reações de hidratação. O silicato de cálcio que foi dissolvido em água reage entre 0 e 5 minutos, com parte do aluminato tricálcio do grão de cimento, formando partículas de etringita na superfície do CPC. A etringita é denominada de silicato de cálcio hidratado, que é formado pela hidratação do cimento. Apesar da hidratação do C_3S e do C_2S terem início na fase 2, só na fase 3 ocorre uma aceleração deste processo. Na fase 4, entre 2 e 28 dias há formação de cristais grandes de etringita.

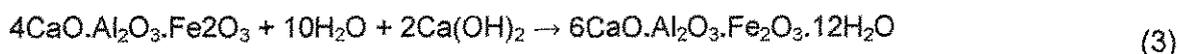
A E/S tem início quando a água é adicionada e o aluminato tricálcico (C_3A) hidrata-se provocando o endurecimento da mistura (BRITO 2007).

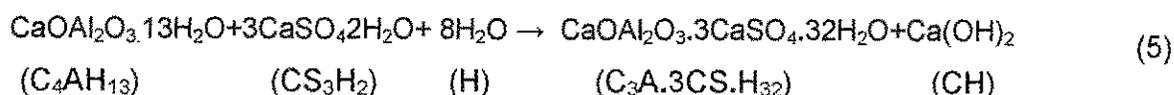
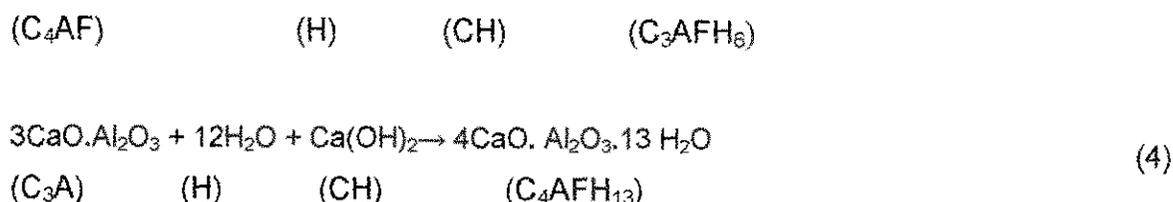
As quatro fases principais do clínquer são denominadas: alita (Silicato tricálcico - C_3S , 50 a 70%); belita (Silicato dicálcico - βC_2S , 15 a 30%); aluminato tricálcico (C_3A , 5 a 10%) e ferro aluminato tetracálcico (C_4AF , 5 a 15%); onde: C = CaO; S = SiO_2 ; H = H_2O ; F = Fe_2O_3 e A = Al_2O_3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



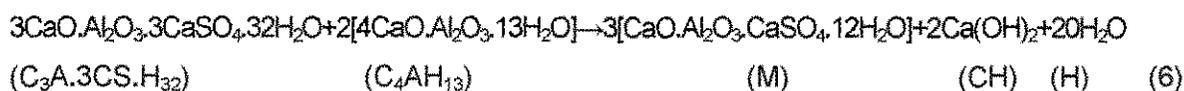
Na Expressão (1), o silicato tricálcico (C_3S) após hidratação, forma silicato de cálcio hidratado (CSH) mais hidróxido de cálcio (CH, *Portlandita*). Da mesma forma, na Expressão (2), o silicato de dicálcico (βC_2S) após hidratação forma também silicato de cálcio hidratado (CSH) mais hidróxido de cálcio (CH, *Portlandita*) (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

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





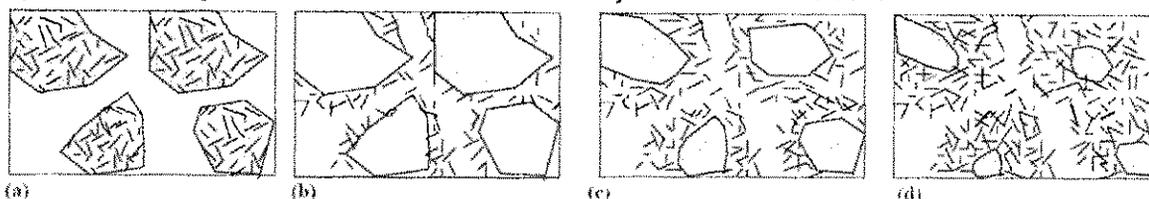
Os aluminatos inicialmente formam produtos hidratados, poucos estáveis, os quais são convertidos rapidamente para C_3AH_6 também conhecido, como *hidrogarnet*. Na presença da *Portlandita* o C_4AH_{13} é produzido (Expressão 4), ou seja, o aluminato tricálcico ao reagir com a *Portlandita* produz o C_4AH_{13} . Na Expressão 5, o C_4AH_{13} reage com o gesso para formar o sulfoaluminato de cálcio, conhecido como *etringita* ($C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$). A formação da *etringita* ocorre até o consumo total do gesso. Em seguida, um excesso de portlandita (C_4AH_{13}) reage com a *etringita* ($C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$) para formar o monossulfatoaluminato de cálcio ou monossulfatos (M), de acordo com a expressão 6: (KIHARA e CENTURIONE, 2000).



Além da composição da fase e da estrutura, as taxas de reação das fases de hidratação do cimento são variáveis e dependentes da temperatura, forma das partículas e tamanho, e a presença de agentes aceleradores ou de retardamento (HILLS et al., 1994.; HILLS et al., 1997). O principal produto de hidratação, C-S-H, tem uma composição variável e a sua morfologia é dependente da razão Ca/Si, das condições de fixação e da razão água/material sólido. O processo de cimentação fixa a água livre, aumenta o pH e altera outras propriedades químicas da mistura, reduz a área superficial e aumenta a resistência. Todos estes mecanismos contribuem para melhorar as qualidades do resíduo tratado (EPA, 1993).

De acordo com (BRITO, 2007) na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. A Figura 2 mostra a formação das estruturas das fases de hidratação do cimento:

Figura 2 – Formação das estruturas das fases hidratação do cimento *Portland*



Fonte: (OTHMER, 1997)

(a) – Dispersão dos sólidos granulados na água. (b) – Após alguns minutos, os produtos de hidratação ($<0,1\mu\text{m}$) deixam a superfície e aumentam o tamanho. (c) – Após algumas horas, os produtos de hidratação juntam-se, e a massa coesiva de cimento hidratado torna-se contínua; (d) – Após alguns dias, desenvolve-se mais gel de cimento (endurecimento).

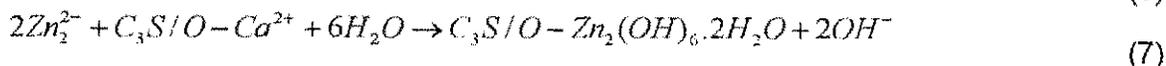
No processo de E/S os mecanismos de imobilização de metais ocorrem de dois modos distintos:

- Físicos: processos associados à microporosidade do gel de silicatos de cálcio hidratados (CSH), os quais possuem capacidade de adsorver os íons e partículas na superfície. Outros produtos de hidratação tais como hidroaluminatos e hidrosulfoaluminatos (etringita) também podem desempenhar um papel importante.
- Químicos: formação e precipitação de compostos de baixa solubilidade (principalmente hidróxidos de metais). Os metais com comportamento anfótero têm possibilidade de ocorrer na forma aniônica, como exemplos os ânions de zinco e cromo (VI), (QUINA, 2005).

Na literatura, os metais pesados são amplamente considerados como sendo inibidores da C_3S ou hidratação do cimento com base na observação do ambiente, desenvolvimento da força, precipitação da portlandita, ou calor de evolução durante o processo. Nota-se que a hidratação do cimento não resulta necessariamente em todos os fenômenos acima mencionados (CHEN et al., 2009). Todavia é relatado que alguns metais pesados, tais como Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} aceleram a hidratação da C_3S , pelo consumo de C_3S (CHEN et al., 2003 ; 2007). O efeito de aceleração destes metais pode ser atribuído ao ataque de H^+ resultante da hidrólise dos íons de metal pesado, e da formação de hidróxidos duplos $[\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{-M}(\text{OH})_z \cdot y \cdot \text{H}_2\text{O}]$, que consomem os íons cálcio e facilita a decomposição do C_3S .

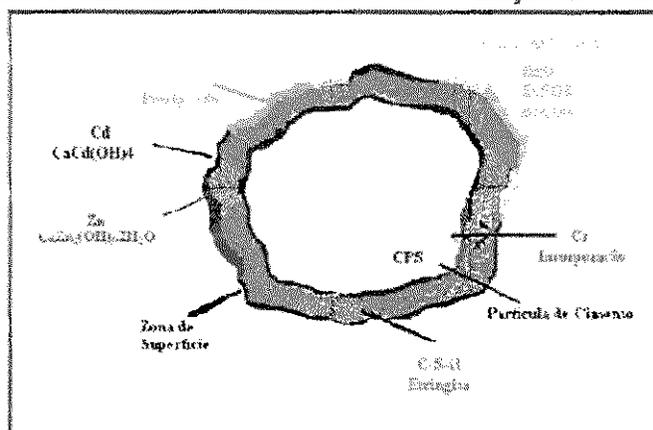
A hidratação do cimento pode ser modificada por metais pesados devido ao revestimento em torno dos grãos de cimento (TASHIRO e OBA, 1979). Tal fato foi comprovado no estudo de Chen et al. (2009), o autor concluiu que Zn^{2+} retarda o

início da hidratação do C_3S , devido ao fato de ocorrer a precipitação do zincato de cálcio ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$), demonstrado nas expressões (6) e (7). O zincato de cálcio reveste os grãos de C_3S impedindo o transporte de material que é necessário para a continuação da hidratação C_3S .



CONNER (1990) e WILES (1987) realizaram estudos para tratar resíduos sólidos perigosos com pozolanas, cinzas volantes e cimento, mostrando como ocorre a conversão e o aprisionamento dos contaminantes na matriz. A Figura 3 mostra o aprisionamento de metais no processo de E/S através da hidratação do cimento.

Figura 3 – Retenção dos contaminantes na E/S através da hidratação do cimento



Fonte: (CONNER, 1990)

Na Figura 3, o chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) são precipitados na zona de superfície do composto hidratado, enquanto o cromo (Cr^{3+}) pode ser incorporado no interior do composto, especialmente no interior do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que apresenta a fórmula molecular $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ (CONNER, 1990;BRITO,2007).

No processo de E/S a base de cimento os metais pesados podem ser precipitado como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e silicatos. A precipitação de hidróxidos ocorre quando o pH da solução de íons metálicos é elevado, ocorrendo um nível ótimo para um metal específico. O pH ideal é diferente para cada metal e para diferentes estados de valência de um metal (CHEN et al., 2009).

2.6 DETERMINAÇÕES TITRIMÉTRICAS

A titrimetria é uma das técnicas analíticas mais antigas que se conhece e, ainda hoje é bastante aplicada para análise quantitativa. Segundo SEMANN (2007), a titrimetria vem sendo empregada há mais de 200 anos na realização de análises quantitativas, sendo considerado um método primário muito empregado inclusive na validação de outros métodos. Tal processo consiste na adição de quantidades discretas de um dos reagentes no meio reacional, com objetivo de quantificar o analito por meio de reações quantitativas entre este e os componentes do meio.

Entre os requisitos desejáveis (porém, não obrigatórios) os métodos de análise titrimétrica figuram: reações rápidas e quantitativas (constantes de equilíbrio altas no sentido do produto), seletividade frente a interferentes que possam aparecer na amostra e disponibilidade de algum meio de indicação de que a reação de interesse se completou. As titulações mais comuns são as que exploram reações ácido-base, oxidação-redução, complexação e precipitação (HARRIS, 2005).

A titulação potenciométrica é o método universal para quantificação de ácidos ou bases em soluções aquosas e permite, em casos favoráveis, a quantificação da concentração total de um ou mais ácidos ou bases presentes no analito, bem como a determinação das constantes de dissociação das espécies envolvidas. A precisão das constantes é mais satisfatória quando os valores da constante de equilíbrio (pK_a) estão dentro do intervalo do potencial hidrogeniônico (pH) explorado experimentalmente durante a titulação e, no caso de sistemas polipróticos, quando a diferença entre constantes sucessivas é superior a duas ordens de grandeza (SANTOS, 2010).

O uso da titrimetria potenciométrica no presente trabalho foi mais apropriado, uma vez que foi aplicado o teste de capacidade de neutralização ácida (CNA) em um resíduo sólido sintético (RSS) contendo metais pesados (zinco e chumbo), sendo de grande importância verificar a interação iônica, visto que, em solução aquosa, ocorre sempre uma competição pelo(s) ligante(s) entre íons metálicos e prótons, o que permite que a formação de uma espécie complexa qualquer seja acompanhada usando-se um eletrodo que possibilite determinar a

concentração exata de íons hidrogênio presentes no meio, após cada incremento de titulante.

O principal objetivo das titulações potenciométricas é inferir quem são as reações dominantes responsáveis pela neutralização dos ácidos e lixiviação de metais pesados em diferentes valores de pH (SUYAMA, et al, 2001; CAPPYNS, 2004).

2.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS

Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação quantitativa de mais de 70 elementos. Esses métodos podem determinar quantidades de partes por milhão a partes por bilhão e, em alguns casos, concentrações ainda menores. Além disso, são rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade (SKOOG et al., 2006).

Os métodos mais utilizados na determinação de espécies metálicas em amostras analíticas são: Espectrometria de Absorção Atômica (ASS), Espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (SKOOG et al., 2002).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) atualmente é uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço nas mais diversas amostras. Apresenta alta seletividade e poucas interferências, uma vez que as transições eletrônicas ocorrem em comprimentos de onda específicos de cada elemento (BORGES et al., 2005, COSTA, 2010).

2.8 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA (CNA)

A CNA é uma medida da resistência de um material a variações de pH, provocadas por fatores externos, tais como a acidificação, absorção de CO₂ e oxidação (SLOOT, 1997). A CNA traduz a capacidade de um determinado sólido em neutralizar substâncias ácidas, adicionadas ou geradas no sistema. Depende da presença de várias espécies alcalinas, podendo exprimir-se como um somatório das

espécies aniônicas, ou como a diferença entre o somatório dos cátions das bases fortes dissolvidas e o somatório dos ânions básicos de ácidos fortes (FREIRE, 2008).

A CNA pode ser utilizada para avaliar o desempenho referente à contaminação e imobilização de resíduos contendo metais pesados em um ambiente ácido, uma vez que a precipitação/dissolução dos metais é diretamente afetada neste aspecto (QUINA et al., 2009; CHEN et al., 2009).

De acordo com a norma Holandesa EA NEN 7371 (2004), podem obter-se valores de CNA para pH 7,00 e para pH 4,00. A escolha de um ponto final para a determinação do CNA deve ser feita em função da aplicação do resíduo. Segundo LOPES (2002), em aplicações ambientais naturais (como aplicação em solos) têm importância valores de pH entre 3,00 e 9,00 em aplicações de construção civil têm interesse valores de pH alcalinos. A CNA pode ser determinada mediante a titulação com uma solução ácida a um pH fixo, podendo efetuar-se determinações de CNA através da construção de curvas de titulação (variação do pH *versus* a quantidade química de ácido adicionado).

A Norma EA NEN 7371 constitui o método adaptado pela EA *Environmental Agency United Kingdom* baseado na norma holandesa do *Netherlands Normalisation Institute* NEN 7341 (1995) como metodologia, por ser um método de avaliação de disponibilidade, permite avaliar a disponibilidade máxima para a lixiviação de materiais e resíduos granulares em condições ambientais adversas. Os resultados desta determinação são interpretados como a emissão acumulativa (mg.kg^{-1}) que pode ocorrer na prática durante um longo, ou muito longo, período de tempo sob condições extremas, após a desintegração do material, oxidação completa e perda da capacidade de neutralização ácida (FREIRE, 2008).

Sendo o pH do líquido em contato com o resíduo, o fator mais importante no controle da solubilidade dos diversos metais, a capacidade tampão do resíduo desempenha um papel fundamental na manutenção do pH num determinado valor.

Os equivalentes mais ácidos, neutralizam o material que é mais eficaz para a redução da mobilidade dos metais, como a maioria das espécies metálicas tornam-se mais solúveis como a diminuição do pH. Os valores de pH de lixiviação mínima para a maioria dos metais variam entre 8,00 e 10,00 (BUJ, et al., 2010). Para alguns metais com caráter anfótero a solubilidade aumenta em condições extremamente alcalinas bem como em condições ácidas.

A capacidade de neutralização ácida uma substância é um fator importante para entender os fenômenos de lixiviação naturais, na medida em que controla o pH do meio, garantindo a bioestabilização de aterros e a digestão anaeróbia (LOPES, 2002; LO e LIÃO, 2007).

Em termos quantitativos, a CNA de um resíduo é uma medida dos miliequivalentes (ou milimoles) de ácido que são requeridos para reduzir o pH de 1 grama de resíduo até um determinado valor (QUINA, 2005). A CNA permite avaliar a sensibilidade de um resíduo ao pH imposto num determinado ambiente, permitindo definir campos de aplicação e de prevenção de outros que apresentem maiores riscos de mobilização das espécies contaminantes. A CNA de um resíduo é influenciada pela constituição dos materiais, nomeadamente, a presença de óxidos e carbonatos e pelo tempo.

No campo da lixiviação a CNA pode ser determinada mediante a técnica de titrimetria volumétrica, titulando-se o sólido com uma solução ácida de concentração conhecida, até a obtenção de um determinado valor de pH (denominado ponto final). CHANDLER et al (1997) definem a CNA, como a quantidade de mols de ácido nítrico (HNO_3) necessários para reduzir o pH, de 1 g de sólido para um valor de 4,30.

O protocolo *Wastewater Technology Centre* (WTC, 1991), recomenda limite para a CNA para quatro cenários listados. Os valores foram considerados como 1 eq . kg^{-1} de matriz para um pH final de 9,00 para disposição em aterros segregados e 3 eq . kg^{-1} para um pH 9,00 para aterro sanitário. Quanto maior o valor para este último acentua-se a condição de que o material pode ser exposto a uma maior quantidade de ácido orgânico devido para a biodegradação de resíduos sólidos urbanos. No entanto, devem ser esclarecidos que estas são sugestões e, portanto, não aplicáveis a todos os cenários.

FREIRE (2008) determinou a capacidade de neutralização ácida em cinzas de incineração provenientes de RSU, utilizando a metodologia holandesa EA NEN 7371(2004). QUINA, (2005) também realizou o teste de CNA em cinzas de RSU incinerados, em todas as amostras foi verificada uma capacidade tampão considerável demonstrando que se os RSU dos referidos trabalhos forem dispostos diretamente em contato com as águas de das chuvas ácidas, haverá uma resistência significativa para diminuição do seu pH.

JUNG e OSACO (2009) realizaram o teste de CNA em cinzas de fusão de um forno (MFA), as quais continham elevados teores de metais como prata (Ag)

índio (In), paládio (Pd), chumbo (Pb), zinco (Zn), bismuto (Bi), gálio (Ga), germânio (Ge), antimônio (Sb), estanho (Sn), cobre (Cu) e telúrio (Te), neste trabalho Pb e Zn se comportaram como anfotéros e claramente apresentaram maior solubilidade em intervalos de pH alto e baixo. Em torno de pH 10,00, Pb e Zn apresentam solubilidade mínima. A lixiviação de elementos de metal de base Cu, Pb, Zn e foi minimizado com pH entre 8,00 e 10,00.

A imobilização de metais através do processo de E/S incluindo também o teste de CNA, foi estudada por inúmeros pesquisadores, destacando-se:

JING et al. (2004) realizou testes de lixiviação para investigar mecanismos de imobilização do Pb e comparou diferentes protocolos de lixiviação. O sistema estudado foi um solo contaminado com Pb, com cimento e outras misturas (cinzas de carvão e cal). Os resultados de 8 protocolos de lixiviação mostraram que o principal fator para controlar a concentração do Pb no lixiviado é o pH final, sendo que durante o processo de imobilização do contaminante: Se $\text{pH} > 12,00$, o Pb pode formar complexos solúveis; Se $6,00 < \text{pH} < 12,00$ ocorre adsorção e precipitação; Se $\text{pH} < 6,00$, a CNA da matriz E/S é reduzida e o Pb pode lixiviar.

SANCHEZ et al. (2000), utilizou o processo de estabilização por solidificação, onde a matriz para teste era constituída por um solo contaminado com Pb e o aglomerante utilizado foi o cimento *Portland*, nesse estudo os parâmetros fundamentais no processo de lixiviação dos contaminantes foram avaliados como CNA, solubilidade dos constituintes em função do pH, propriedades da água dos poros e as taxas de liberação do metal. O autor constatou que a liberação do Pb é devido ao fenômeno de solubilização na interface sólido-líquido, controlado pelos hidróxidos.

THEVENIN e PERA, (1999) descreveram um estudo das interações entre o nitrato de chumbo, representante dos compostos solúveis de chumbo e sete tipos de cimento baseado na composição do cimento *Portland* comum (CPC). Os cimentos contaminados pelo nitrato de chumbo foram submetidos à lixiviação e foi verificado que existe uma forte complexação do Pb com a matriz de cimento, e a imobilização pode ocorrer pela combinação dos seguintes mecanismos:

- Adição: $\text{CSH} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb-CSH}$
- Substituição: $\text{CSH} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb-CSH} + \text{Ca}$
- Precipitação: $\text{Pb} + \text{OH} + \text{Ca} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Sais}$

AUER et al. (1995), estudou as reações de hidratação no processo de E/S de incineração de RSU com cimento reativo (com $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=2$) e verificou que a formação de etringita e sal de Friedel permitem fixar quimicamente cátions e ânions tóxicos. Foi observado que a etringita pode incorporar na sua estrutura metais como Pb e Zn, não tendo sido encontrados íons cloreto.

LO et al. (2000) realizou no seu trabalho o processo E/S para tratamento de uma lama contendo Zn, com CPC do tipo I e cinza de carvão, o autor verificou que o Zn pode ser precipitado na forma de hidróxido ou reagir com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e precipitar na forma de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O ZnO pode também ser aprisionado fisicamente na matriz.

STEGEMANN et al. (2001) avaliou as interações entre cimento e resíduos contaminados com zinco em materiais estabilizados e solidificados concluindo que o Zn tem um forte efeito retardante no processo de prensa e afeta negativamente a resistência à compressão do produto final.

DEJA (2002), realizou teste de lixiviação para avaliar o nível de imobilização de metais pesados (Cr^{6+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) utilizando a E/S com escória de alto forno (ativadas com Na_2CO_3), 1% - 2% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 e Na_2CrO , foi verificado que a lixiviação diminui com o aumento do tempo de hidratação. As escórias alcalinas ativadas foram eficazes na imobilização dos metais.

BOBROWSKI et al. (1997) estudou a imobilização de sais de Cd^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} utilizando CPC e escórias, constando que a lixiviação destes metais diminuiu com o aumento do tempo de cura das matrizes cimentícias.

CAPÍTULO 3

3.0 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 INFRAESTRUTURA

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

A pesquisa foi realizada seguindo 4 etapas principais, conforme apresentadas a seguir:

- Na primeira etapa, foi realizado o planejamento experimental. Utilizou-se o planejamento fatorial 2^2 com duas repetições, em que os fatores adotados foram percentuais de resíduos sólidos sintéticos (20% e 40%) e tempo de cura para as matrizes cimentícias de 14 dias e 28 dias;
- A segunda etapa consistiu na preparação e classificação do resíduo sólido sintético e do aglomerante (Cimento *Portland*);
- Na terceira etapa foram preparados os corpos de prova e realizados os ensaios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, eficiência de retenção dos contaminantes, balanço de massa dos contaminantes;
- Na quarta etapa avaliou-se a capacidade de neutralização ácida e disponibilidade relativa para lixiviação no material E/S, procedendo-se com a análise estatística dos dados.

3.2 MATERIAL

3.2.1 REAGENTES

- Nitrato de chumbo II P.A. (99,0% - Cinética) – CAS nº 10099-74-8;
- Nitrato de Zinco hexahidratado (99,0% Cinética) - CAS nº 10196-18-6;
- Carbonato de sódio (Cinética) - CAS nº 497-19-8;
- Ácido Nítrico P.A (65% - Chemycalis)- CAS nº 7697-37-2;
- Ácido acético glacial (99, 7% - Vetec) – CAS nº 64-19-7;
- Ácido sulfúrico P.A (98,0% - Chemycalis) – CAS nº 7664-93-9;
- Ácido clorídrico P.A (37,0% - Vetec) – CAS nº 7647-01-0.

3.2.2 EQUIPAMENTOS

- pHmetro digital modelo MPA-210
- Condutivímetro modelo mCA 150
- Placa aquecedora
- Agitador magnético
- Balança analítica digital
- Aparelhos para filtração
- Bureta digital Titrette ®
- Estufa
- Mufla
- Agitador rotatório de frascos
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica - Shimadzu Modelo AA - 6800.
- Aparelho rotatório para lixiviação – G.S
- Vidrarias

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento fatorial é aplicado para investigar as influências de todas as variáveis experimentais e os efeitos de interação entre elas sobre a resposta

analítica (NETO et al., 1996). O planejamento experimental adotado foi o fatorial 2^k com duas repetições, objetivando analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento, com duas réplicas.

Nesse planejamento foram estudados dois fatores A e B, A com níveis a e B com níveis b, utilizando 2 réplicas com a.b combinações, onde estes níveis foram quantitativos. Os fatores adotados foram percentagem de resíduo sólido sintético (20% e 40%) e o tempo de cura da matriz sólida (14 dias e 28 dias), com seus respectivos níveis baixo (-1) e alto (+1). Desta maneira, foi possível construir a matriz de sinais para todas as interações e, assim, elaborar a matriz de coeficientes de contraste. Os sinais para os efeitos fatoriais e os níveis dos fatores estão apresentados na Tabela 2 e na Tabela 3, respectivamente.

Tabela 2 – Sinais algébricos para cálculos dos efeitos

Combinação dos tratamentos	Efeito Fatorial				
	I	A	B	AB	Y
(1)	+	-	-	+	Y_1
a	+	+	-	-	Y_2
b	+	-	+	-	Y_3
ab	+	+	+	+	Y_4

I: Matriz Identidade
 A: Fator A (percentagem de RSS)
 B: Fator B (tempo de cura)
 AB: Interação entre A e B
 Y: Variável resposta

Os níveis dos fatores para este experimento foram chamados de alto (+1) e baixo (-1), os quais são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Níveis dos fatores no processo de E/S

Fatores	Nível baixo (-)	Nível Alto (+)
Percentual de Resíduo	20%	40%
Tempo de Cura	14 dias	28 dias

$2^2 \times 2$ repetições = $4 \times 2 = 8$ experimentos.

Na Tabela 3, o nível baixo para o percentual de resíduo sólido sintético e tempo de cura foi representado pelo sinal (-) e para o nível alto a representação do nível é (+).

As variáveis respostas foram as seguintes: resistência à compressão, capacidade de absorção de água, umidificação/secagem, lixiviação, solubilização e CNA que foram determinadas em função da percentagem de resíduo sólido sintético e do tempo de cura das matrizes do processo de E/S. O estudo experimental totalizou oito (8) experimentos, os quais foram denominados CP₁R₁, CP₂R₁, CP₃R₁, CP₄R₁, CP₁R₂, CP₂R₂, CP₃R₂ e CP₄R₂. A Tabela 4 apresenta a matriz de entrada do experimento no Minitab 16.0 (MINITAB, 2009).

Tabela 4 – Matriz de entrada dos dados do experimento no Minitab

Experimentos	Fator Tempo de cura	Fator Percentagem de resíduos (%)	Nível do fator tempo de cura	Nível Percentagem de resíduos	Variável Resposta
CP ₁ R ₁	-1	-1	14 dias	20%	Y ₁
CP ₂ R ₁	+1	-1	28 dias	20%	Y ₂
CP ₃ R ₁	-1	+1	14 dias	40%	Y ₃
CP ₄ R ₁	+1	+1	28 dias	40%	Y ₄
CP ₁ R ₂	-1	-1	14 dias	20%	Y ₅
CP ₂ R ₂	+1	-1	28 dias	20%	Y ₆
CP ₃ R ₂	-1	+1	14 dias	40%	Y ₇
CP ₄ R ₂	+1	+1	28 dias	40%	Y ₈

Cp: corpos de prova do experimento

R: Repetição

-1: Nível baixo do fator tempo de cura e percentagem RSS

+1: Nível alto do fator tempo de cura e percentagem RSS

Y: Variável resposta

O experimento teve como objetivo, verificar se existe efeito significativo entre a percentagem de resíduo sólido sintético e o tempo de cura da matriz sólida, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o *Software Minitab 16.0* (MINITAB, 2009).

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para verificar se existem diferenças entre as respostas médias dos experimentos, foi realizado a Análise de Variância (ANOVA). O procedimento foi utilizado para inferir se tais diferenças realmente existem a determinado nível de confiança (MONTGOMERY, 1996; MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

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

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

- H_0 : (hipótese nula) – Admite que as médias do fator, são todas iguais;
- H_a : (hipótese alternativa) – Admite que as médias do fator, não são todas iguais.

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

Tabela 5 – Resultado da Análise de Variância

Fontes de Variação	(g.l.)	(SQ)	(MQ)	Valor $p^{1 e 2}$
Tratamento	N-1	$SQ_{\text{tratamento}}$	$MQ_{\text{tratamento}}$	-
Erro	n-1	SQ_E	MQ_E	-
Total	n-k	SQ_T	-	-

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

g.l.: Graus de Liberdade

N: Número de tratamentos

n: Número de observações

SQ: Soma Quadrática

MQ: Média Quadrática

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003); MINITAB (2009).

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

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

3.4.1 COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DE MÉDIAS

O teste de comparações múltiplas de médias foi efetuado para verificar se existe diferença entre as médias dos fatores, pois completa a análise comparando e mostrando o resultado de todas as combinações de pares de médias entre as normas e as concentrações. Foi aplicado o teste de *Tukey*, para determinar quais as médias são estatisticamente diferentes ao nível de 1% ou 5% de probabilidade (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

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

Para obter o valor da *d.m.s* pelo teste de *Tukey* basta usar a expressão (8) (MONTGOMERY e RUNGER, 2003):

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

onde:

d.m.s: Diferença mínima significativa

q: Valor dado na tabela ao nível de significância estabelecida

QMR: Quadrado médio do resíduo na análise de variância

r: Número de repetições de cada tratamento

3.4.2 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2)

O coeficiente de determinação (R^2) representa a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados. O valor do R^2 foi calculado através da expressão (9) (MONTGOMERY e RUNGER, 2003):

$$R^2 = \frac{SQ_{efeito\ principal}}{SQ_{Total}} \quad (9)$$

Onde:

$SQ_{efeito\ principal}$: Soma de quadrado do efeito principal;

SQ_{total} : Somatório de todos os valores observados ao quadrado menos a correção.

3.4.3 COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS (R)

O coeficiente de correlação r assume valores entre a variável preditora (X) e a resposta (Y), onde X é o fator tempo de cura das matrizes cimentícias e percentagem de RSS e Y representa os ensaios de resistência à compressão, capacidade de absorção de água, umidificação/secagem, lixiviação, solubilização e CNA. Este valor é calculado usando a expressão (10).

$$r = \sqrt{R^2} \quad (10)$$

O valor de R representa a correlação entre as variáveis, a qual varia entre -1 e 1 e quanto mais próximo de 1 significa melhor resultado. O valor -1 indica uma correlação linear negativa e o valor 1 indica uma correlação linear positiva. É um número usado para classificar a correlação da seguinte forma (MONTGOMERY e RUNGER, 2003):

- $R=1$ (Perfeita);
- $R=0,75$ (Forte);
- $R=0,5$ e $<0,75$ (Média);
- $R<0,5$ (Fraca);
- $R=0$ (Inexistente);

3.4.4 PORCENTAGEM MÁXIMA DE VARIAÇÃO EXPLICÁVEL ($R^2_{MAX.}$)

A porcentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a expressão (11). Ela representa o máximo de variação que o modelo explica. Este valor deve ser comparado com o valor explicado pelo modelo (R^2).

$$R^2_{máx.} = \frac{SQ_{Total} - SQ_{puroerro}}{SQ_{Total}} \quad (11)$$

Onde:

$SQ_{puro\ erro}$: Diferença entre a soma do quadrado total menos a soma de quadrado do tratamento.

3.4.5 MODELO: FATORIAL 2^2 COM DUAS REPETIÇÕES

No planejamento fatorial 2^2 com duas repetições, o modelo que pode ser adotado é o apresentado na expressão (12) admitindo-se que a superfície de resposta seja uma função linear dos fatores:

$$Y = \beta_0 + \beta_{1x} \text{Tempo} + \beta_{2x} \text{Percent} + \beta_{3x} \text{Tempo} \times \text{Percent} + \varepsilon \quad (12)$$

Onde:

β_0 , β_1 , β_2 e β_3 , β_4 , β_5 e β_6 são as estimativas dos parâmetros do modelo, (T) tempo de cura das matrizes cimentícias e (P) porcentagem de resíduo sólido sintético representando os fatores adotados, logo:

Y : Variável resposta;

β_0 : Média geral modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente ao tempo de cura;

β_2 : Coeficiente do modelo referente à porcentagem de resíduo;

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação entre a porcentagem de resíduo sólido sintético e o tempo de cura das matrizes cimentícias;

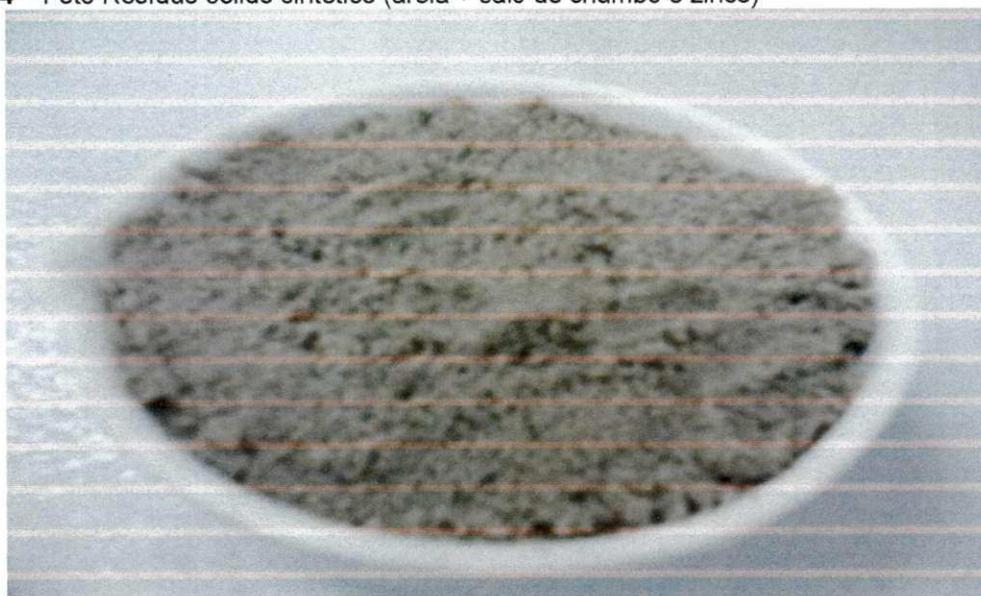
ε : Erro experimental.

3.5 PREPARAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO-RSS

Para este estudo utilizou-se como referência um resíduo perigoso constituído por compostos inorgânicos como areia e sais de nitrato contendo espécies metálicas. Os metais pesados foram adicionados na forma de sais de nitrato padrão analítico (P.A). Os compostos de nitrato foram utilizados para simulação do resíduo perigoso, porque de acordo com (SILVA, 2002), estão entre algumas espécies mais comuns presentes nos vários tipos de resíduos perigosos e apresentam, em relação a estas espécies, alta solubilidade, proporcionando resultados mais conservativos.

Para obtenção do resíduo sólido sintético (RSS), mostrado na Figura 4, foi utilizado sal de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Ambos os sais foram pesados na proporção de 10% sobre a massa da areia fina, utilizada como material inerte. Em seguida, a areia e os sais foram misturados até se obter um material homogêneo. Preparou-se 5,0 Kg de resíduo sólido sintético para realização do experimento.

Figura 4 – Foto Resíduo sólido sintético (areia + sais de chumbo e zinco)



Após a preparação do resíduo sólido sintético foram realizados ensaios com Cimento *Portland* e o RSS em diversas proporções, conforme apresentado na Tabela 6:

Tabela 6 – Proporções de RSS e Cimento

Ensaio	RSS (%)	Cimento (%)
1	2,5	97,5
2	5,0	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60

Fonte: Dados da pesquisa

Os ensaios serviram de base para a execução e definição do fator percentual de RSS, que foi adotado nessa pesquisa.

3.5.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS

Os corpos de provas foram preparados utilizando-se Cimento *Portland*, tipo II F-32 (aglomerante) e o RSS (contaminado por zinco e chumbo) e seguindo as etapas propostas pela Norma Brasileira da ABNT (NBR 7215, 1996) e utilizando o Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação (BRITO 2007), conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Aspectos Operacionais

Aspectos Operacionais	Parâmetros
Tempo de preparação das amostras	7 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).

O procedimento utilizado para preparação dos corpos de prova foi baseado no Protocolo de Avaliação proposto por BRITO (2007). Inicialmente foram pesados, o aglomerante (cimento *Portland*) e o resíduo sólido sintético (contaminante), utilizando uma balança analítica com precisão de 0,01 g. O aglomerante e o RSS foram homogeneizados, em seguida, adicionou-se água deionizada a temperatura de 25°C até obter-se uma pasta homogênea. O tempo de preparação dos corpos de prova foi iniciado a partir do contato da mistura com a água. A pasta foi colocada no interior de molde cilíndrico e após o preenchimento do molde foi realizado o recapeamento em cada corpo de prova. Por fim, uma placa de vidro de 70 mm por 100 mm de aresta e de 5 mm de espessura, foi colocada na superfície do molde, para evitar perda de água. Os corpos de prova ficaram em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta. Após este período foi realizado a desmoldagem dos corpos-de-prova e os mesmos foram mantidos em uma sala com ambiente controlado, monitorando a temperatura ambiente e umidade relativa, para finalmente serem realizados os ensaios referentes aos critérios de avaliação de materiais E/S, propostos por (BRITO, 2007). A Figura 5 mostra os moldes dos corpos de prova utilizados neste trabalho.

Figura 5 – Moldagem dos corpos de prova



3.5.2 AMOSTRAGEM DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO

Para as análises que avaliaram os critérios de integridade e durabilidade do material estabilizado por solidificação (RC, CAA e U/S), os corpos de prova foram utilizados na forma monolítica, ou seja, inteiros, sem quebras ou rupturas, na forma e medida indicadas pela NBR 7215 (ABNT, 1996).

Para determinação do teor de umidade, sólidos totais, fixos e voláteis e para quantificação da capacidade de neutralização ácida, em que se necessita uma menor granulometria, utilizou-se a técnica de amostragem de resíduos sólidos para obter uma amostra homogênea e representativa. Para o resíduo sólido sintético, esta amostragem foi obtida por quarteramento, de acordo com ABNT NBR 10007 (2004 d).

3.6 ANÁLISE DE INTEGRIDADE, DURABILIDADE E IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES

Para avaliar os materiais estabilizados e solidificados foi utilizado o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S proposto por Brito (2007). O Protocolo apresenta-se como uma ferramenta para avaliar a integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes e compreende 3 seções:

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

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

O Protocolo, além de sugerir rotas de destinação para o material E/S em função da qualidade do tratamento, também apresenta de forma clara e objetiva os procedimentos para condução e a avaliação da eficiência do tratamento e interpretação dos resultados. A Figura 6 mostra o fluxograma de avaliação de materiais proposto por BRITO (2007) para avaliar a estabilização por solidificação de resíduos perigosos.

Seção 1: Aspecto Operacional

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

- Idade das amostras

O tempo de cura para as amostras que mais se utiliza, para os materiais estabilizados e solidificados é de 28 dias. Neste trabalho foi adotado o tempo de 14 dias e 28 dias para cura das matrizes cimentícias. A Figura 7 mostra as matrizes estabilizadas e solidificadas.

Figura 7 – Corpos de prova após E/S



- Tipo de molde

Foi adotada a norma ABNT NBR 7215 (1996), que recomenda a utilização de moldes cilíndricos com dimensões iguais a 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, para preparação dos corpos de prova, os quais foram utilizadas para os ensaios de resistência à compressão, capacidade de absorção de água (CAA), umidificação e secagem, lixiviação, solubilização e capacidade de neutralização ácida (CNA).

- Temperatura e umidade relativa do ambiente

Foi adotada a ABNT NBR 7215 (1996), a qual recomenda que os corpos de prova sejam acondicionados em temperatura de 24 ± 4 °C e umidade relativa do ar não inferior a 50%.

Seção 2: Critério de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes

Avaliação dos ensaios de resistência à compressão, CAA, U/S, lixiviação, solubilização e CNA.

3.6.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (RC)

A análise da resistência à compressão foi realizada conforme ABNT NBR 7215 (1996), específica para avaliar cimento *Portland*. O ensaio foi utilizado para verificar a capacidade das amostras em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica, sendo importante para certificar a integridade do material E/S, sobretudo, na fase de disposição final do material tratado.

No ensaio de resistência à compressão foram utilizados corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. Essas amostras são postas diretamente sobre o prato inferior de uma prensa de maneira que fique rigorosamente centrado em relação ao eixo de carregamento. A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo de prova, deve ser equivalente a $0,25 \pm 0,05$ MPa.s⁻¹.

A medida da resistência à compressão foi calculada pela expressão (13), em kgf.cm⁻², considerando a carga aplicada (F) e a área da seção do corpo-de-prova (A), e convertida para MPa.

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

Onde:

RC: Resistência à Compressão;

F: Força;

A: Área do corpo de prova

Os ensaios de ruptura por compressão axial foram realizados no Laboratório de Resíduos Sólidos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. As medidas de RC, utilizadas para avaliar as características das matrizes cimentícias foram realizados através do rompimento de séries constituídas por 2 corpos de prova para cada tratamento. A Figura 8 mostra o aparelho no qual foi realizado o teste de RC.

Figura 8 – Máquina Ensaio de Resistência à Compressão



3.6.2 ENSAIO DE CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA)

O ensaio de capacidade de absorção de água foi realizado conforme ABNT NBR 9778 (1987), o qual avalia a porosidade do material E/S.

O ensaio recomenda, trabalhar com corpos de provas condicionados em estufa a 105 °C e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1. Após pesagem, as amostras foram condicionadas em estufa a 105 °C por 24 horas. Posteriormente, as amostras foram imersas em água deionizada a 23 °C por períodos de 24, 48 e 72 horas. O resultado é expresso em %, conhecendo-se a massa do corpo de prova após saturação em água e a massa do corpo de prova seco em estufa, conforme a equação (14).

$$CAA(\%) = \frac{MSat - MS}{MS} \times 100 \quad (14)$$

Onde:

M_{Sat} : massa do corpo de prova após saturação em água em ebulição.

M_S : massa do corpo de prova seco em estufa.

A Figura 9 mostra os corpos de provas sendo submetidos ao ensaio de capacidade de absorção de água.

Figura 9 – Ensaio CAA nos corpos de prova



3.6.3 ENSAIO DE UMIDIFICAÇÃO/SECAGEM (U/S)

O ensaio de umidificação /secagem (U/S) consiste em simular e avaliar o material E/S, em relação à sua capacidade em resistir às variações de mudanças de estado, visando avaliar a durabilidade em longo prazo e a perda de massa após sucessivos períodos de umidificação/secagem. Este ensaio foi realizado de acordo com o procedimento recomendado pelo *Wastewater Technology Center*- (WTC, 1991). As amostras foram submetidas a seis ciclos da seguinte forma: umidificação com água deionizada, na proporção 2:1 em relação à massa da amostra natural; secagem em estufa a temperatura de 80 °C por 24 horas para evaporação total da água; resfriamento em dessecador e pesagem em balança analítica (P amostrado ciclo i). Através da expressão (15) calculou-se a perda de massa da amostra após os 6 ciclos.

$$U/S(\%) = \frac{P_{amostnat} - P_{amostciclo\ i}}{P_{amostnat}} \times 100 \quad (15)$$

O ensaio foi realizado em duplicata com corpos de prova produzidos com as mesmas composições e tempos de cura avaliados nos ensaios de RC e CAA. A Figura 10 mostra os corpos de provas submetidos à avaliação deste parâmetro.

Figura 10 – Ensaio U/S nos corpos de prova



3.6.4 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

Para avaliar a imobilização dos contaminantes, foi utilizado o ensaio de lixiviação e solubilização. Os dados obtidos foram comparados com os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado e extrato solubilizado de resíduos sólidos. Esses requisitos foram fixados pela ABNT NBR 10005 (ABNT, 2004b) visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004 (ABNT, 2004a) como classe I – perigosos e classe II – não perigosos.

Para o ensaio de lixiviação, o procedimento inicial foi a identificação da solução de extração a ser empregada. Para isto, pesou-se 5,00 g da amostra e adicionou-se 96,50 mL de água deionizada, essa mistura foi agitada por 5 minutos, em seguida determinou-se o pH. Atingindo pH menor ou igual a 5,00 utilizou-se a solução de extração número 1, constituída por 5,70 mL de ácido acético glacial e 64,30 mL de NaOH na concentração de 1,00 molar. Completou-se o volume dessa solução para 1,00 L, mantendo-se o pH do meio em $4,93 \pm 0,05$.

Se o pH da solução mostrar um valor superior a 5,00 adiciona-se 3,50 mL de uma solução de HCl 1,00 molar, homogeneizar e aquecer durante 10 minutos à temperatura de 50 °C. Na sequência, mede-se novamente o pH e então verifica-se qual das soluções de extração será utilizada, se o pH for superior a 5,00 prepara-se

a solução de extração nº2, que possui a seguinte composição: em água deionizada, adiciona-se 5,70 mL de ácido acético glacial e completa-se o volume para 1,00 L. O pH desta solução deve ser $2,88 \pm 0,05$.

Finalizada a etapa de determinação da solução de extração, iniciou-se o processo para lixiviação com uma amostra representativa de 100,00 g (base seca) com granulometria de 9,50 mm, a qual foi colocada em um recipiente de 2000 mL com água deionizada e solução lixivante (ácido acético glacial diluído em água).

A razão líquido-sólido (L/S) utilizada foi de 20:1 e tempo de contato com o meio lixivante igual a $18,00 \pm 2,00$ horas. A amostra foi filtrada em sistema de filtração a vácuo utilizando membrana de $0,45 \mu\text{m}$, pré-lavada com HNO_3 1,00 molar. Após a obtenção do extrato lixiviado determinou-se o pH.

Os lixiviados obtidos foram analisados quanto à concentração dos constituintes perigosos de interesse e, em seguida, foi verificado se os limites estabelecidos em norma foram alcançados para que fosse realizada a classificação quanto à toxicidade do material analisado. Para cada série de amostra que foi analisada, efetuou-se uma prova em branco para verificar se não houve contaminação, utilizando o mesmo fluido extrator da amostra. Os procedimentos de lixiviação do resíduo sólido sintético e das matrizes cimentícias foram realizados em duplicata, em amostras curadas por 14 e 28 dias. A Figura 11 mostra o aparelho rotativo de frascos que foi utilizado no experimento.

Figura 11 – Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação

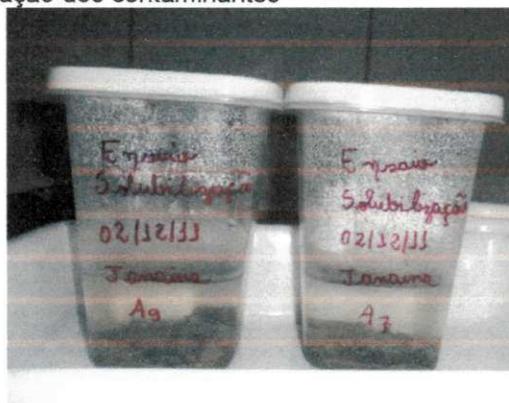


3.6.5 ENSAIOS DE SOLUBILIZAÇÃO

Os ensaios de solubilização do resíduo sólido sintético e das matrizes cimentícias foram procedidos conforme ABNT NBR 10006 (2004c). A amostra foi diluída em água deionizada em um recipiente adequado, mantendo-se a proporção L/S 4:1, homogeneizando-se e agitando-se em baixa velocidade por 5 minutos. O recipiente foi coberto com filme de PVC, o qual permaneceu estático por 7 dias, na temperatura de 25 °C. Após esse período, a solução foi filtrada utilizando uma membrana filtrante com porosidade de 0,45 µm. O filtrado obtido passou a ser denominado extrato solubilizado. Após a filtração determinou-se o pH do extrato solubilizado.

Os procedimentos de solubilização do resíduo sólido sintético e das matrizes cimentícias foram realizados em duplicata. A Figura 12 mostra o ensaio de solubilização dos contaminantes e do material tratado.

Figura 12 – Ensaio solubilização dos contaminantes



3.6.6 DETERMINAÇÃO DE NITRATO

No presente trabalho optou-se pela utilização de sais de nitrato para sintetização do RSS, tendo em vista, a alta solubilidade dos sais em água.

A quantificação de nitrato foi determinada no extrato solubilizado das matrizes curadas por 14 dias e 28 dias e no resíduo sólido sintético por espectrofotometria. Optou-se a pela determinação no extrato solubilizado e não no extrato lixiviado, considerando a possibilidade de que a solubilização dos íons nitrato presentes no RSS e nas matrizes cimentícias, ocorressem no meio ambiente, como também para efeitos de comparação dos resultados obtidos, uma vez que se

constatou que apenas haveria padrões de referência para o extrato solubilizado ABNT NBR 10004 (2004c).

Os íons nitrato (NO_3^-) foram determinados por colorimetria utilizando kits de reagente *Policontrol*, as quantificações foram identificadas em um espectrofotômetro SMART COLORIMETER de LaMotte, Modelo LMC202 em um comprimento de onda de 530 nm.

3.7 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES NA E/S

A eficiência de retenção foi utilizada para avaliação do processo de E/S em função das massas do RSS e do aglomerante para verificar se houve o tratamento e não a diluição do RSS na massa do aglomerante (BRITO, 2007).

A retenção dos contaminantes foi determinada em função das massas e concentrações do RSS e aglomerante conforme a expressão (16).

$$X_{\text{Eficiência Retenção(\%)}} = \left[1 - \left(1 + \frac{RS}{\text{Aglom.}} \right) \cdot \frac{[y]_{\text{Tratado}}}{[z]_{\text{Bruto}}} \right] \cdot 100 \quad (16)$$

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}).

A concentração do extrato lixiviado em mg.kg^{-1} foi obtida após a quantificação dos metais em mg.L^{-1} e a sua relação com a massa da amostra e o volume da solução lixiviante. A massa da amostra refere-se a do ensaio de lixiviação.

3.8 CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES

Empregando-se o conceito de balanço de massa, a geração dos agentes é acumulada, respeitando-se a lei de conservação de massas e considerando-se as quantidades de resíduos geradas nos diferentes estágios da análise (WANG et al., 2004).

O balanço de massa foi realizado para determinar a eficiência de transformação em cada tratamento do processo de E/S em termos de aplicação, transformação e acumulação da massa do RSS (BRITO 1999; LEITE 1997). Utilizou-se a expressão (17) para os cálculos realizados para cada tratamento no material E/S.

$$\text{Massa(atenuada)} = \text{Massa(aplicada)} - \text{Massa(lixiviado)} \quad (17)$$

Onde:

Massa (Atenuada): massa do RSS atenuada após E/S;

Massa (Aplicada): massa aplicada do RSS antes do tratamento;

Massa (Lixiviada): massa do RSS (não fixada) após E/S.

3.9 ENSAIOS COMPLEMENTARES

Os ensaios complementares foram realizados para caracterização do RSS e do aglomerante, bem como para avaliar o teor de umidade e CNA em faixa de pH 4,00 e 7,00 nos materiais E/S.

3.9.1 TEOR DE UMIDADE (TU)

A determinação do teor de umidade foi realizada segundo APHA (2005). A amostra foi pesada e colocada em uma estufa a 105 °C durante 24 horas. Em seguida, este material foi resfriado em dessecador e pesado. A umidade percentual foi obtida pela diferença em peso, conforme mostrado na expressão (18).

$$\% \text{ Umidade} = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \quad (18)$$

Onde:

P_1 = Massa do substrato úmido;

P_2 = Massa do substrato seco 105 °C.

3.9.2 SÓLIDOS TOTAIS E SUAS FRAÇÕES

Os sólidos totais e suas frações foram determinados de acordo com os métodos preconizados por APHA (2005). A determinação de sólidos totais foi obtida pela diferença do teor de umidade a 105 °C encontrada menos 100%, conforme mostrado na expressão (19).

$$\% \text{ Sólidos Totais} = 100 - \% \text{ TU} \quad (19)$$

A determinação do teor de sólidos totais voláteis (matéria orgânica total) foi obtida, multiplicando-se por 100 a diferença entre o peso da amostra seca a 105° C e o peso da amostra calcinada a 550° C em mufla, e dividindo-se este resultado pelo peso seco a 105 °C, conforme mostra a equação (20).

$$\% \text{ Sólidos Totais Voláteis} = \left(\frac{P_3 - P_4}{P_3} \right) \times 100 \quad (20)$$

Onde:

P_3 : Massa do substrato seco a 105 °C;

P_4 : Massa do substrato calcinado a 550 °C

A determinação de sólidos totais fixos (matéria inorgânica) foi obtida pela diferença do teor de sólidos totais voláteis a 550 °C encontrado menos 100%, conforme mostrado na equação (21).

$$\% \text{ Sólidos Totais Fixos} = 100 - \% \text{ STV} \quad (21)$$

3.9.3 PH (POTENCIAL HIDROGENIÔNICO)

O pH das amostras foi determinado com potenciômetro em suspensão aquosa de acordo com as recomendações propostas por *Soil Sampling, Preparation and Analysis* (TAN, 1996).

3.9.4 TESTE CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA (CNA)

A Disponibilidade para Lixiviação e a Capacidade de Neutralização Ácida (CNA) das matrizes cimentícias e do RSS respectivamente, foram determinadas tendo por base a norma holandesa EA NEN 7371 (2004). Os ensaios foram efetuados em duplicata em amostra sem tratamento (RSS) e matrizes curadas durante 14 dias e 28 dias (amostras tratadas), estas amostras foram secas em estufadas a 40 °C, trituradas e peneiradas até a granulometria de 125 µm. A diluição das amostras foi realizada com água deionizada de elevada pureza, com agitação em proporções, tempos e pH definidos (4,00 e 7,00). As Tabela 8 e 9 apresentam os parâmetros e variáveis utilizadas no ensaio:

Tabela 8 – Variáveis referentes à norma NEN 7371 (2004).

Variável	Observação
Preparação da Amostra	Subamostragem de modo a obter 5,00 g do material; 95% das partículas (base seca) devem ter granulometria menores que 125 µm.
Tipo de Líquido	Água deionizada de elevada pureza
Líquido de Lixiviação	pH controlado em 7,00 e depois em 4,00, através da adição de HNO ₃ (1,00M).
Separação Líquido/Sólido	Membrana filtrante com poros de 0,45 µm de diâmetro.
Método de Contato	Agitação magnética, em sistema aberto à atmosfera.

Tabela 9 – Parâmetros de Lixiviação utilizados nos ensaios segundo o método NEN 7371

Parâmetros	Valor
L/S (L/Kg)	50
Temperatura	25 °C
Tempo de Agitação	3h
Secagem da Amostra	40 °C

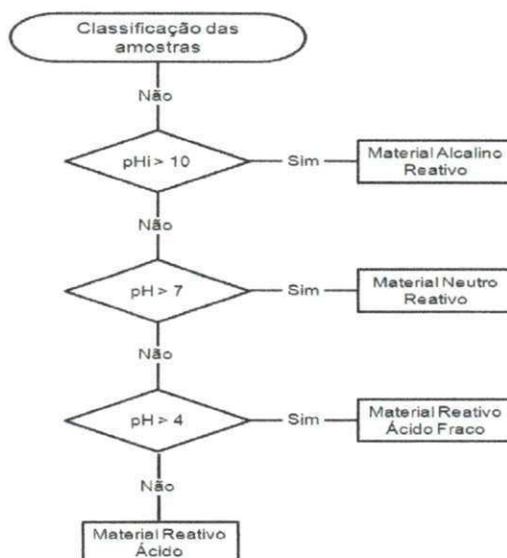
A disponibilidade para lixiviação foi determinada por extração dupla (2 etapas) nas amostras, utilizando uma proporção líquido/sólido de 50 L/kg, a pH 7,00 e a pH 4,00, respectivamente, durante um período de 3 horas e utilizando HNO₃ 1,00M, através da titrimetria potenciométrica. As titrimetrias potenciométricas foram realizadas com temperatura controlada e as medições foram feitas com o auxílio de um pHmetro digital PG 2000 da marca GEHAKA.

Para as medidas condutimétricas da água deionizada utilizada no experimento, utilizou-se um condutivímetro modelo mCA da marca ADAMO. As adições de titulante foram realizadas com o auxílio de uma bureta digital de pistão manual.

As quantificações dos metais presentes no resíduo sólido sintético e no material E/S, foram determinadas através do ensaio de CNA a partir dos eluatos combinados nas duas faixas de pH (7,00 e 4,00), como também a Capacidade de Neutralização Ácida do material E/S e do RSS para cada faixa específica pH 7,00 e pH 4,00. As etapas referentes ao teste de CNA são descritas a seguir:

- **ETAPA 1 – EXTRAÇÃO COM pH 7**

A primeira etapa do procedimento consiste na avaliação das amostras quanto ao pH. Neste ensaio foi utilizado amostras representativa de 5,00 gramas e volumes de água deionizada de 250 mL, de modo a originar soluções com proporções L/S de 50 L.Kg⁻¹, em Becker de 500 mL. Seguidamente colocou-se a suspensão em agitação e determinou-se o pH do meio, após o período de um minuto (pHi) e decorrido dez minutos (pHf). Com os resultados obtidos classificou-se o material conforme fluxograma apresentado na Figura 13:

Figura 13 – Fluxograma classificação de amostras em função do pH

Fonte: Adaptado do método EA NEN 7371, (2004).

Após a classificação das amostras, continuou-se a agitação e para as amostras do tipo alcalino reativo e neutro reativo adicionou-se lentamente HNO_3 1,00M através de uma bureta digital com placa agitadora, de forma a manter o lixiviado a pH 7,00 durante 3 horas. A padronização do titulante HNO_3 foi realizada através da titimetria de neutralização, utilizando o padrão primário Carbonato de Sódio (Na_2CO_3). Decorrido o tempo do ensaio, filtrou-se as amostras mediante filtração por vácuo, utilizando filtros de membrana de acetato de celulose de 45 mm de diâmetro e 0,45 μm de porosidade.

A Figura 14 mostra os equipamentos utilizados nesse ensaio.

Figura 14 – Ensaio CNA

• ETAPA 2 – EXTRAÇÃO COM pH 4

A etapa 2 consistiu na extração das amostras obtidas mediante separação na etapa 1 a pH 7,00 durante o tempo de 3 horas. Ao precipitado obtido após filtração da suspensão preparada na etapa 1 foi adicionado água deionizada de forma a obter uma proporção L/S de 50 L.kg⁻¹. Posteriormente, procedeu-se à medição do pH (pHi e pHf), após agitação das suspensões durante 1 e 10 minutos respectivamente, e à sua classificação segundo o fluxograma da Figura 14. Em seguida acidificou-se as suspensões mediante a adição de HNO₃ 1,00M, a uma velocidade adequada, até pH 4,00 e manteve-se esse valor durante um período de 3 horas. Decorrido o tempo de ensaio filtrou-se as amostras e dividiu-se os eluatos em duas porções e conservou-se a 4 °C. Decorridas as duas etapas do ensaio combinou-se as 2 amostras de cada extrato obtido em cada etapa, para quantificação da disponibilidade relativa para lixiviação. Efetuou-se prova em branco para 1º Etapa e para 2º etapa deste ensaio, adicionando HNO₃ 1,00M, de acordo com as proporções do ensaio, respectivas adições e respectivas combinações.

Foram determinadas as concentrações de metais presentes nos diferentes extratos (individuais e combinados).

A capacidade de neutralização ácida (CNA) do material foi calculado a partir dos dados medidos pela expressão (22):

$$CNA = \frac{V_1 + V_2}{Ma \times (1 - um)} \times C(HNO_3) \quad (22)$$

Onde:

CNA : é uma indicação para a capacidade de neutralização ácida do material em análise, em mol. Kg⁻¹ de matéria seca;

V₁: é o volume adicionado de ácido nítrico na primeira etapa do ensaio em mL;

V₂: é o volume adicionado de ácido nítrico na segunda etapa do ensaio, em mL;

C (HNO₃) – é a concentração em quantidade de matéria do ácido nítrico adicionado na 1ª e 2ª etapas do ensaio.

Os valores obtidos a partir dos extratos individuais do teste de CNA foram utilizados apenas para verificação de resultados anômalos e como informação suplementar ao ensaio realizado. O cálculo da quantidade disponível para lixiviação

(disponibilidade), para cada substância, na base seca, foi obtido através da Equação (23) (EAN 7371, 2004).

$$U_{disp,i} = \frac{C_i - C_{0,i}}{1000} \times \frac{(2V_0 + V_1 + V_2)}{Ma \times (1 - um)} \quad (23)$$

Onde:

$U_{disp,i}$ - disponibilidade do componente i, em mg/kg de substância seca;

C_i - concentração do componente i, medida no extrato combinado, em $\mu\text{g/L}$;

$C_{0,i}$ - é a concentração do componente i, medida no branco do extrato combinado, em $\mu\text{g/L}$;

V_0 - é o volume de água adicionado no primeiro extrato, em mL;

V_1 - é o volume de HNO_3 adicionado no primeiro extrato, em mL;

V_2 - é o volume de HNO_3 adicionado no segundo extrato, em mL;

Ma - é a quantidade inicial de material, em g;

um - é a umidade da amostra, em g/g.

3.9.5 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS

As quantificações dos metais foram determinadas pela FUNMINERAL Laboratórios. Os extratos lixiviados e solubilizados provenientes dos ensaios preconizados pela ABNT para o RSS e para o material E/S, bem como os extratos lixiviados individuais e combinados referentes ao ensaio de CNA e disponibilidade para lixiviação NEN 7371 foram acidificados até pH 2,00 e analisados via espectrofotometria de absorção atômica (AAS), em um espectrofotômetro Shimadzu Modelo AA – 6800.

CAPÍTULO 4

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões deste trabalho estão apresentados na seguinte ordem:

- Caracterização, classificação e avaliação do resíduo sólido sintético (RSS) e Aglomerante;
- Testes de Lixiviação: Composição dos Tratamentos;
- Análise estatística dos dados, avaliação do modelo obtido e avaliação da estabilização por solidificação;
- Avaliação da capacidade de neutralização ácida no RSS e no material estabilizado e solidificado;
- Balanço de massa e determinação da eficiência de retenção dos contaminantes;
- Aplicação do Protocolo de avaliação de materiais estabilizados por solidificação para classificar o processo e definir as rotas de disposição/utilização.

4.1 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO-RSS

Na Tabela 10 são apresentados os dados da preparação do RSS.

Tabela 10 – Dados da Preparação do RSS

RESÍDUO SÓLIDO SINTÉTICO	MASSA (g)	COMPOSIÇÃO (%)
Areia	4500	88,76
Nitrato de Chumbo (Pb(NO ₃) ₂)	400	7,89
Nitrato de Zinco (Zn (NO ₃) ₂)	170	3,35
TOTAL	5070	100

Teor de Chumbo: 4,94%; Teor de Zinco: 0,74% (Valor percentual em relação à massa total do RSS).

Atualmente, a classificação dos resíduos sólidos é feita, de maneira geral, a partir das análises físico-químicas sobre o extrato lixiviado e solubilizado obtidos a partir da amostra bruta do resíduo. As concentrações dos elementos detectados nos extratos lixiviados e solubilizados são então comparadas com os limites máximos estabelecidos nos anexos constantes da ABNT NBR 10004 (2004a). A Norma NBR 10004 classifica os resíduos sólidos da seguinte forma: Resíduos Classe I – Perigosos, Resíduos Classe II – Não Perigosos (Resíduos Classe II A – Não Inertes e Resíduos Classe II B – Inertes).

Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os resultados da lixiviação e solubilização do RSS.

Tabela 11 – Resultados da lixiviação do RSS

Metal Pesado	Lixiviação RSS (mg.L⁻¹)	Lixiviação RSS (mg.kg⁻¹)	LMP (mg.L⁻¹)	LMP (mg.kg⁻¹)
Chumbo	1792	29840	1,00	20
Zinco	315	6300	5,00	100

LPM: Limite Máximo Permissível estabelecido pela NBR 10.004 (ABNT, 2004a)
RSS: Resíduo Sólido Sintético

Tabela 12 – Resultados da Solubilização do RSS

Metal	Solubilização RSS (mg.L⁻¹)	Solubilização RSS (mg.kg⁻¹)	LMP (mg.L⁻¹)	LMP (mg.kg⁻¹)
Chumbo	9140	36560	0,01	0,02
Zinco	1500	6000	5,00	20

LPM: Limite Máximo Permissível estabelecido pela NBR 10.006 (ABNT, 2004c)
RSS: Resíduo Sólido Sintético.

A ABNT NBR 10004 (2004a) e a CETESB (2005) recomendam valores de 5,00 mg.L⁻¹ para o zinco e 1,00 mg.L⁻¹ para o chumbo, respectivamente. O ensaio de lixiviação para o resíduo sólido sintético revelou valores acima do limite máximo estabelecido para o chumbo e zinco. De acordo, com os resultados obtidos no ensaio de lixiviação ABNT, o RSS foi classificado como Classe I (perigoso). Os

valores em mg.kg^{-1} para o chumbo e para o zinco ficaram bastante superiores aos limites máximos permissíveis.

Dessa forma o RSS possui características tóxicas, as quais representam riscos à saúde pública, bem como para o meio ambiente visto o efeito potencial negativo caso este resíduo seja disposto sem tratamento.

A incorporação de resíduos em matrizes cimentícias vem sendo aplicada como forma de tratamento para diferentes tipos de resíduos perigosos, isto porque este processo demonstra-se vantajoso nos âmbitos econômico e ambiental, uma vez que é possível formar compósitos resíduo/cimento que apresentem boa resistência e durabilidade e que aprisionam o resíduo efetivamente (EPA, 1993).

Neste sentido foi aplicado o tratamento de E/S ao RSS, nesse processo os contaminantes são total ou parcialmente convertidos em forma química menos perigosa e várias pesquisas têm demonstrado que essa microestrutura é eficaz no que se refere à imobilização dos metais pesados. A Tabela 13 apresenta os dados referentes à caracterização do RSS.

Tabela 13 – Resultados ST, STF, STV, umidade e pH do RSS

Parâmetro	Valor
Sólidos Totais	97,82%
Sólidos Totais Fixos *	96,19%
Sólidos Totais Voláteis*	3,81%
Umidade	2,18%
pH	6,13

*Em relação ao teor de sólidos totais

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). Os dados da Tabela 13 mostraram que dos 97,82% dos sólidos totais, 3,81% correspondem a sólidos totais voláteis e 96,19% a sólidos totais fixos. Estes valores são condizentes com a composição do material estabilizado e solidificado (água, cimento, areia e metais).

A determinação da umidade permitiu quantificar a quantidade de água livre presente no material, consiste na diferença de massa antes e após a amostra

permanecer em estufa a 105°C até massa constante. O principal objetivo da quantificação da umidade está relacionado com a necessidade de expressar os resultados em base seca (essencial para efeitos comparativos), além de contribuir para determinação do balanço de massa do processo.

Analisando os dados da Tabela 13, constata-se que o RSS contém 2,18% de umidade. Como o RSS apresentou baixo teor de umidade, tornou-se viável para o tratamento por E/S, visto que a água em excesso pode separar agentes aglomerantes, dificultando assim, as reações entre os agentes solidificantes e contaminantes, já que no contato entre água e cimento/RSS ocorre a reação de hidratação do cimento, havendo liberação de água (ROCHA, 2010).

O RSS apresentou pH em torno de 6,13 podendo-se considerar uma faixa desejável, visto que o Cimento *Portland* utilizado como aglomerante nessa pesquisa não resiste a meios muito ácidos com $\text{pH} < 4$. O elevado pH do aglomerante utilizado (Cimento *Portland*) permite a neutralização do resíduo que apresentou características ácidas, outro fator importante é que o meio alcalino aprisiona os elementos tóxicos e impede sua liberação para o meio ambiente. O pH alcalino do aglomerante que entra em contato com um resíduo pode originar 3 comportamentos distintos: solubilidade, precipitação ou comportamento anfótero (QUINA, 2005).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO AGLOMERANTE

Neste trabalho o aglomerante utilizado para o processo de estabilização por solidificação foi o Cimento *Portland* CII-F-32 (ABNT 1991) (Cimpor, Cimentos do Brasil, João Pessoa, PB).

Para caracterização do aglomerante foram realizados, ensaio de lixiviação e análises físico-químicas. Na Tabela 14 estão apresentados os resultados obtidos na caracterização do aglomerante.

Tabela 14 – Resultado da caracterização do Cimento *Portland*

Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor
pH	13,24	Teor de umidade (%)	1,83
Sólidos totais (%)	99,817	Sólidos totais fixos (%)	98,465
Sólidos totais voláteis (%)	1,535		

Os resultados da caracterização do cimento referentes a sólidos totais e suas frações, bem como o teor de umidade ficaram próximos aos encontrados por Guimarães (2008) que foram 1,00% para teor de umidade; 99,00% para sólidos totais; 97,00% sólidos totais fixos e 3,00%; para sólidos totais voláteis respectivamente.

Os resultados revelaram concentrações elevadas de sólidos totais e sólidos totais fixos, o que era esperado, devido à composição química do aglomerante.

Na Tabela 15, são apresentados os resultados obtidos para quantificação de metais do extrato lixiviado do aglomerante.

Tabela 15 – Teor de metais do extrato lixiviado do Cimento Portland

Variáveis	Valor obtido (mg/L)	Limites fixados
Bário	<1,00	70 mg.L ⁻¹ ABNT NBR 10004
Cromo	0,29	5,0 mg.L ⁻¹ ABNT NBR 10.004:2004
Chumbo	0,47	1,0 mg.L ⁻¹ ABNT NBR 10.004:2004
Zinco	<0,10	5,0 mg.L ⁻¹ ABNT NBR 10.004:2004
Prata	<0,10	15,0 mg.L ⁻¹ NT- 202 FEEMA
Cádmio	<0,10	0,5 mg.L ⁻¹ ABNT NBR 10.004:2004
Alumínio	<1,00	3,0 mg.L ⁻¹ NT- 202 FEEMA
Magnésio	0,15	-
Cálcio	2567	-

⁽¹⁾ NT – 202. R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos. ⁽²⁾ Anexo F da ABNT NBR 10.004:2004: 2004: Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação;

Os resultados da quantificação dos metais presentes no extrato lixiviado do cimento detectaram a presença de metais alcalinos terrosos, metais de transição e metais do grupo 13 e 14. As concentrações de alguns contaminantes estavam abaixo do limite de detecção do método analítico empregado. Pode-se observar que mesmo em pequenas quantidades, o cimento apresenta elementos tóxicos na sua composição, tais como: o chumbo e o cromo, mas que estão de acordo com o limite máximo permissível para estes metais.

Antes de iniciar o processo de E/S, foi realizado testes para definir o percentual de RSS a ser utilizado nos tratamentos do presente trabalho. A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos do extrato lixiviado dos materiais E/S nos ensaios preliminares.

Tabela 16 – Lixiviação Estabilização/Solidificação com cimento *Portland*

Denominação	Composição RSS/Cimento	Lixiviação Zn (mg.L ⁻¹)	Lixiviação Pb (mg.L ⁻¹)	Lixiviação Pb (mg.kg ⁻¹)
CR1	2,5% / 97,5%	<0,10*	0,16	3,2
CR2	5,0% / 95,0%	<0,10	0,19	3,8
CR3	10,0% / 90,0%	<0,10	0,19	3,8
CR4	20,0% / 80,0%	<0,10	0,34	6,8
CR5	30,0% / 70,0%	<0,10	0,41	8,2
CR6	40,0% / 60,0%	<0,10	0,63	12,6

Legenda:

LD: limite de Detecção

CR: Matrizes Cimento/RSS

*Abaixo do LD do AAS para o metal zinco.

Com base nos resultados da Tabela 16, optou-se por elaborar os corpos de prova com percentuais de RSS de 20% e 40%.

Os resultados da lixiviação através da análise de absorção atômica não detectaram o zinco após o tratamento de E/S, pois, o LD do AAS utilizado é igual a 0,10 mg.L⁻¹.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS, AVALIAÇÃO DO MODELO OBTIDO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO

Os resultados estão apresentados inicialmente em relação aos ensaios de integridade/durabilidade e, em seguida em função da imobilização dos contaminantes.

Vale destacar que os ensaios de integridade e durabilidade usados para avaliar os materiais estabilizados por solidificação foram os seguintes (Brito 2007):

- i) Resistência à Compressão (RC);
- ii) Capacidade de Absorção de Água (CAA);
- iii) Umidificação e secagem (U/S).

Os ensaios de imobilização dos contaminantes usados para avaliar os materiais estabilizados por solidificação foram:

- i) Lixiviação;
- ii) Solubilização.

Além dos ensaios mencionados anteriormente, foi realizado o ensaio de capacidade de neutralização ácida (CNA), este ensaio foi baseado na norma NEN 7371 (2004).

4.3.1 INTEGRIDADE E DURABILIDADE DOS MATERIAIS E/S

Para ser considerado aprovado no critério de integridade/durabilidade, o material E/S deverá ser aprovado nos três ensaios: RC, U/S e CAA. A Tabela 17 apresenta os critérios de integridade/durabilidade e os limites máximos estabelecidos para estes parâmetros.

Tabela 17 – Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis

Critérios de Avaliação	Material		Material Solidificado (III)	Material Estabilizado (IV)	Material Estabilizado c/ restrição (V)
	Material E/S (I)	Material E/S c/ restrição (II)			
RC	≥ 1 MPa	≥ 1 MPa	≥ 0,8 MPa	< 1 MPa	< 1 MPa
CAA	≤40%	≤ 40%	>40%	>40%	>40%
U/S	15% do peso inicial	15% do peso inicial	15% do peso inicial	15% do peso inicial	15% do peso inicial

LEGENDA: (I) Utilização sem restrição, (II) Utilização com restrição, (III) Aterro de resíduos industriais perigosos, (IV) disposição em aterro de materiais inertes e (V) Aterro de resíduos não perigosos (aterro sanitário urbano).

Fonte: (BRITO, 2007).

4.3.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (RC)

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão (RC) realizada nos corpos de prova (CP). Para todos os tratamentos, os

resultados obtidos foram acima do limite mínimo permissível (1,00 MPa), indicando uma boa resistência do material. A referência maior que 1,00 MPa foi sugerida por BRITO (2007) no Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos.

Tabela 18 – Resultados para o ensaio de resistência à compressão

Tratamento	Fator Percentagem (p) <i>cod.</i>	Fator Tempo (t) <i>Cód.</i>	Nível do fator Percentagem	Nível do fator Tempo	Resistência à Compressão (MPa)
CP ₁	-1	-1	20	14	24,5
CP ₂	+1	-1	40	14	20,4
CP ₃	-1	+1	20	28	25,5
CP ₄	+1	+1	40	28	20,4
CP ₅	-1	-1	20	14	20,4
CP ₆	+1	-1	40	14	19,4
CP ₇	-1	+1	20	28	23,5
CP ₈	+1	+1	40	28	21,4

LEGENDA: CP: Corpo de Prova; (p): Percentagem; (t): Tempo; MPa: Megapascal

De acordo com a Tabela 18 os maiores valores para resistência à compressão foram obtidos quando o tempo de cura para as matrizes cimentícias foi de 28 dias e o percentual de resíduo sólido sintético de 20% com uma média de 24,5 MPa. Por outro lado, para 40% de resíduo sólido sintético e 28 dias de cura o valor da resistência foi em média 20,90 MPa. Os dados mostraram que adotando o mesmo tempo de cura para as matrizes cimentícias e variando apenas o percentual de RSS houve diferença significativa dos valores para a resistência à compressão, mostrando que quando foram incorporados 20% e 40 % de resíduo sólido sintético nas matrizes cimentícias e utilizando 28 dias de cura, há influência no resultado da resistência à compressão quando usado apenas cimento *Portland* como aglomerante.

No presente trabalho, foi utilizado apenas o aglomerante a base de cimento e pode-se observar que ao aplicar diferentes percentuais de resíduo sólido sintético

(20% e 40%), verificou-se que à medida que o teor RSS aumenta na mistura C/RSS ocorre uma diminuição da resistência à compressão das matrizes cimentícias.

STEGEMANN e COTÊ (1996) realizaram um estudo com 69 amostras, utilizando E/S como tratamento para resíduos perigosos e concluíram que a resistência à compressão variou de 0,06 à 19,99 MPa.

GUIMARÃES (2008) utilizou a E/S para tratar lodo primário de estação de tratamento de efluentes de um curtume. Utilizando os fatores tempo de cura (7, 14 e 21 dias) e percentagem de lodo (5%, 25% e 45%), a autora concluiu que a menor percentagem de lodo combinado com maior tempo de cura proporcionou um melhor resultado, 97,75% de eficiência de redução do cromo, para tratamento usando apenas cimento *Portland*.

PRIM et al. (2004) estudaram os efeitos de diferentes percentagens de lodo da indústria têxtil e o tempo de cura sobre a resistência à compressão de matrizes estabilizadas por solidificação. Observou-se que, o percentual de lodo e o tempo de cura influenciaram na resistência à compressão do material monolítico. Os resultados mostraram uma interação significativa entre o percentual de lodo e o tempo de cura ao nível de 1% de probabilidade.

Pode-se observar que os valores referentes à influência do tempo de cura na resistência à compressão não corroboram com alguns dos trabalhos citados, tal fator pode estar relacionado o tipo de metal e a sua interação física e química com a matriz, uma vez que os metais pesados quando incorporados em materiais cimentícios podem afetar algumas propriedades. Segundo CONNER e HOFFNER (1998), os constituintes do resíduo podem apresentar uma contribuição positiva, negativa ou inerte para as reações de formação da resistência. Resíduos com hidróxido de cálcio livre podem contribuir na reação de aumento da resistência, mas um excesso de hidróxido irá elevar o pH e aumentar a solubilidade de metais anfóteros. Sais de alguns metais tais como manganês, estanho, cobre e chumbo podem aumentar o tempo de fixação e diminuir a resistência das matrizes cimentícias.

MINOCHA et al. (2003), relatam que os metais normalmente provocam efeitos deletérios principalmente na resistência e durabilidade de sistemas aglomerantes e estes efeitos são maximizados com o aumento de sua concentração. Além disso, o zinco utilizado neste trabalho de acordo com STEPHAN et al. (1999), promove um retardo na hidratação do cimento e no tempo de pega. Na

forma de óxido prejudica a resistência da fase aluminato de cálcio hidratado, retarda fortemente o tempo de pega e a resistência à compressão decresce nas primeiras idades (MURAT e SORRENTINO, 1996; OLMO et al., 2001). ASAVAPISIT e RUENGRIT (2005) avaliaram o tempo de pega em uma pasta de cimento com adição de 10% de hidróxido de zinco em massa e observaram que houve uma significativa redução no tempo de pega, de 207 minutos para 99 minutos, não havendo, aumento de resistência do material nos primeiros três dias.

Apesar dos resultados obtidos para RC diferir do comportamento dos trabalhos referidos, estes se mostraram satisfatórios, estando em consonância com BRITO (2007), segundo o autor o material E/S apresentando valores superiores a 1,00 MPa 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 e ainda poderá ser disposto em aterro sanitário. Vale ressaltar que a utilização do material E/S deverá ser em função, também, do recomendado para cada aplicação industrial.

A Tabela 19 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de resistência à compressão, baseado nos resultados apresentados na Tabela 18.

Tabela 19 – Análise de Variância (ANOVA) para resistência à compressão

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM _{aj})	Valor P *
Efeito principal	2	23,56	11,78	0,106
Fator P	1	18,91	18,91	0,062
Fator T	1	4,65	4,65	0,271
Interação P e T	1	0,55	0,55	0,683
Erro Residual	4	11,40	2,85	0,683
Puro Erro	4	11,40	2,85	-
Total	7	35,51	-	-
R ² = 66,34%		R ² max = 67,89%	R = 0,81	

LEGENDA: G.L: Graus de liberdade; t: Fator tempo; %: Fator Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; SQ: Soma de Quadrado; QM_{aj}: Quadrado Médio ajustado; Valor P*: ≤ 0,10.

Fonte: (MINITAB 16.0,2009).

Os dados apresentados na Tabela 19 mostram que houve efeito significativo ao nível de 10% de probabilidade para o fator percentual de RSS e interação dos

fatores tempo de cura para as matrizes cimentícias e percentual de RSS, o que é válido afirmar com 90% de confiança que o percentual de RSS e a interação entre os fatores (% RSS e tempo de cura), influenciam na resistência à compressão. A ANOVA apresentou o valor de P para os efeitos principais igual a 0,106 que é maior do que o nível de significância adotado (0,1). Pode-se afirmar, então, com 90% de confiança, que as médias não são diferentes entre si, para o fator tempo ($p > 0,1$). Por outro lado, pode-se afirmar com 90% de confiança que o fator percentagem de RSS influencia na RC ($p \leq 0,1$).

A variação explicável para o modelo é igual a 66,34%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 67,89%. O modelo consegue explicar 66,34% de 67,89%. O modelo que descreveu satisfatoriamente os dados está apresentado na expressão (24).

Na expressão (24) os coeficientes do modelo foram significativos para a percentual de RSS e a interação entre o percentual e o tempo.

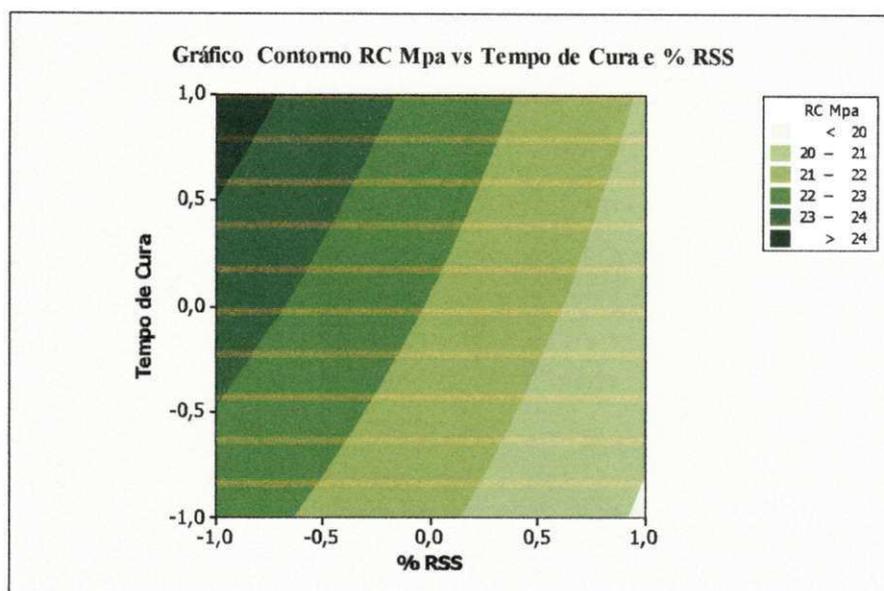
$$\hat{Y} \text{ (MPa)} = 21,94 - 1,53P - 0,26 P \times T \quad (24)$$

Onde:

T – Tempo de cura das matrizes cimentícias

P – Percentual de resíduo sólido sintético

O Gráfico 1 mostra as regiões para a RC com os níveis dos fatores percentagem de RSS e interação entre percentagem de RSS e tempo de cura. No qual é possível observar que a melhor região para o resultado de RC, encontra-se na parte superior esquerda do gráfico, em que o valor está situado na faixa maior (>) do que 24 MPa para resistência à compressão.

Gráfico 1 – Contorno para os níveis e fatores da RC

A partir do modelo obtido (Expressão (23)) e do gráfico de contorno 1, foi possível obter os seguintes valores estimados para a RC, conforme exposto na Tabela 20.

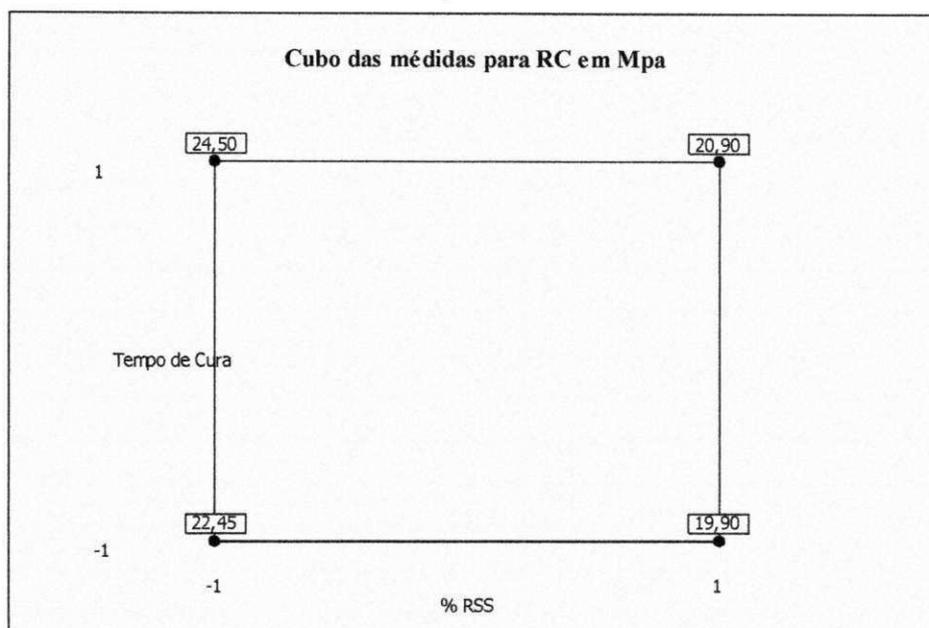
Tabela 20 – Valor Estimado para RC

Valor Codificado (Fator Percentagem)	Valor Codificado (Fator Tempo)	Valor da RC Estimado (MPa)
+ 1,0 (40%)	+ 1,0 (28 dias)	20,11
+ 0,5 (35%)	+ 0,5 (24,5 dias)	21,11
0 (30%)	0 (21 dias)	21,94
- 0,5 (25%)	- 0,5 (17,5 dias)	22,64
- 1,0 (20%)	- 1,0 (14 dias)	23,21

Na Tabela 20, o valor estimado refere-se ao valor para RC para os diversos níveis. Observa-se que os níveis baixos dos fatores favorecem a um valor maior para resistência à compressão.

O Gráfico 2 apresenta os valores médios obtidos experimentalmente para os níveis baixos (-1) e altos (+1) e para os fatores percentagem de RSS e interação (%RSS e tempo de cura).

Gráfico 2 – Cubo das médias com os valores significativos da RC com níveis dos fatores



De acordo com o Gráfico 2, observa-se que o maior valor para as médias de RC, refere-se ao tratamento CP2 (20% RSS e 28 dias de cura). Em condições similares as utilizadas por ROCHA (2010), com uso e incorporação RSS contendo chumbo em percentagem de 10% e 20% em matrizes cimentícias curadas por 28 dias tendo como aglomerante o cimento *Portland* CII-F-32, diferenciando nos seguintes aspectos tipo de resíduo e tipo de cura, a autora obteve um valor para RC de 20,41 MPa para um dos tratamentos do seu estudo, semelhante aos resultados encontrados neste trabalho. GOLLMANN et al. (2010), utilizando resíduo contendo (10%) chumbo e fazendo uso do Cimento *Portland* Comum para o processo de E/S obtiveram valores de RC de 42,6 MPa, bem superiores aos encontrados nos tratamentos desta pesquisa.

A resistência à compressão foi avaliada por DEJA (2002), em matrizes cimentícias curadas em diferentes tempos de cura, o autor obteve valores para RC de 34,1 MPa com incorporação de 20% de resíduo contendo chumbo e 36,2 MPa para 1% de resíduo contendo o mesmo metal. A integridade e durabilidade das matrizes também foram avaliadas com resíduo contendo 10% e 1% de zinco, o autor obteve correspondentes valores de 30,1 MPa e 32,1 MPa respectivamente para RC. Como tal, o autor concluiu que a adição de zinco provoca uma diminuição à RC atingindo 15% do valor de referência, já para o chumbo o valor foi inferior a 10%.

Constatando que a adição de metais pesados tem influência direta na resistência à compressão das matrizes cimentícias

4.3.3 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA)

A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de capacidade de absorção de água (CAA), em que a maior percentagem de absorção de água ocorreu para as matrizes curadas por 14 dias no processo de E/S e 20% de RSS incorporado, para estes níveis, a média da CAA foi igual a 18,87%.

Tabela 21 – Resultados para o ensaio de capacidade de absorção de água (CAA)

Tratamento	Fator Percentagem (p) <i>cod.</i>	Fator Tempo (t) <i>Cód.</i>	Nível do fator Percentagem	Nível do fator Tempo	% Capacidade de absorção de água (CAA)
CP ₁	-1	-1	20	14	18,96
CP ₂	+1	-1	40	14	18,01
CP ₃	-1	+1	20	28	14,60
CP ₄	+1	+1	40	28	10,74
CP ₅	-1	-1	20	14	18,78
CP ₆	+1	-1	40	14	18,67
CP ₇	-1	+1	20	28	14,58
CP ₈	+1	+1	40	28	10,96

Com base nos resultados da Tabela 21, pode-se perceber que a CAA para as matrizes cimentícias, estão em consonância com o limite definido pelo Protocolo (BRITO, 2007), ou seja, menor que 40% e com a NBR 9778 (ABNT, 1987), estão todos dentro dos limites aceitáveis.

GUIMARÃES (2008) obteve percentuais entre 20% e 29% de CAA, quando utilizou Cimento *Portland* para estabilizar e solidificar lodo de curtume. Para o maior percentual de lodo usado e menor tempo de cura, ocorreu o maior percentual de absorção de água. No caso específico deste trabalho ocorreu o inverso, para o menor percentual de RSS e menor tempo de cura, ocorreu o maior valor percentual para a CAA do material E/S, comportamento semelhante foi verificado no trabalho

de (ROCHA, 2010), a autora obteve percentuais médios de 21,2% de CAA para adição de 10% de RSS nas matrizes e 18,5% de CAA para adição de 20% de RSS nas matrizes cimentícias.

A Tabela 22 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de CAA, baseado nos resultados apresentados na Tabela 21.

Tabela 22 – Análise de Variância (ANOVA) para CAA

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM _{aj})	Valor P*
Efeito principal	2	78,38	39,19	0,000
Fator P	1	9,11	9,11	0,000
Fator T	1	9,11	69,2	0,000
Interação % e t	1	5,15	5,15	0,001
Erro Residual	4	0,25	0,06	0,001
Puro Erro	4	0,25	0,06	
Total	7	83,79		
R ² = 93,54%	R ² max = 99,70%	R = 0,97		

LEGENDA: G.L: Graus de liberdade; t: Fator tempo; %: Fator Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; SQ: Soma de Quadrado; QM_{AJ}: Quadrado Médio ajustado; *Valor P: ≤ 0,05.

Os dados apresentados na Tabela 22 mostram que houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo de cura e percentagem de RSS) e interação, pois, o *valor de P* foi menor ou igual a 0,05. A variação explicável para o modelo foi igual a 93,54%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 99,70%. O modelo consegue explicar 93,54%. O restante (6,46%) são os erros devido ao acaso ou do processo de estabilização por solidificação. O valor de R (correlação) foi igual a 0,97 mostrando que os valores apresentam uma correlação adequada.

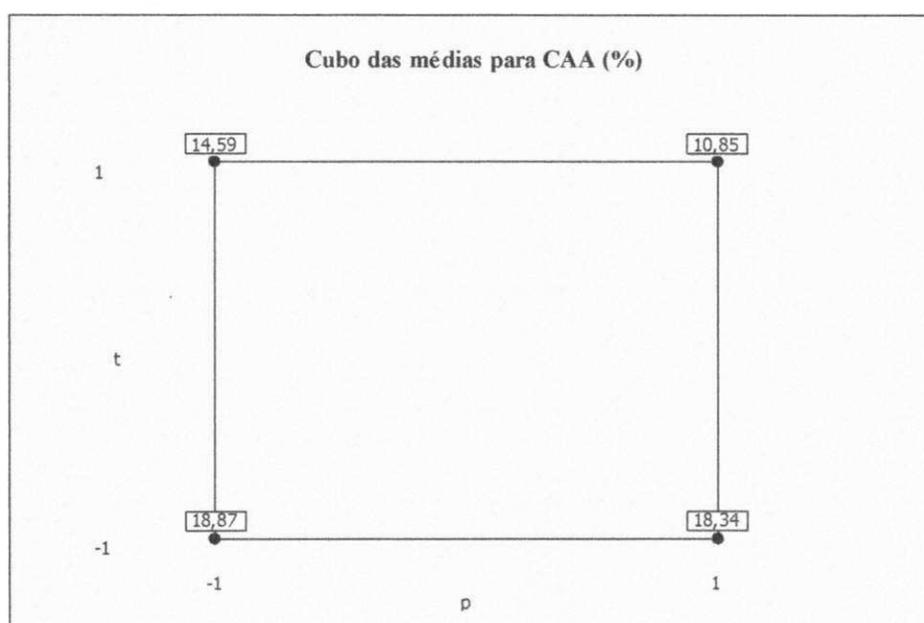
O modelo que descreveu satisfatoriamente os dados está apresentado na expressão (25), em que os coeficientes do modelo para capacidade de absorção de água foram todos significativos ao nível de 5% de probabilidade.

$$\hat{Y} (\%) = 15,66 - 1,06 P - 2,94 T - 0,802 P \times T \quad (25)$$

A ANOVA mostrou que o tempo e a percentagem de RSS influenciaram na CAA dos materiais E/S, logo, o modelo da Expressão (25) corrobora a ANOVA indicando os coeficientes e os fatores significativos do modelo.

Na expressão (25) a percentagem de resíduo sólido sintético, o tempo de cura e a interação destes fatores influenciaram na CAA. Substituindo o fator percentagem (%) pelo valor codificado (+1) e substituindo o fator tempo (t) pelo valor codificado (+1) pode-se estimar uma CAA igual a 10,85% (valor estimado). Este valor foi igual aos valores médios para 40% e 28 dias de cura que foi 10,85% de absorção de água (valor experimental), que foi o valor obtido experimentalmente para os níveis (+ 1 e +1). O Gráfico 3 mostra os valores médios obtidos experimentalmente para os níveis baixos (-1) e altos (+1) e para os fatores percentagem e para o fator tempo.

Gráfico 3 – Valores significativos para CAA com níveis e fatores



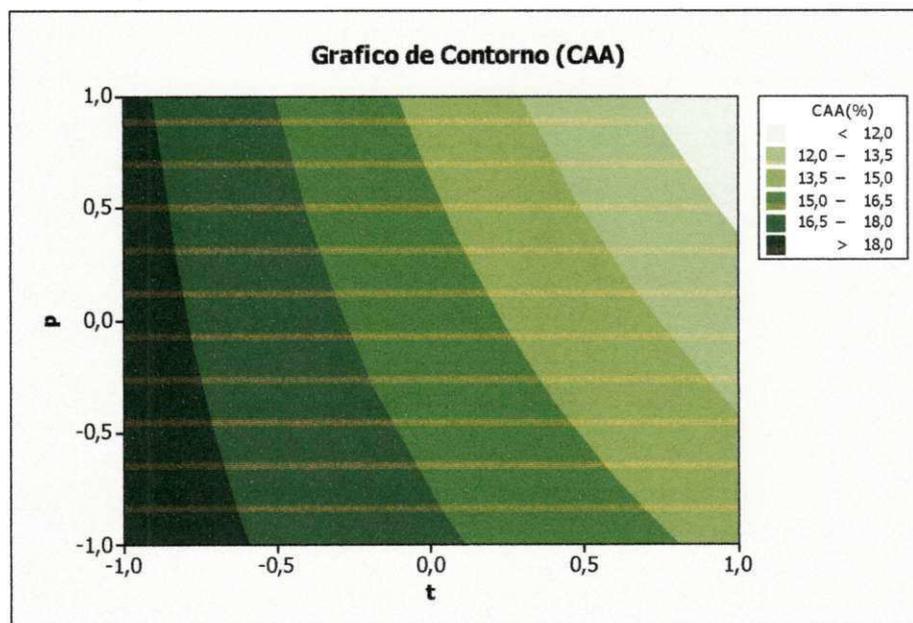
Para avaliar as respostas médias em todas as combinações de níveis dos fatores de CAA, utilizou-se o Gráfico 3. O material E/S que obteve menor valor para CAA (10,85%), foi o curado por 28 dias e com percentual de RSS de 40%, foi verificado que o tempo de cura e o percentual de RSS influenciam na CAA. Brito e Soares (2009), constataram que a diminuição nos percentuais de CAA, permite a elevação da resistência dos materiais estabilizados e solidificados. GOLLMANN et al. (2010), sugerem a incorporação do chumbo em materiais estabilizados e

solidificados, uma vez que a adição do metal implica em uma força adicional para as matrizes cimentícias, não permitindo a retenção de água no interior das matrizes.

Em todos os tratamentos realizados neste trabalho os resultados para CAA estão de acordo com os padrões exigidos. Em relação á influência de metais na CAA, os resultados corroboram aos de ROCHA (2010), GOLLMANN et al. (2010) e PINTO et al. (2005).

O Gráfico 4 mostra as regiões para a CAA para os níveis dos fatores percentagem de RSS e tempo de cura. Sendo possível observar que a melhor região para o resultado de CAA, encontra-se na parte superior direita do gráfico, em que o valor está situado na faixa menor (<) do que 12% de absorção de água.

Gráfico 4 – Contorno para os níveis e fatores da CAA



A partir do modelo obtido (Expressão (25)) e do gráfico de contorno (Gráfico 4), foi possível obter os seguintes valores estimados para a CAA, conforme Tabela 23.

Tabela 23 – Valor Estimado da Capacidade de Absorção de Água

Valor Codificado (Fator Percentagem)	Valor Codificado (Fator Tempo)	Valor da CAA Estimado (%)
+ 1,0 (40%)	+ 1,0 (28 dias)	10,85

+ 0,5 (35%)	+ 0,5 (24,5 dias)	13,46
0 (30%)	0 (21 dias)	15,66
- 0,5 (25%)	- 0,5 (17,5 dias)	17,47
- 1,0 (20%)	- 1,0 (14 dias)	18,87

Na Tabela 23, o valor estimado refere-se ao valor da CAA para os diversos níveis. Observa-se que os níveis baixos dos fatores favorecem a um valor da capacidade de absorção de água maior (valores codificados: -0,5 e +0,5 e -1,0 e +1,0).

4.3.4 UMIDIFICAÇÃO E SECAGEM (U/S)

Na Tabela 24 estão apresentados os resultados obtidos para o ensaio de umidificação e secagem, de acordo com a WTC (1991). O ensaio de U/S é um parâmetro importante para verificar a durabilidade das matrizes cimentícias quando submetidas a mudanças de temperatura.

Segundo BRITO (2007), os corpos de prova para serem aprovados neste ensaio, a perda em massa do material, após 6 ciclos de umidificação e secagem não deve ser superior a 15% em relação a sua massa inicial.

Tabela 24 – Resultados para o ensaio de Umidificação e Secagem (U/S)

Tratamento	Fator Porcentagem (p) cod.	Fator Tempo (t) Cód.	Nível do	Nível do fator Tempo	% Umidificação /Secagem (U/S)
			fator Percenta gem		
CP ₁	-1	-1	20	14	3,48
CP ₂	+1	-1	40	14	2,23
CP ₃	-1	+1	20	28	1,31
CP ₄	+1	+1	40	28	2,03
CP ₅	-1	-1	20	14	3,96
CP ₆	+1	-1	40	14	2,78
CP ₇	-1	+1	20	28	1,67
CP ₈	+1	+1	40	28	1,93

Os valores obtidos para o ensaio de umidificação e secagem (U/S), revelaram que a maior percentagem de umidificação/secagem ocorreu para 14 dias de cura do processo de E/S e 20% de RSS, ou seja, para estes níveis a média da (U/S) foi igual a 3,72%. Os resultados apresentados na Tabela 23 indicaram que um percentual menor de RSS e um menor tempo de cura para as matrizes cimentícias, ocasionam maior percentagem de umidificação e secagem no material E/S.

STEGMMAN e COTÊ (1990) avaliaram o ensaio de U/S em materiais E/S, as amostras analisadas apresentaram índice de 73% de aprovação, ou seja, apresentaram percentuais de perda de massa inferiores a 15%, limite baseado no Protocolo da França e no WTC do Canadá (WTC, 1991). No presente trabalho, os valores médios de todos os tratamentos estão abaixo do LMP de 15%.

A Tabela 25 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de umidificação e secagem baseado nos resultados apresentados na Tabela 24.

Tabela 25 – Análise de Variância (ANOVA) para umidificação/secagem

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM _{aj})	Valor P*
Efeito principal	2	4,11	2,05	0,006
Fator %	1	0,27	0,27	0,144
Fator <i>t</i>	1	3,84	3,84	0,002
Interação % e <i>t</i>	1	1,43	1,43	0,014
Erro Residual	4	0,33	0,08	0,014
Puro Erro	4	0,33		
Total	4	5,87		
R ² = 69,99%	R ² max = 94,32%	R = 0,84		

LEGENDA: G.L: Graus de liberdade; *t*: Fator tempo; %: Fator Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; SQ: Soma de Quadrado; QM_{aj}: Quadrado Médio ajustado; *Valor P: ≤ 0,05

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,006 que é menor ou igual do que o nível de significância adotado (0,05) para o fator tempo de cura e 0,014 para interação entre os efeitos tempos de cura e percentual de RSS. Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto,

rejeitam-se a hipótese nula (H_0) e os fatores tempo de cura, bem como as interações entre a idade das amostras e a percentagem de RSS incorporado as matrizes influenciaram na variável resposta (U/S).

De acordo com a Tabela 25, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 69,99%, o que significa dizer que 69,99% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável (R^2_{max}) foi de 94,32%. Os 24,33% restantes não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos à aleatoriedade do experimento.

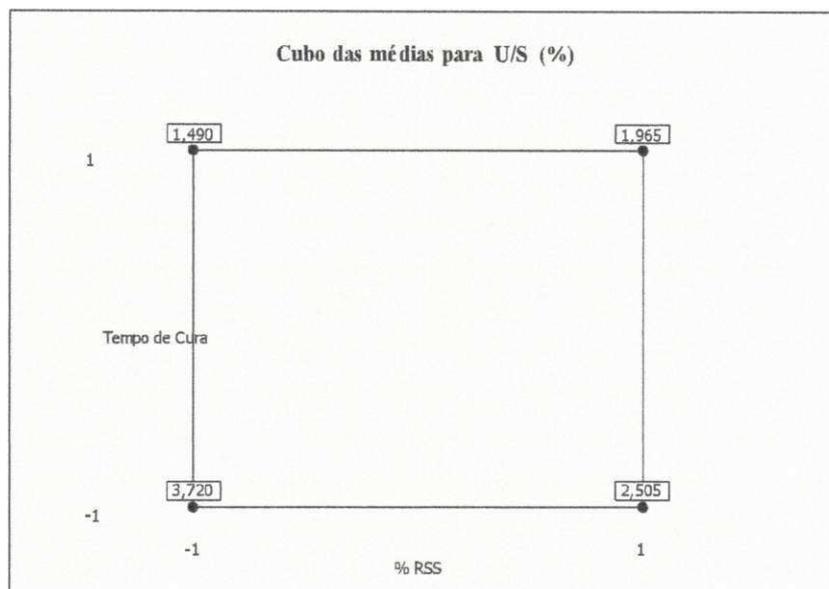
O modelo que descreveu satisfatoriamente os dados está apresentado na expressão (26), onde os coeficientes do modelo para tempo de cura e interação entre os efeitos tempo de cura e percentual de RSS para umidificação e secagem foram significativos ao nível de 5% de probabilidade.

$$\hat{Y}(\%) = 2,42 - 0,6925 T - 0,4225 P \times T \quad (26)$$

Na expressão (26) o tempo de cura e a interação dos fatores percentagem de RSS e tempo de cura influenciaram na umidificação e secagem. Substituindo o fator tempo de cura (T) pelo valor codificado (-1) e substituindo a percentagem de RSS (P) pelo valor codificado (-1) pode-se estimar um valor para U/S igual a 3,54% (valor estimado). Este valor foi bem próximo aos valores médios para 20% de RSS e 28 dias de cura que foi 3,72% para U/S (valor experimental), que foi o valor obtido experimentalmente para os níveis (-1 e -1). O Gráfico 5 mostra os valores médios obtidos experimentalmente para os níveis baixos (-1) e altos (+1) e para os fatores percentagem e para o fator tempo para o ensaio de U/S.

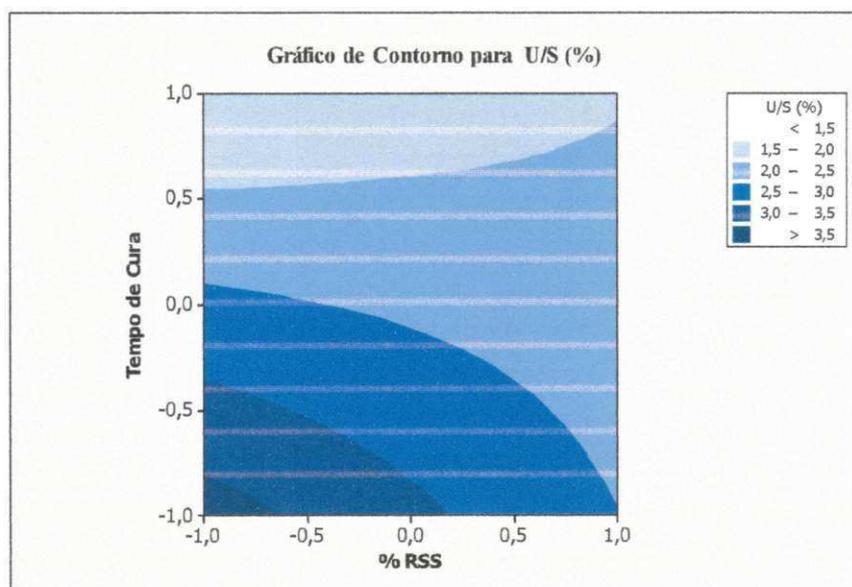
Avaliando as respostas médias observadas para Gráfico 5, os efeitos principais de todas as combinações (20% e 40% de RSS e tempo de cura 14 e 28 dias). O tratamento que obteve menor perda de massa (1,490%) foi a matriz com 20% de RSS curada por 28 dias.

Gráfico 5 – Valores significativos para U/S com níveis e fatores



O Gráfico 6 mostra as regiões para o ensaio de U/S para os níveis dos fatores percentagem de RSS e tempo de cura.

Gráfico 6 – Contorno para os níveis e fatores para U/S



O Gráfico 6 mostra que a melhor região para o resultado de umidificação e secagem, encontra-se na parte inferior do gráfico, em que o valor está situado na faixa (>) do que 3,5% para perda de massa das matrizes cimentícias. A partir do

modelo obtido Expressão (26) e do gráfico de contorno (Gráfico 6), foi possível obter os seguintes valores estimados para U/S, conforme Tabela 26.

Tabela 26 – Valor Estimado para Umidificação e Secagem

Valor Codificado (Fator Percentagem)	Valor Codificado (Fator Tempo)	Valor da CAA Estimado (%)
+ 1,0 (40%)	+ 1,0 (28 dias)	1,30
+ 0,5 (35%)	+ 0,5 (24,5 dias)	1,97
0 (30%)	0 (21 dias)	2,42
- 0,5 (25%)	- 0,5 (17,5 dias)	2,66
- 1,0 (20%)	- 1,0 (14 dias)	3,54

Na Tabela 26, o valor estimado refere-se ao valor para umidificação e secagem dos diversos níveis. Observa-se que os níveis altos dos fatores favorecem a um menor valor de perda de massa das matrizes cimentícias.

Após os ensaios de RC, U/S e CAA verificou-se que o melhor tratamento para estes critérios foi o CP2 (20% RSS e 28 dias de cura) com média de 24,5 MPa para RC, CP2 (20% RSS e 28 dias de cura) com valores médios de 1,49% para U/S e o tratamento CP4 (40% RSS e 28 dias de cura) com média de 10,85% para CAA.

4.4 IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES

Os resultados para as variáveis dependentes estão apresentados para lixiviação e solubilização referentes aos metais pesados: Zinco e Chumbo.

4.4.1 LIXIVIAÇÃO

De acordo com VAN DER SLOOT (2000) os resultados dos ensaios de lixiviação podem ser expressos tanto como concentração lixiviada em mg.L^{-1} ou constituinte liberado em mg.kg^{-1} . O autor relata que a decisão da escolha deve considerar o tipo de comparativo que se deseja realizar. Nesse sentido, tendo como finalidade abranger a possibilidade de comparação dos resultados e como amostra

estudada é um material sólido, os resultados da lixiviação são apresentados em mg.kg^{-1} .

O ensaio de lixiviação foi aplicado para a quantificação de chumbo e zinco em quatro diferentes tratamentos para os materiais estabilizados por solidificação. No extrato lixiviado do RSS do presente trabalho determinou para o zinco uma concentração de 6300 mg.kg^{-1} , antes da aplicação do processo de E/S. Após a E/S as concentrações para o zinco, não foram detectadas no extrato lixiviado pelo método espectrométrico utilizado nessa pesquisa, o que já era esperado uma vez que, foram realizados testes preliminares nas matrizes cimentícias e o metal não foi detectado.

Na Tabela 27 estão apresentados os resultados obtidos para quantificação das concentrações de chumbo no extrato lixiviado.

Tabela 27 – Resultados para o ensaio de Lixiviação

Tratamento	Fator	Fator	Nível do	Nível do	Lixiviação (mg.Kg^{-1})
	Percentagem (p) Cód.	Tempo (t) Cód.	fator Percentagem	fator Tempo	
CP ₁	-1	-1	20	14	12,56
CP ₂	+1	-1	40	14	16,95
CP ₃	-1	+1	20	28	9,37
CP ₄	+1	+1	40	28	11,39
CP ₅	-1	-1	20	14	10,96
CP ₆	+1	-1	40	14	13,36
CP ₇	-1	+1	20	28	8,97
CP ₈	+1	+1	40	28	10,57

Com base na Tabela 27 verifica-se que o ensaio de lixiviação, revelou que a maior quantidade lixiviável ocorreu para 14 dias de E/S e 40% de RSS, ou seja, para estes níveis a média da lixiviação foi igual a $16,65 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Para o material ser considerado classe II não perigoso, o limite máximo permissível para a lixiviação do chumbo deve ser igual ou menor a $20,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (BRITO, 2007). Os resultados obtidos neste trabalho para o extrato lixiviado dos tratamentos estão em consonância como os padrões exigidos, logo as matrizes cimentícias são classificadas como material não perigoso classe II.

Verifica-se pelos resultados da análise de espectrometria de absorção atômica para o chumbo que houve uma redução considerável deste metal, comparando com o resultado da lixiviação do chumbo para o RSS antes do processo de E/S que era de 29840 mg.kg^{-1} , a diminuição na concentração do chumbo deixa claro que ele sofreu algum mecanismo de imobilização efetivo na matriz de cimento, comprovando a estabilização do metal na matriz. Comparando-se os resultados de chumbo para os CPs curados em tempos de cura iguais e percentuais de RSS diferentes observa-se uma concentração superior para os CPs com 40 % de RSS, o que pode ser justificado devido à concentração deste elemento ser superior para este tratamento.

Os valores para lixiviação do chumbo no presente trabalho foram menores que o esperado. No trabalho de ROCHA (2010), a autora utilizando 20% de RSS e 28 dias de cura para o processo de E/S, encontrou valores de lixiviação para chumbo de $22,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, $30,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, $19,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $14,00 \text{ mg.kg}^{-1}$, bem superiores aos encontrados neste trabalho $9,37 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $8,97 \text{ mg.kg}^{-1}$. Silva (2007) observou que o chumbo era lixiviado em uma concentração muito menor do que o esperado, com base na solubilidade do seu hidróxido. A explicação desse autor foi que possivelmente pode ocorrer uma forte complexação do Pb na matriz de cimento.

A Tabela 28 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de lixiviação baseado nos resultados apresentados na Tabela 27.

Tabela 28 – Análise de Variância (ANOVA) para lixiviação

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM _{aj})	Valor P*
Efeito principal	2	136,43	18,21	0,033
Fator P	1	13,55	13,55	0,061
Fator T	1	22,88	22,88	0,028
Interação P e T	1	1,25	1,25	0,476
Erro Residual	4	8,14	2,03	0,476
Puro Erro	4	8,14		
Total	7	45,82		
R ² = 79,49%	R ² max = 82,23%	R = 0,89		

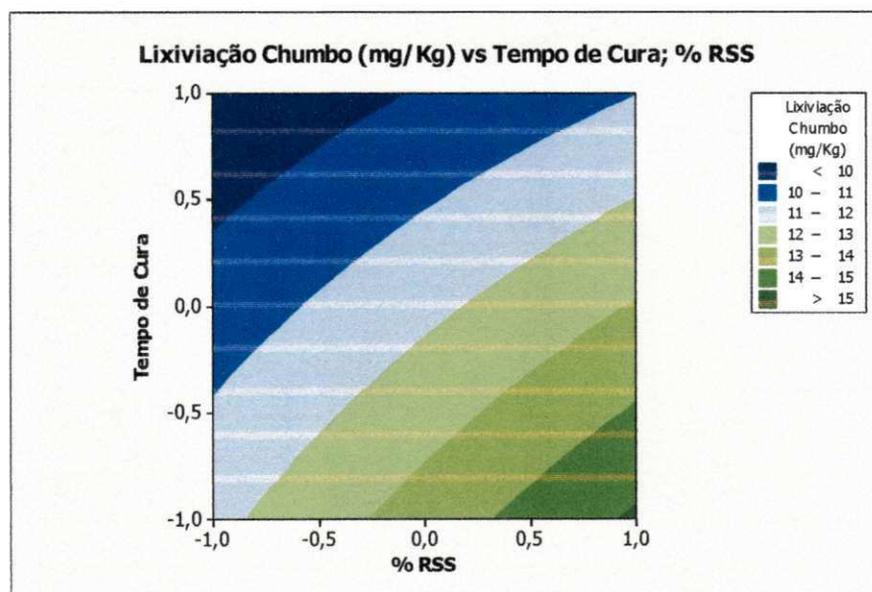
A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,028 (Fator T) que é menor ou igual ao nível de significância adotado para o ensaio de lixiviação (0,05). Portanto pode-se afirmar com 95% de confiança que o fator tempo de cura influenciou na variável resposta lixiviação. O fator tempo associado ao fator percentagem de RSS não influenciaram nos resultados da lixiviação (valor de $p = 0,476$). De acordo com a Tabela 28, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 79,49%, o que significa dizer que 79,49% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável (R^2_{max}) foi de 82,23%. Pode-se afirmar que do total de 82,23%, o modelo consegue explicar 79,49%. (vide expressão (27)).

O modelo que descreveu satisfatoriamente os dados está apresentado na expressão (27), onde o coeficiente do modelo para tempo de cura foi significativo ao nível de 5% de probabilidade.

$$\hat{Y} (\text{mg.Kg}^{-1}) = 11,76 - 1,69 T \quad (27)$$

O Gráfico 7 mostra as regiões para a lixiviação e para os níveis dos fatores percentagem de RSS e interação entre (percentagem de RSS e tempo de cura).

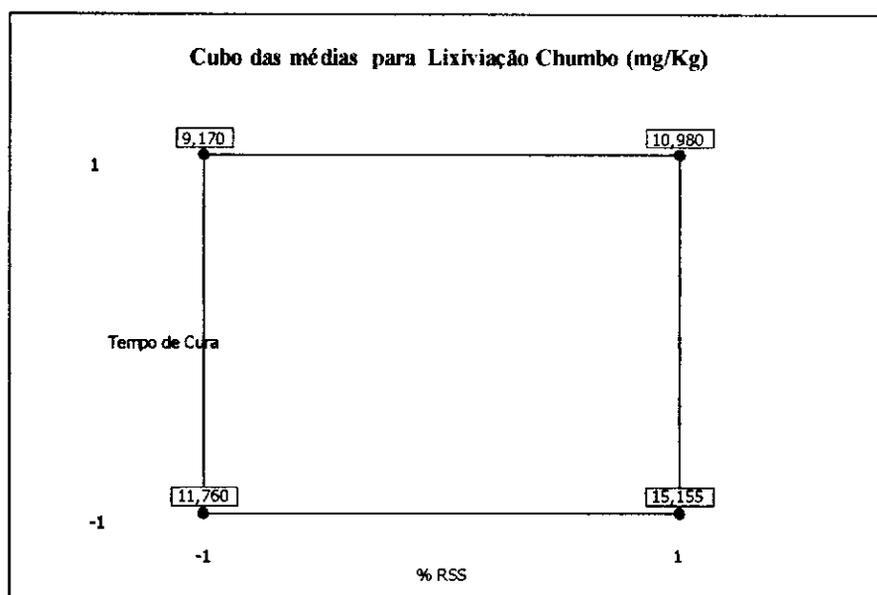
Gráfico 7 – Contorno para lixiviação



O Gráfico 7 mostra que a melhor região para o resultado de lixiviação, encontra-se na parte superior esquerda do gráfico, em que o valor está situado na faixa menor (<) do que 10 mg.kg^{-1} de chumbo quantificado no extrato lixiviado.

O Gráfico 8 mostra os valores médios obtidos experimentalmente para os níveis baixos (-1) e altos (+1) e para os fatores percentagem de RSS e interação (%RSS e tempo de cura) para o ensaio de lixiviação.

Gráfico 8 – Valores significativos para lixiviação com níveis e fatores



Os resultados obtidos para todos os tratamentos foram satisfatórios, tendo em vista que, os materiais estabilizados e solidificados foram classificados como não perigosos, com isso as matrizes cimentícias foram submetidas ao ensaio de solubilização, para definir suas respectivas subclasses (IIA ou IIB), conforme ABNT NBR 10006 (2004c).

4.4.2 SOLUBILIZAÇÃO

O ensaio de solubilização foi aplicado para determinar as concentrações de zinco e chumbo nas matrizes E/S e classificá-las como classe IIA (não inerte) ou classe IIB (inerte). Assim como no ensaio de lixiviação, o zinco também não foi detectado no extrato solubilizado dos tratamentos utilizados.

A Tabela 29 mostra os resultados obtidos para o ensaio de solubilização, em que a maior quantidade de contaminante solubilizado ocorreu para 14 dias de cura e 40% de RSS, ou seja, para estes níveis a média da solubilização foi igual a 19,18 mg.kg⁻¹.

Tabela 29 – Resultados para o ensaio de Solubilização

Tratamento	Fator Porcentagem (p) <i>cod.</i>	Fator Tempo (t) <i>Cód.</i>	Nível do fator Porcentagem m	Nível do fator Tempo	Solubilização (mg.Kg ⁻¹)
CP ₁	-1	-1	20	14	7,08
CP ₂	+1	-1	40	14	19,36
CP ₃	-1	+1	20	28	4,32
CP ₄	+1	+1	40	28	16,13
CP ₅	-1	-1	20	14	6,48
CP ₆	+1	-1	40	14	19,00
CP ₇	-1	+1	20	28	3,00
CP ₈	+1	+1	40	28	15,20

Os resultados obtidos na Tabela 29 mostraram que, para todos os tratamentos as matrizes cimentícias podem ser classificadas, como não inerte (Classe IIA), pois os valores estão acima do limite máximo permissível para o chumbo que é de 0,02 mg.kg⁻¹ ABNT NBR 10006 (2004c).

A Tabela 30 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de solubilização do chumbo baseado nos resultados apresentados na Tabela 29.

Tabela 30 – Análise de Variância (ANOVA) para Solubilização

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM _{aj})	Valor P*
Efeito principal	2	319,81	159,91	0,000
Fator P	1	297,80	297,80	0,000
Fator T	1	22,01	22,01	0,002
Interação P e T	1	0,078	0,078	0,677
Erro Residual	4	1,55	0,387	0,677
Puro Erro	4	1,55		
Total	7	321,44		
R ² = 99,49%	R ² max =99,52%	R=0,99		

LEGENDA: G.L: Graus de liberdade; t: Fator tempo; %: Fator Porcentagem; R²: Coeficiente de Determinação; SQ: Soma de Quadrado; QM_{AJ}: Quadrado Médio ajustado; Valor P*: ≤ 0,05.

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,000 que é menor ou igual do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, rejeitam-se as hipóteses nulas (H_0) e os fatores Percentagem de RSS e Tempo de cura das matrizes cimentícias influenciaram na variável resposta (Lixiviação). Segundo a Tabela 29, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 99,49%, o que significa dizer que 99,49% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável (R^2_{max}) foi de 99,52%. Os 0,03% restantes não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos à aleatoriedade do experimento.

O modelo que descreveu satisfatoriamente os dados está apresentado na expressão (28), onde os coeficientes do modelo para tempo de cura e percentual de RSS foram significativos ao nível de 5% de probabilidade.

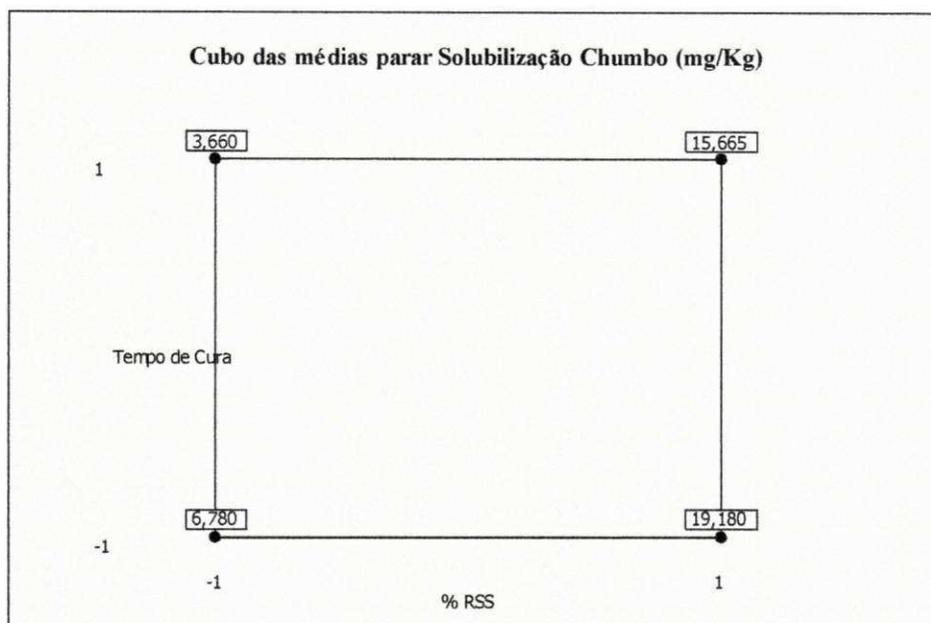
$$\hat{Y} \text{ (mg.Kg}^{-1}\text{)} = 11,32 - 6,10 T - 1,65 P \quad (28)$$

Na expressão (28) o tempo de cura e a percentagem de RSS influenciaram na solubilização. Substituindo o fator tempo de cura (T) pelo valor codificado (-1) e substituindo a percentagem de RSS (P) pelo valor codificado (-1) pode-se estimar um valor para lixiviação igual a 19,07% (valor estimado). Este valor foi bem próximo aos valores médios para 40% de RSS e 14 dias de cura que foi 19,18% para solubilização (valor experimental), que foi o valor obtido experimentalmente para os níveis (+ 1 e -1). O Gráfico 9 mostra os valores médios obtidos experimentalmente para os níveis baixos (-1) e altos (+1) e para os fatores percentagem e para o fator tempo para o ensaio de U/S.

O Gráfico 9 mostra os valores médios obtidos experimentalmente para os níveis baixos (-1) e altos (+1) e para os fatores percentagem de RSS e interação (%RSS e tempo de cura) para o ensaio de solubilização.

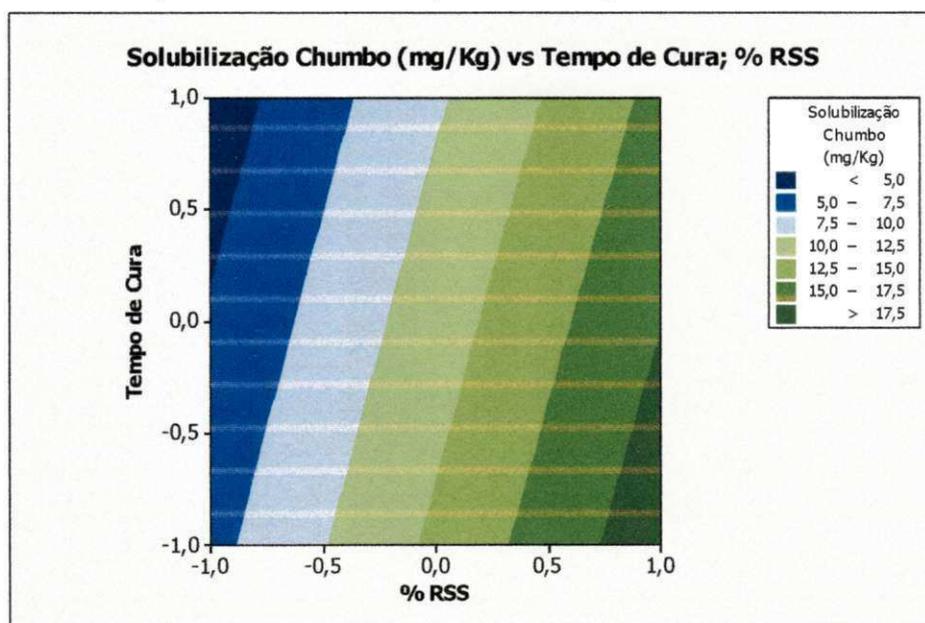
Avaliando as respostas médias observadas no Gráfico 9, os efeitos principais de todas as combinações (20% e 40% de RSS e tempo de cura 14 e 28 dias). Tem sido observado que o tratamento que obteve menor solubilização para a chumbo foi a matriz com 20% de RSS curada por 28 dias que corresponde ao valor médio de 3, 660 mg.Kg⁻¹.

Gráfico 9 – Valores significativos para solubilização com níveis e fatores



O Gráfico 10 mostra as regiões para o ensaio de solubilização para os níveis dos fatores percentagem de RSS e tempo de cura.

Gráfico 10 – Contorno para os níveis e fatores para solubilização



O Gráfico 10 mostra que a melhor região para o resultado de solubilização, encontra-se na parte inferior direita do gráfico, em que o valor está situado na faixa menor (<) do que 5,0 mg.Kg⁻¹ para solubilização do chumbo.

A partir do modelo obtido na Expressão (28) e do gráfico de contorno (Gráfico 10), foi possível obter os seguintes valores estimados para solubilização, conforme Tabela 31.

Tabela 31 – Valor Estimado para solubilização

Valor Codificado (Fator Percentagem)	Valor Codificado (Fator Tempo)	Valor Estimado (mg.Kg⁻¹)
+ 1,0 (40%)	+ 1,0 (28 dias)	3,57
+ 0,5 (35%)	+ 0,5 (24,5 dias)	7,44
0 (30%)	0 (21 dias)	11,32
- 0,5 (25%)	- 0,5 (17,5 dias)	15,19
- 1,0 (20%)	- 1,0 (14 dias)	19,07

Na Tabela 31, o valor estimado refere-se ao valor para solubilização dos diversos níveis. Observa-se que os níveis altos dos fatores favorecem a um menor valor para solubilização do chumbo nas matrizes cimentícias.

Segundo BRITO (2007), na realização do ensaio de solubilização o pH exerce influência no resultado final deste parâmetro, uma vez que, o pH afeta a liberação de contaminantes, pois determina a solubilidade destes em diferentes materiais. No presente trabalho o pH do extrato solubilizado variou entre 11,18 a 11,72, ou seja, todos os tratamentos apresentaram um elevado valor de pH, o que contribui para eficiência da mobilidade dos contaminantes nas matrizes cimentícias.

Cabe ressaltar que alguns metais possuem a tendência de lixiviar maior em valores extremos de pH. A solubilidade mínima da maioria dos hidróxidos metálicos ocorre aproximadamente dentro do intervalo de pH entre 7,5 a 11. Para alguns metais com caráter anfótero que é o caso dos metais utilizados no presente trabalho (chumbo e zinco) a solubilidade aumenta em condições extremamente alcalinas bem como em condições ácidas.

A lixiviação de metais como cobre, cádmio, zinco e chumbo, é tipicamente limitada quando o pH permanece acima de 8 ou 9, mas pode aumentar em pH muito elevado (acima de 11,5 ou 12) (SILVA,2007).

4.4.3 NITRATO

Para verificar a eficiência do processo de E/S na imobilização de contaminantes, efetuou-se determinações da concentração de nitrato no RSS e nas matrizes cimentícias para os 4 tratamentos.

Observou-se uma concentração de nitrato para o RSS de $11,51 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{N-NO}_3^-$ para o tratamento CP1 $1,90 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{N-NO}_3^-$; para o CP2, $0,81 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{N-NO}_3^-$; para o CP3 $2,68 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{N-NO}_3^-$ e para o CP4 $0,30 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{N-NO}_3^-$. Para todos os tratamentos houve uma redução significativa do contaminante e as concentrações obtidas estão abaixo do LPM para o nitrato $10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ ABNT NBR 10006 (2004c).

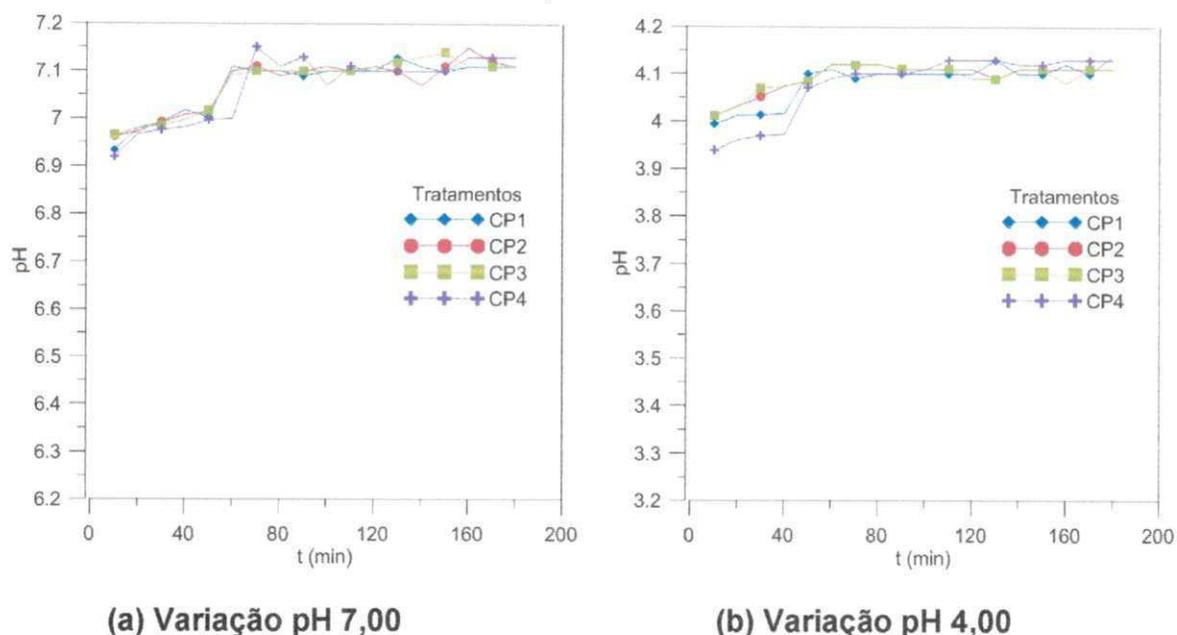
4.5 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA (CNA)

A capacidade de neutralização ácida foi quantificada no RSS e nos quatro tratamentos do processo de estabilização por solidificação. Durante o ensaio o pH foi mantido no valor pré-fixado $\pm 0,05$ por monitoramento contínuo durante as 6 horas com ajuste, sempre que ocorria variação com uma solução de HNO_3 1,00 M, conforme recomenda a norma NEN 7371 (2004).

De acordo com, CHEN et al., (2009) o efeito deletério dos ácidos minerais fortes em pastas de cimento solidificadas é em sequência $\text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4$, fato que justifica a utilização do ácido nítrico para avaliação deste parâmetro.

A CNA deve ser quantificada a um pH de referência. Neste trabalho, foram usadas duas faixas específicas de pH para determinação da capacidade de neutralização ácida dos materiais E/S. O pH 7,00 (referido como CNA pH7) e pH 4,00 (referido como CNA pH4).

O Gráfico 11 apresenta a variação temporal de pH 7 e pH 4 durante o ensaio de CNA.

Gráfico 11 – Variação Temporal das faixas de pH no ensaio de CNA

A partir dos pontos obtidos no Gráfico 11, é possível observar uma pequena dispersão dos valores de pH para cada faixa.

No ensaio de CNA o pH foi mantido próximo aos valores pretendidos pH 7,00 e pH 4,00 com auxílio de uma bureta digital, sempre que necessário adicionava-se gota a gota uma solução aquosa de HNO_3 1,00 M.

Quando a massa das matrizes cimentícias foi diluída em água respeitando a proporção L/S 50: 1, verificou-se que o pH da solução era fortemente básico para os 4 tratamentos realizados.

Nas matrizes cimentícias para a primeira extração a pH 7,00 referente ao tratamento CP1 (20% RSS e 14 dias de cura) o pH médio inicial determinado foi de 11,72, para o CP2 (20% RSS e 28 dias de cura) foi 11,50, para o CP3 (40% RSS e 14 dias de cura) foi 11,23 e para o CP4 (40% RSS e 28 dias de cura) foi de 11,30.

Na segunda extração a pH 4,00 os valores médios iniciais para cada tratamento foram CP1 11,05, CP2 10,58, CP3 10,55 e CP4 10,80. No início de cada extração (pH 7,00 e pH 4,00) havia alguma dificuldade para manter o pH no valor desejado, durante os 40 minutos iniciais do experimento. Em geral, ocorriam oscilações de pH entre 6,86 a 7,14 (para pH=7,00) e 3,93 a 4,11 (para pH=4,00) para a 1ª e 2ª extração, respectivamente. Estas variações no valor de pH podem justificar de algum modo, parte da dispersão nos resultados obtidos para o ensaio de CNA e disponibilidade relativa para lixiviação. Essa variação de pH foi semelhante a

que ocorreu no trabalho de QUINA (2005), o qual utilizou a E/S para tratar cinzas provenientes da incineração de RSU, na quantificação das espécies metálicas no referido trabalho foi detectado (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , N^{2+} e Cu^{2+}). A autora realizou o ensaio de CNA e observou que durante as extrações nas faixas de pH pré-fixados, em geral, ocorriam oscilações entre 6,5 – 7,4 (para pH=7,00) e 3,6-4,3 (para pH=4,00) nas 1ª e 2ª extrações, respectivamente.

4.5.1 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA pH 4,00

A Tabela 32 apresenta os resultados obtidos para o teste de capacidade de neutralização ácida (CNA), onde o maior valor ocorreu para o tempo de cura das matrizes cimentícias de 14 dias no processo de estabilização por solidificação e 20% de RSS incorporado, ou seja, para estes níveis a média foi igual a $14,47 \text{ mol.kg}^{-1}$. Este valor informa que cada Kg de resíduo sólido sintético resiste ao ataque de 14,47 mol de ácido nítrico.

Tabela 32 – Resultados para o ensaio de CNA pH=4,00

Tratamento	Fator	Fator	Nível do	Nível	CNA pH=4 (mol.Kg ⁻¹)
	Percentagem (p) <i>cod.</i>	Tempo (t) <i>Cód.</i>	fator Percentagem	do fator Tempo	
CP ₁	-1	-1	20	14	14,67
CP ₂	+1	-1	40	14	6,47
CP ₃	-1	+1	20	28	5,75
CP ₄	+1	+1	40	28	6,58
CP ₅	-1	-1	20	14	14,28
CP ₆	+1	-1	40	14	6,43
CP ₇	-1	+1	20	28	5,98
CP ₈	+1	+1	40	28	7,43

A Tabela 33 apresenta a ANOVA para os resultados para o teste de capacidade de neutralização ácida pH=4,00, baseado nos resultados apresentados na Tabela 32.

Tabela 33 – Análise de Variância (ANOVA) para teste de CNA (pH=4,00)

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM _{aj})	Valor P*
Efeito principal	2	56,14	28,07	0,000
Fator P	1	23,70	23,70	0,00
Fator T	1	32,44	32,44	0,000
Interação P e T	1	41,99	41,99	0,000
Erro Residual	4	0,46	0,12	0,000
Puro Erro	4	0,46		
Total	7	98,61		
R ² = 56,93%	R ² max = 75,45%	R=0,99		

LEGENDA: G.L: Graus de liberdade; t: Fator tempo; %: Fator Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; SQ: Soma de Quadrado; QM_{AJ}: Quadrado Médio ajustado; Valor P*: ≤ 0,05.

O nível de significância usado foi de 95% (o que corresponde a $p=0,05$). Os dados apresentados na Tabela 33 mostram que houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo de cura e percentagem de RSS) e interação, pois, o valor de p foi menor ou igual a 0,05, ou seja, o tempo cura e o percentual de RSS utilizado na elaboração das matrizes cimentícias, bem como, a interação entre estes fatores influenciam na CNA do material E/S.

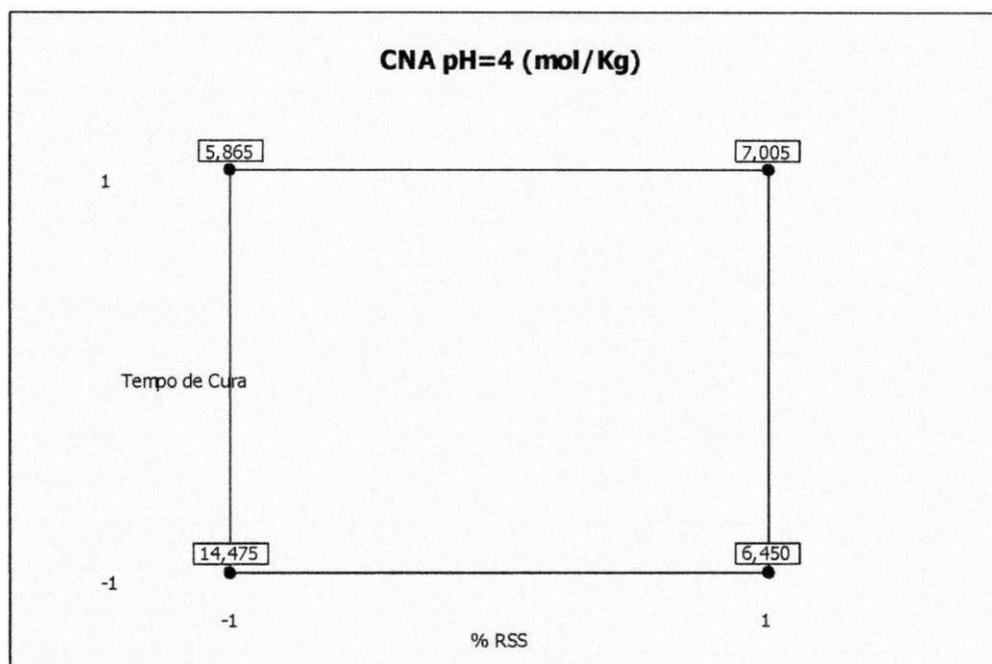
A variação explicável para o modelo foi igual a 56,93%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 75,45%. O modelo consegue explicar 56,93%. O restante (15,62%) são os erros devido ao acaso como, variação de pH ou do processo de estabilização por solidificação. O valor de R (correlação) foi igual a 0,99 mostrando que os valores apresentam uma correlação adequada.

O modelo que descreveu satisfatoriamente os dados está apresentado na expressão (29), em que os coeficientes do modelo para capacidade de neutralização ácida para o pH 4,00 foram todos significativos ao nível de 5% de probabilidade.

$$\text{CNA pH 4 (mol.kg}^{-1}\text{)} = 8,45 - 1,72P - 2,01 T + 2,29 P \times T \quad (29)$$

Na expressão (29), a percentagem de resíduo sólido sintético, o tempo de cura e a interação destes fatores influenciaram nos resultados obtidos para CNA pH 4,00. Substituindo o fator percentagem (%) pelo valor codificado (-1) e substituindo o fator tempo (T) pelo valor codificado (-1) pode-se estimar uma CNA pH igual a 14,47 mol.kg⁻¹ (valor estimado). Este valor foi igual aos valores médios para 20% de RSS e 14 dias de cura que foi 14,47 mol.kg⁻¹ (valor experimental), que foi o valor obtido experimentalmente para os níveis (-1 e -1). O Gráfico 12 mostra os valores médios obtidos experimentalmente para os níveis baixos (-1) e altos (+1) e para os fatores percentagem e para o fator tempo para CNA pH 4,00.

Gráfico 12 – Valores significativos para CNA pH 4,0 com níveis e fatores



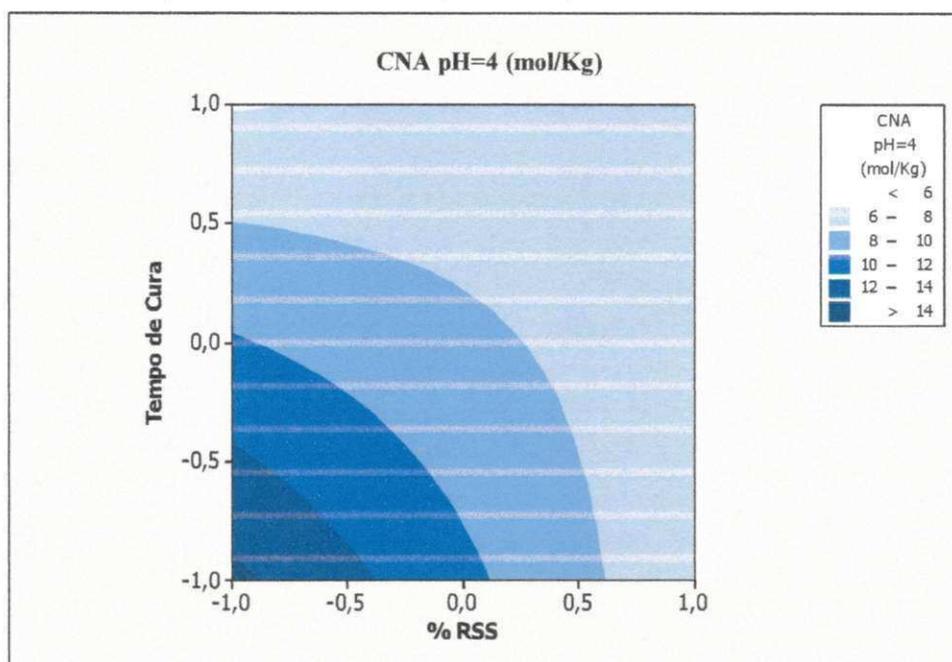
Os valores médios para CNA pH4 (5,865 mol.kg⁻¹; 6,450 mol.kg⁻¹; 7,005 mol.kg⁻¹), foram relativamente semelhantes para todas as amostras estabilizadas e solidificadas, com exceção ao tratamento CP1 (20% RSS e 14 dias de cura), que foi igual a 14,475 mol.Kg⁻¹.

QUINA (2005), realizou o ensaio de CNA em cimentos tipo CEM I e CEM IV para as faixas de pH 7,00 e pH 4,00, obtendo os respectivos valores: CEM pH=7,00 com valor igual a 14,87 meq.g⁻¹ e pH= 4,00 com valor igual a 19,17 meq.g⁻¹ e para CEM IV, pH= 7,00 com valor igual a 13,86 meq.g⁻¹ e pH=4,00 com valor igual a 14,81 meq.g⁻¹. Com base nestes valores justifica-se o elevado valor de CNA para as

matrizes contendo 20% RSS e 14 dias de cura, uma vez que a concentração do cimento *Portland* foi maior que nos demais tratamentos. A referida autora obteve resultados de CNA para sistemas Cinza/Cimento em materiais E/S para pH 7,00 igual a $6,5 \text{ meq.g}^{-1}$ e para pH 4,00 igual a $9,3 \text{ meq.g}^{-1}$ semelhantes aos obtidos nesse trabalho. O RSS utilizado para incorporação nas matrizes cimentícias utilizado neste trabalho apresentou pH=6,28, com isso foi apenas realizado o ensaio de CNA a pH=4,00, no qual obteve-se valor de $0,05 \text{ mol.Kg}^{-1}$. Os valores de CNA obtidos para os 4 tratamentos permitiram concluir que as matrizes cimentícias apresentam elevada capacidade de tamponamento e conseguem resistir a alterações de pH.

O Gráfico 13 mostra as regiões para a CNA pH 4,00 para os níveis dos fatores percentagem de RSS e tempo de cura.

Gráfico 13 – Contorno para os níveis e fatores para CNA pH 4,0



O Gráfico 13 mostra que a melhor região para o resultado de CNA pH 4,00, encontra-se na parte inferior esquerda do gráfico, em que o valor está situado na faixa maior (>) do que 14 mol.Kg^{-1} .

A partir do modelo obtido na expressão (29) e do gráfico de contorno (Gráfico 13), foi possível obter os seguintes valores estimados para a CNA pH 4,00, conforme Tabela 34.

Tabela 34 – Valor Estimado da Capacidade de Neutralização Ácida pH 4,00

Valor Codificado (Fator Percentagem)	Valor Codificado (Fator Tempo)	Valor da CNA Estimado (mol.Kg ⁻¹)
+ 1,0 (40%)	+ 1,0 (28 dias)	7,01
+ 0,5 (35%)	+ 0,5 (24,5 dias)	7,16
0 (30%)	0 (21 dias)	8,42
- 0,5 (25%)	- 0,5 (17,5 dias)	10,89
- 1,0 (20%)	- 1,0 (14 dias)	14,47

Na Tabela 34, o valor estimado refere-se ao valor da CNA pH 4,00 para os diversos níveis. Observa-se que os níveis baixos dos fatores favorecem a um valor de CNA maior, conseqüentemente uma maior resistência das matrizes ao ataque ácido mineral.

4.5.2 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA pH 7,00

A Tabela 35 mostra os resultados obtidos para o teste de capacidade de neutralização ácida a pH 7,00, onde o maior valor ocorreu para o tempo de cura de 14 dias de E/S e 20% de RSS, ou seja, para estes níveis a média foi igual a 7,21 mol. kg⁻¹.

Tabela 35 – Resultados para o ensaio de CNA pH = 7,00

Tratamento	Fator Percentagem (p) <i>cod.</i>	Fator Tempo (t) <i>Cód.</i>	Nível do fator Percentagem	Nível do fator Tempo	CNA pH=7 (mol.Kg ⁻¹)
CP ₁	-1	-1	20	14	7,50
CP ₂	+1	-1	40	14	3,49
CP ₃	-1	+1	20	28	3,64
CP ₄	+1	+1	40	28	2,92
CP ₅	-1	-1	20	14	6,93
CP ₆	+1	-1	40	14	3,58
CP ₇	-1	+1	20	28	3,57
CP ₈	+1	+1	40	28	2,88

A Tabela 36 apresenta a ANOVA para os resultados para o teste de CNA pH=7,00 baseado nos resultados apresentados na Tabela 35.

Tabela 36 – Análise de Variância (ANOVA) para teste de CNA

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM _{aj})	Valor P*
Efeito principal	2	18,62	9,31	0,000
Fator P	1	9,61	9,61	0,00
Fator T	1	9,01	9,01	0,000
Interação P e T	1	4,42	4,42	0,001
Erro Residual	4	0,17	0,04	0,001
Puro Erro	4	0,17	0,04	
Total	7	23.22		
R ² = 80,21	R ² max =89,56%	R=0,99		

LEGENDA: G.L: Graus de liberdade; t: Fator tempo; %: Fator Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; SQ: Soma de Quadrado; QM_{AJ}: Quadrado Médio ajustado; Valor P*: ≤ 0,05.

Os dados apresentados na Tabela 36 mostram que houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo de cura e percentagem de RSS) e interação, pois, o *valor de p* foi menor ou igual a 0,05, ou seja, o tempo cura e o percentual de RSS utilizado na elaboração das matrizes cimentícias, bem como, a interação entre estes fatores influenciam na determinação da CNA do material E/S.

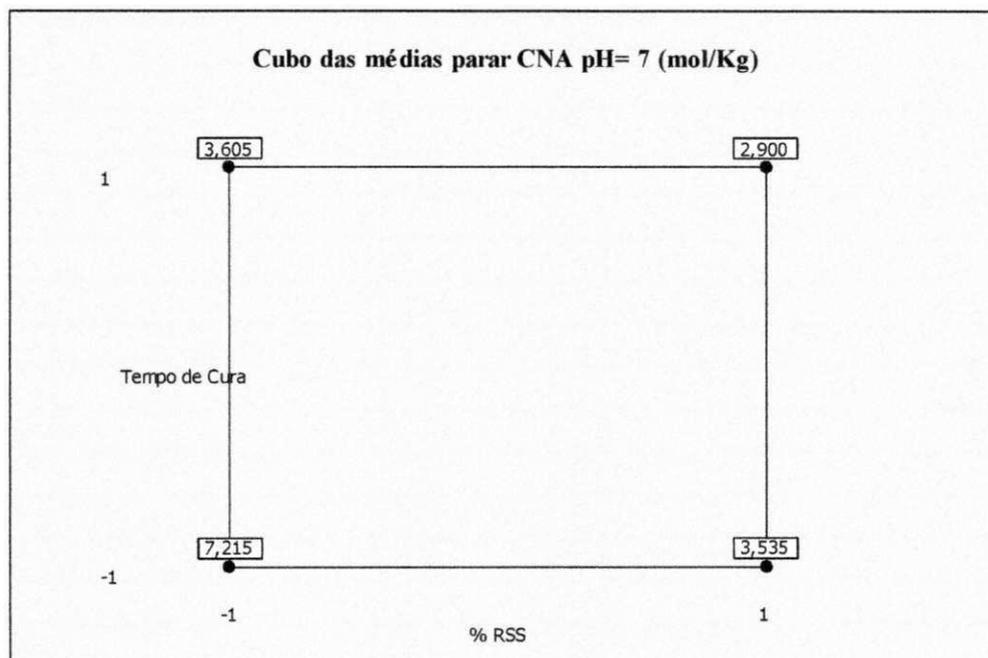
A variação explicável para o modelo foi igual a 80,21%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 89,56%. O modelo consegue explicar no máximo 89,56%. O restante (9,35%) são os erros devido ao acaso, variação de pH ou do processo de estabilização por solidificação. O valor de R (correlação) foi igual a 0,99 mostrando que os valores apresentam uma correlação adequada

O modelo que descreveu satisfatoriamente os dados está apresentado na expressão (30), em que os coeficientes do modelo para capacidade de neutralização ácida para o pH 7,00 foram todos significativos ao nível de 5% de probabilidade.

$$\text{CNA pH7 (mol.Kg}^{-1} \text{)} = 4,31 - 1,09P - 1,06 T + 0,74 P \times T \quad (30)$$

Na expressão (30) a percentagem de resíduo sólido sintético, o tempo de cura e a interação destes fatores influenciaram nos resultados obtidos para CNA pH 7. Substituindo o fator percentagem (%) pelo valor codificado (+1) e substituindo o fator tempo (T) pelo valor codificado (+1) pode-se estimar uma CNA pH igual a 2,90 mol.kg⁻¹ (valor estimado). Este valor foi igual aos valores médios para 40% de RSS e 28 dias de cura que foi 2,90 mol.kg⁻¹ (valor experimental), que foi o valor obtido experimentalmente para os níveis (+ 1 e +1). O Gráfico 14 mostra os valores médios obtidos experimentalmente para os níveis baixos (-1) e altos (+1) e para os fatores percentagem e para o fator tempo para CNA pH 7.

Gráfico 14 – Valores significativos para CNA pH 7 com níveis e fatores



Como representado no Gráfico 14, embora as médias obtidas para CNA sejam semelhantes para todos os tratamentos do material E/S, a capacidade de resistir ao ataque ácido variou ligeiramente, dependendo da proporção cimento/RSS utilizado. O maior valor e melhor resultado foi para 20% RSS e 14 dias de cura.

O Gráfico 15 mostra as regiões para a CNA pH 7 para os níveis dos fatores percentagem e tempo de cura.

Segundo (FREIRE, 2008) o pH 7,00 pode ser considerado como uma faixa limite importante, na medida em que constitui, para a maioria dos metais a zona de lixiviação mínima, abaixo da qual se dá, na maioria dos casos, um aumento exponencial da solubilização de metais. Valores mais elevados de CNA (pH 7), traduzem uma maior resistência à lixiviação dos metais em condições naturais (como chuvas ácidas, absorção de CO₂, metabólitos das plantas, microrganismos e degradação de substratos orgânicos). Para as amostras do material E/S obtive-se valores de CNA (pH 7) entre 7,2 molH⁺.kg⁻¹ e 3,60 molH⁺.kg⁻¹, 3,53 molH⁺.kg⁻¹ e 2,90 molH⁺.kg⁻¹, respectivamente para CP1,CP2,CP3 e CP4. O maior valor de CNA foi para o tratamento CP1 (20% RSS e 14 dias de cura).

O pH 4,00 representa um valor crítico, uma vez que representa para a maior parte dos metais a zona de transição entre o controle de lixiviação por solubilidade e por disponibilidade, podendo as quantidades de metais lixiviados aproximar-se das concentrações totais existentes nos materiais. A CNA (pH4) do tratamento CP1 (14,47 molH⁺.kg⁻¹) foi superior à do tratamento CP2 embora se tenha utilizado o mesmo percentual de RSS, variando apenas o tempo de cura das matrizes. A CNA (pH 4) do tratamento CP4 foi a mais baixa dos quatro tratamentos, constituindo ser o material com mais fraco poder tamponante.

4.5.4 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO E TITRIMETRIA POTENCIOMÉTRICA

Segundo CAPPUYNS et al. (2004), o principal objetivo das titulações potenciométricas é inferir quais reações predominantes são responsáveis pela neutralização do ácido e liberação de metais pesados em diferentes valores de pH.

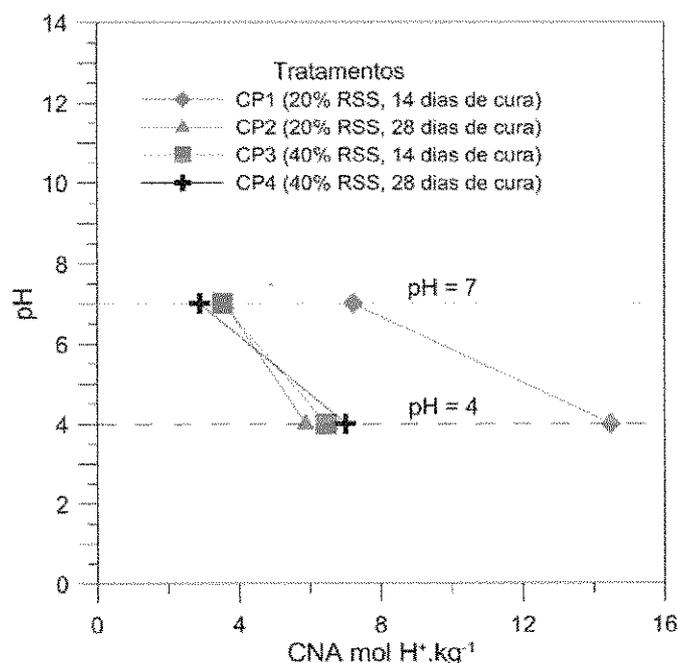
No teste de CNA pela NEN 7371(2004) a capacidade de tamponamento do cimento hidratado é perdida, o que implica na destruição parcial da matriz de cimento e no aumento da solubilidade dos metais relacionadas com os componentes que formam esta matriz (ZHANG et al., 2009).

Com base na literatura consultada, as quais utilizaram o mesmo método do presente trabalho para determinação da CNA, verificou-se que o método não exigia o acompanhamento da variação do volume de ácido nítrico adicionado na amostra, com isso a elaboração das curvas de titulação não é tão importante como nas

titulações potenciométricas usuais, pois estas não são utilizadas para se determinar o volume de equivalência, servindo mais para se ter uma visualização do curso da titulação.

O Gráfico 17, mostra a variação do pH em função dos mols de ácido adicionado por quilograma de material E/S para as amostras, conforme abordado no Gráfico 16.

Gráfico 17 – Variação do pH em função dos mols de ácido adicionado por quilograma de material E/S para cada tratamento



O Gráfico 17 mostra que existem comportamentos distintos para a CNA nas diferentes faixas de pH, observando-se que nos valores de pH 4,00, ocorre uma elevação do poder tamponante das matrizes cimentícias para todos os tratamentos. Esta característica pode ser considerada benéfica em relação à retenção dos metais no material E/S, permitindo uma baixa lixiviação para os metais neste valor de pH.

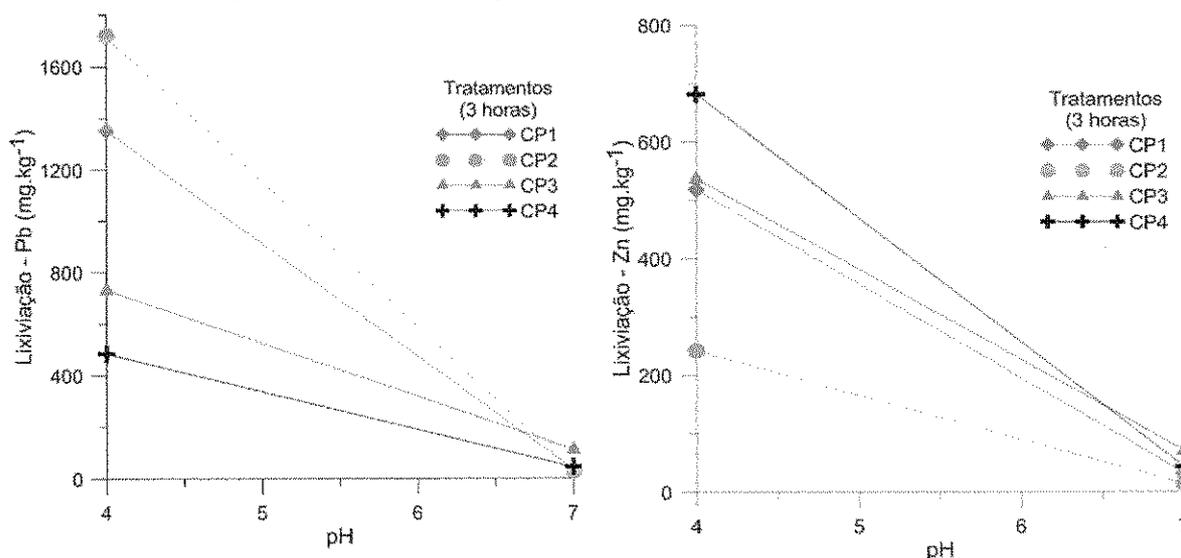
O diferencial da análise de CNA é baseado sobre a solubilização seletiva dos minerais de acordo com o seu pH e domínio de estabilidade. Quando o ácido é adicionado em concentrações crescentes para um material com cimento, fases minerais dissolvem seletivamente em relação as suas capacidades tamponantes, (COUSSY, 2012). Logo, o Gráfico 17, corrobora os dados apresentados anteriormente (vide Gráfico 16), em que os melhores valores de CNA foram obtidos para o tratamento CP1 (20% RSS e 14 dias de cura).

4.6 LIXIVIAÇÃO DE METAIS EM FUNÇÃO DO pH PELA NORMA HOLANDESA NEN 7371

A determinação das espécies metálicas a partir da NEN 7371(2004) é um teste bem seletivo, uma vez que indica a quantidade de um determinado componente que pode lixiviar a partir de um material granular exposto a condições extremas (tais como, em longo prazo, após desintegração do material oxidado, completa e/ou perda da CNA) em um ambiente aeróbio.

A fim de avaliar a influência do pH sobre a lixiviação dos metais pesados neste trabalho, foi plotado um gráfico da concentração dos extratos lixiviados obtidos pelo teste de CNA, (Gráfico 18). Os resultados mostraram claramente que os níveis de lixiviação para os metais são fortemente dependentes do pH.

Gráfico 18 – Lixiviação dos metais em função do pH



(a) Lixiviação Pb pH 7,00 e pH 4,00

(b) Lixiviação Zn pH 7,00 e pH 4,00

Além do ensaio de lixiviação da ABNT NBR 10005 (2004b), usado para classificar o RSS, foi aplicado o ensaio de lixiviação da norma Holandesa NEN 7371 (2004), para avaliar o impacto ambiental para disposição dos materiais E/S referentes aos quatro tratamentos utilizados. Ambos os testes medem a lixiviação potencial de elementos perigosos, o diferencial está na utilização dos parâmetros de

lixiviação de cada norma. No extrato lixiviado, obtido através do ensaio de lixiviação da ABNT, não foi detectada o zinco, já no extrato lixiviado proveniente do ensaio pela norma holandesa pode-se detectar claramente a concentração desse metal em todos os tratamentos.

Este comportamento pode ser justificado, pelo fato da norma holandesa utilizar faixas de pH específicas, o que contribuiu para lixiviação do metal, outro fator que pode ser levado em conta é a razão L/S, bem como a granulometria diferenciada para os ensaios de lixiviação de cada norma.

A aplicação de um lixiviador agressivo (ácido nítrico) pela norma holandesa permitiu alcançar uma elevada lixiviabilidade dos materiais testados. Os resultados obtidos provaram que o pH é o fator mais relevante na avaliação das diferenças entre os métodos de lixiviação, devido ao seu forte controle sobre a lixiviação dos contaminantes.

No Gráfico 18, as concentrações de lixiviação para o zinco foram 33 mg.kg^{-1} e $14,25 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para o tratamento CP1 e CP2 respectivamente, os tratamentos CP3 e CP4 determinaram concentrações de 71 mg.Kg^{-1} e $43,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para a faixa de pH=7,00 já para a faixa de pH=4,00 os resultados obtidos foram $518,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e 242 mg.Kg^{-1} ; 537 mg.Kg^{-1} e $682,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$, respectivamente para CP1,CP2,CP3 e CP4.

Verificou-se que os tratamentos com maiores percentuais de RSS revelaram uma concentração de zinco mais acentuada para todas as faixas de pH e na faixa de pH=4,00 a concentração do metal foi bem mais elevada que em pH=7,00 que era esperado já que nessa faixa de pH ocorre um aumento da solubilidade da maioria das espécies metálicas, também foi constatado que a medida que o tempo de cura das matrizes cimentícias aumenta essa concentração diminui, com exceção ao tratamento CP4 na faixa de pH=4,00, o que pode ser justificado pelo caráter anfótero desse metal.

Para o chumbo as quantificações das espécies metálicas mostraram concentrações para o pH=7,00 de $37,75 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e $28,75 \text{ mg.Kg}^{-1}$; $113,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e $45,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ respectivamente para CP1,CP2,CP3 e CP4. Para a faixa de pH=4,00 foram observadas concentrações de $1352,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e $1717,3 \text{ mg.Kg}^{-1}$, $732,5$ e $484,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$, foi observado o mesmo comportamento apresentado para os extratos lixiviados do zinco, no caso do chumbo o tratamento que mostrou diferencial foi o CP1.

A determinação das espécies metálicas do extrato lixiviado foi quantificada também no RSS, antes do tratamento utilizando o processo de E/S, sendo que só foi possível a quantificação na faixa de pH=4,00 uma vez que o pH do RSS utilizado nessa pesquisa foi inferior a 7,00. Os resultados obtidos revelaram concentrações para o zinco em pH=4,00 de 4070 mg.Kg⁻¹ e para o chumbo de 2500 mg.Kg⁻¹. Apesar de não existir na legislação brasileira, normas de referência para comparação e avaliação desses resultados, percebe-se claramente uma diminuição na concentração de ambos os metais com a aplicação da E/S, o que ratifica a eficiência do processo.

4.6.1 DISPONIBILIDADE PARA LIXIVIAÇÃO DOS METAIS ZINCO E CHUMBO

Os valores obtidos a partir dos extratos lixiviados individuais do teste de CNA (pH=7,00/pH=4,00) foram utilizados para verificação de lixiviação dos metais numa faixa de pH específica de resultados e como informação suplementar ao ensaio. O cálculo da quantidade disponível para lixiviação (disponibilidade), para cada amostra, em base seca, referente a cada tratamento foi obtido através da determinação das espécies metálicas nos eluatos combinados nas etapas de extração do ensaio de CNA, conforme NEN 7371 (2004).

A Tabela 38 mostra os valores da disponibilidade para lixiviação de cada metal, nos eluatos combinados para cada tratamento.

Tabela 38 – Disponibilidade Lixiviação

U disp (mg.Kg ⁻¹)	Chumbo (pH 7/pH4)	Zinco (pH 7/pH 4)
CP1	1407,51	786,67
CP2	1965,21	830,43
CP3	1540,13	798,96
CP4	1754,01	556,67

Comparando os resultados obtidos na Tabela 38, com as concentrações obtidas para o zinco e para chumbo no Gráfico 18, observa-se que tanto o zinco

como o chumbo, lixiviaram em uma quantidade menor, do que o previsto. Um dos fatores que contribui para este resultado tem a ver com o fato de os valores de pH usados no teste (7,00 e 4,00) pouco promoverem a lixiviação do chumbo e do zinco, uma vez que, tal como foi demonstrado nas seções anteriores, estes elementos tem um comportamento classificado como anfótero.

4.7 AVALIAÇÃO RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES

A Tabela 39 mostra a eficiência de retenção do chumbo e as composições das massas do RSS e do aglomerante (Cimento *Portland*), além da concentração do lixiviado do material bruto e tratado por E/S. A eficiência foi calculada a partir da expressão (16).

Ressalta-se que essa expressão considera as massas do RSS e do aglomerante, a concentração do resíduo bruto e a concentração do tratamento a ser avaliado. É importante, pois avalia a retenção do contaminante em função das massas e concentrações dos tratamentos. É um indicativo de que houve tratamento e não a diluição do RSS na massa aglomerante (BRITO, 2007).

Tabela 39 – Eficiência de Retenção para o Chumbo

Tratamento	RSS (g)	Aglomerante (g)	[Pb ²⁺] Bruto (mg.Kg ⁻¹)	[Pb ²⁺] Tratado (mg.Kg ⁻¹)	% E eficiência
CP1	66,31	264,35	29840	11,76	99,95
CP2	66,10	264,17	29840	9,17	99,96
CP3	140,26	210,18	29840	15,16	99,90
CP4	140,32	210,26	29840	10,98	99,93

SILVA (2009) utilizou o processo de E/S para tratar um efluente sintético contendo chumbo, a autora obteve resultados para eficiência de retenção do metal de 99,92%, 99,84% e 99,88% incorporando o efluente no material monolítico com percentuais de 10%, 20% e 30% respectivamente. Os valores obtidos para retenção dos contaminantes são similares aos obtidos no presente trabalho.

Observa-se na Tabela 39, uma diminuição significativa na lixiviação do chumbo após a E/S. Sabe-se que o chumbo apresenta caráter anfótero. Ele é insolúvel na forma de hidróxido no intervalo de pH 7,00 a 11,00 (BISHOP, 1995; CONNER, 1990).

Com base nos valores obtidos para o pH dos extratos lixiviados, dos 4 tratamentos os quais variaram entre 11,56 - 11,18, (valores bem próximos de 11), no qual o chumbo é insolúvel sendo possível afirmar que o metal sofreu durante o processo de E/S, o mecanismo de precipitação de seu hidróxido, o que justificaria as baixas concentrações desse metal no extrato lixiviado e a elevada eficiência do processo. Estudos anteriores mostram que o pH dos lixiviados é o principal fator de controle para lixiviabilidade do chumbo (VAN DER SLOOT et al., 1996; HALIM et al., 2004). Baixas concentrações de chumbo são observadas no intervalo de pH neutro e de básico. Alterações nas concentrações de chumbo aumentam quando o pH varia para um valor extremamente baixo ou alto. Este comportamento anfotérico é a consequência do fenômeno de solubilização na interface sólido-líquido da matriz (JING et al., 2004).

Isto também foi verificado, para o zinco, que apresentou o mesmo comportamento e após o processo de E/S, não foi detectado concentrações para este metal, apesar da elevada concentração deste no RSS in natura. Alguns autores consideram que o cimento é capaz de reter fisicamente elementos como As, Cr, Ni, Cu e Zn em seu ambiente alcalino, na forma de hidróxidos e carbonatos (ROY et al., 1992).

BISHOP (1988) mostrou que o chumbo era lixiviado em uma concentração muito menor do que era esperado com base na solubilidade do seu hidróxido. Essa hipótese também ficou evidenciada nos ensaios de lixiviação do presente trabalho. A explicação desse autor para esse comportamento foi que possivelmente ocorreu uma forte complexação do chumbo na matriz de cimento.

ORTEGO et al. (1989), através da realização de análises térmicas em estudos com nitrato de chumbo incorporado ao cimento constatou que o chumbo estava presente principalmente na superfície, na forma de sulfato de chumbo.

No presente trabalho, entretanto, ao que tudo indica o chumbo foi retido na parte interna da matriz cimentícia, pois se estivesse presente na superfície externa da matriz, teria sido extraído com facilidade. SILVA (2007) constatou em seu trabalho através de testes de lixiviação utilizando chumbo no processo de E/S, que

houve diminuição na concentração desse metal, em relação aos valores esperados, revelando que o chumbo sofreu algum mecanismo de imobilização efetivo na matriz de cimento. Possivelmente o metal deve ter sofrido um mecanismo de aprisionamento físico, sendo envolvido pelas complexas redes de silicato de cálcio hidratado (CSH), ou formação de ligação química em regiões específicas desse composto.

4.8 BALANÇO DE MASSA

O balanço de massa foi aplicado para todos os 4 tratamentos. De acordo com LEITE (1997) e BRITO (1999), conhecendo-se a massa aplicada e a massa atenuada, determina-se a massa lixiviada. Para o cálculo do balanço de massa do RSS, utilizou-se a expressão (17). Os valores das massas aplicadas, atenuadas e lixiviadas nos tratamentos estão apresentados na Tabela 40.

Tabela 40 – Balanço de massa para os quatro tratamentos

Tratamentos	$M_a \text{ Pb}^{2+}$ (mg)	$M_L \text{ Pb}^{2+}$ (mg)	$M_{at} \text{ Pb}^{2+}$ (mg)
CP1	2980,12	4,20	2975,92
CP2	2980,12	3,25	2976,87
CP3	2980,12	5,49	2974,63
CP4	2980,12	3,68	2976,44

LEGENDA: M_a = massa aplicada, M_L = massa lixiviada e M_{at} = massa atenuada.

Na Tabela 40, os resultados obtidos para atenuação do contaminante foram todos semelhantes. A maior atenuação ocorreu para o tratamento CP2 (20% RSS e 28 dias de cura das matrizes cimentícias, onde foram atenuados 2976,87 mg do metal em função das massas aplicadas e lixiviadas. O valor atenuado pode ser considerado satisfatório, pois, o chumbo é um metal altamente perigoso e a sua atenuação é fator decisivo para disposição e gerenciamento adequado. Segundo JING et al. (2004), o chumbo é o contaminante mais comum no meio ambiente e tem toxicidade crônica. Contaminação por chumbo foi detectada em 604 de 1221 locais do projeto ambiental SUPERFUND (NPL) nos EUA. O valor igual a 2980,12 mg de Pb^{2+} neste trabalho refere-se a massa do metal que foi tratada. Deste total para o

tratamento CP2, 2976,87 mg foi retida na matriz de cimento e apenas 3,25 mg foi lixiviada.

O cimento utilizado neste trabalho, Portland tipo II F-32, tem na sua composição, material carbonáceo (6-10%) podendo assim melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a capacidade de retenção de contaminantes nas matrizes cimentícias (LANGE e SCHWABE, 1997).

Através do processo de E/S foi possível converter o resíduo perigoso Classe I para Classe II, não perigoso. Esta nova classificação pode contribuir para diminuição dos impactos ambientais desse metal, bem como, minimizar os custos para disposição das indústrias.

4.9 APLICAÇÃO DO PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO

Inicialmente o resíduo sólido sintético foi classificado como perigoso, Classe I. Após o tratamento utilizando a estabilização por solidificação os materiais foram classificados como não perigosos Classe IIA.

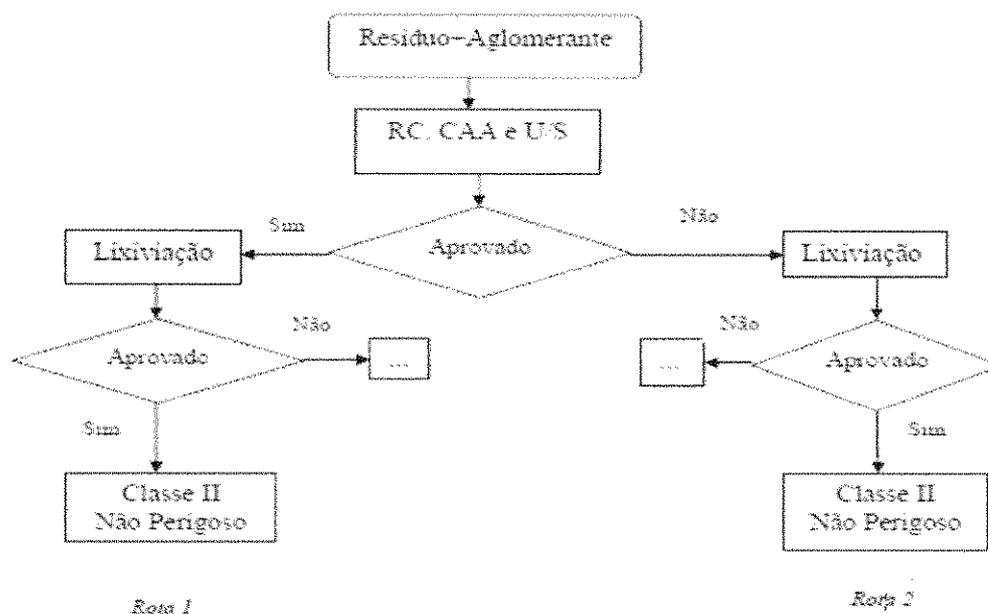
Visando a classificação do processo de estabilização por solidificação e definir as rotas de disposição/utilização, foi aplicado o Protocolo sugerido por BRITO (2007).

Com relação ao critério de integridade e durabilidade, os materiais foram aprovados nos ensaios de: RC, CAA e U/S.

Com relação ao critério de imobilização dos contaminantes, os materiais foram aprovados no ensaio de lixiviação e reprovados no ensaio de solubilização.

A Figura 15 mostra as rotas de destinação dos tratamentos avaliados com relação aos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.

Figura 15 – Rota de destino dos materiais E/S (CP1; CP2; CP3 e CP4).



Fonte: (BRITO, 2007).

Neste trabalho, o material E/S foi submetido ao ensaio de CNA. O parâmetro adotado foi do (WTC, 1991) onde o LMP para materiais E/S deve ser igual a 1 mol.Kg⁻¹ para utilização em aterros controlados e 3 mol.kg⁻¹ para aterro sanitário, uma vez que a ABNT NBR 10.004 (2004) e outros órgão de controle ambiental no Brasil não apresenta os LMP para avaliar a CNA.

Avaliando os resultados pode-se observar que os tratamentos CP1 (20% RSS e 14 dias de cura); CP2 (20% RSS e 28 dias de cura); CP3 (40% RSS e 14 dias de cura) e CP4 (40% RSS e 28 dias de cura) seguiram a rota de destinação II: as matrizes cimentícias foram aprovadas nos ensaios de resistência à compressão, capacidade de absorção de água e umdificação/secagem, ou seja, no critério de integridade e durabilidade, bem como no ensaio de lixiviação, porém reprovadas no ensaio de solubilização. Nesta situação, as matrizes cimentícias são classificadas como material estabilizado e solidificado com restrição. A restrição refere-se ao uso e a área que o material será utilizado. De acordo com o Protocolo de Avaliação dos Materiais E/S, o material poderá ser utilizado com restrição e poderá ser usado como material termoplástico (betume), material de pavimentação e material termofixo; uso como bloco vazado em concreto comum, material de pavimentação e tijolos maciços.

5.0 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

1. As matrizes cimentícias curadas por 28 dias foram as que apresentaram melhor desempenho, haja vista, terem obtido um valor médio de 24,50 MPa para 20% de RSS e 20,90 MPa para 40%, com relação a resistência à compressão, demonstrando que as mesmas são capazes de suportarem uma elevada carga de impacto.
2. Em relação à capacidade de absorção de água, as matrizes cimentícias com 28 dias de cura também demonstraram elevada magnitude, pois apresentaram valores médios de 18,87% para incorporação de 20% de RSS e 10,85% para 40% de RSS, dentro do valor estabelecido pelo Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados e Solidificados.
3. Com respeito à umidificação e secagem a cura de 28 dias e percentual de 40% de RSS para as matrizes cimentícias apresentou valores médios de 1,49%, indicando resultados satisfatórios e em consonância com os valores sugeridos para integridade e durabilidade dos materiais E/S.
4. Os ensaios de capacidade de neutralização ácida (CNA) apresentaram melhor poder tamponante para as matrizes curadas por 14 dias para o pH 7,00, com média de 7,21 mol.Kg⁻¹ e para pH 4,00 valor médio de 14,47 mol.Kg⁻¹, respectivamente. Provando, dessa forma, que a CNA é uma técnica experimental, que avalia satisfatoriamente a resistência ao ataque ácido dos materiais E/S quando dispostos no meio ambiente.
5. O RSS classificado como perigoso Classe I foi convertido em um material não perigoso Classe II, após o tratamento de estabilização por solidificação, já que a magnitude de metal pesado inicial de 29840 mg.kg⁻¹ de chumbo passou para um valor médio de 9,17 mg.kg⁻¹ de chumbo para as matrizes curadas por 28 dias e incorporado 20% de RSS. Demonstrando que o processo de estabilização/solidificação apresenta-se como alternativa de tratamento eficaz para imobilização de contaminantes.

6. No Cimento *Portland* Comum utilizado como aglomerante neste trabalho, constatou-se a presença de metais alcalinos terrosos, metais de transição e metais do Grupo 13 e 14. Apresentando em sua composição $5,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cromo e $3,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ de magnésio. Mostrando dessa forma a importância da caracterização físico-química inicial do cimento utilizado no experimento, o qual foi classificado como não perigoso.
7. O pH determinou forte influência sobre as características da lixiviação nos metais pesados. A concentração de metais pesados na faixa de pH 7,00 foi menor do que os valores para faixa de pH 4,00.
8. Os elevados valores de pH verificados nos extratos lixiviados, dos quatro tratamentos deste trabalho não favoreceu a liberação dos metais pesados. O chumbo apresentou mínimos de lixiviação em valores de pH próximo a 11,00 e o zinco não foi detectado pela norma de lixiviação brasileira.
9. Os materiais estabilizados por solidificação revelaram elevada capacidade de neutralização ácida, garantindo a fixação química dos contaminantes nas matrizes cimentícias, fazendo com que o material apresente resistência ao ataque de ácido e conseqüentemente maior integridade e resista a variações de pH quando disposto no meio ambiente.
10. Avaliando os critérios de integridade e durabilidade e imobilização dos contaminantes, o processo de E/S utilizando Cimento *Portland* Comum revelou-se muito eficiente na imobilização do Chumbo e do Zinco, para os quais foram obtidos eficiências de retenção próximas a 100%.
11. O balanço de massa mostrou que a massa de contaminante foi reduzida, indicando que na disposição dos materiais E/S, os contaminantes poderão causar menor impacto ambiental.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao final deste estudo alguns parâmetros ficaram por ser estudados em profundidade. Neste contexto, como sugestões para trabalhos futuros:

1. Realizar o monitoramento do volume de ácido adicionado em função do pH, durante o ensaio de CNA em um curto intervalo de tempo, proporcionando assim a elaborações de curvas de titulação e obtenção dos valores desse parâmetro a partir desse perfil.
2. Realizar o ensaio de permeabilidade nos materiais E/S, para avaliar a influência da taxa de permeabilidade e possíveis migrações dos contaminantes para o lençol freático.

REFERÊNCIAS

ABETRE. Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. **Faz análise do mercado de Resíduos Perigosos**, 2009. Disponível no site: <http://www.abetre.org.br/noticia>. Acesso em: 10 de julho de 2011.

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

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

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004. **Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro (RJ), 2004 a.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.005. **Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro (RJ), 2004b.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.006. **Procedimento de Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro (RJ), 2004c.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007; **Amostragem de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro (RJ), 2004.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. Blackie Academic e Professional. London, 1993.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st Edn., Washington, DC., 1600p., 2005.

ASAVAPISIT, S.; RUENGRIT, N. The role of RHA-blended cement in stabilizing metal containing wastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p.782-787 2005.

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

AUER, S.; KUZEL, J.H.; POLLMANN, H.; SORRENTINO, F. Investigation on MSW fly ash treatment by reactive calcium aluminates and phases formed, **Cement and Concrete Research**, v. 25, n°6, p.1347-1359, 1995.

BAIRD, C. **Química Ambiental – Bookman**, 2^a ed. Porto Alegre. 622 p., 2002.

- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**, 2ª ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 1996.
- BRAGA, E.S. **Bioquímica marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos**. 2ª Ed, Fundespa, 108p. 2002.
- BRAGA, B. e outros. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2ª edição. São Paulo. Pearson Prentice Hall, p. 146 a 159; 2005.
- BOBROWSKI, A.; GAWLICKI, M.; MALOLEPSZY, J. Analytical Evaluation of Immobilization of Heavy Metals in Cement Matrices. **Environ.Sci.Technol**, v.3, p.745-749, 1997.
- BONACIN, S. A. L. **Estudos de recuperação ambiental de áreas contaminadas por resíduos industriais do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, SP**. Tese de doutorado, Faculdade de Saúde Pública da USP; São Paulo-Sp; 2006.
- BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J. ; WELZ, B.; HEITEMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, nº 18, p. 58-65, 2005.
- BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a biodisponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova** v. 31, p 394-400,2008.
- BRITO, A. L. F. **Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba - UFPB e Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, Campina Grande - PB, 1999.
- 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**; p. 39- 48, 2009.
- BRITO, A. L. F. **Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos**, Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2007.
- BRITO, A. L. F. **Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba - UFPB e Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, Campina Grande - PB, 1999.
- BUJ, I.;TORRAS, J.; ROVIRA, M.; PABLO, J. Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 789 – 794, 2010.

CAPPUYNS, V., SWENNEN, R.; VERHULST, J. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments. **Science of the Total Environment**, v.33, p. 233-247, 2004.

CATHERINE, N. M. et al. An evaluation of technologies for heavy metal remediation of dredged sediments. **J Hazardous Materials**, v. 85, p.145-163, 2001.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Valores Orientativos para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo**. Portaria N. 195, São Paulo/SP, 5p. 2005.

CHAMIE, S. L. **Encapsulamento de Resíduos de Lama Galvânica Através da Solidificação em Matrizes de Cimento**. 1994. 269 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Universidade de São Paulo, 1994.

CHALERMYANONT, T.; ARRYKUL, S.; CHAROENTHAISONG, N. Potential Use of Lateritic and Marine Clay Soils as Landfill Liners to Retain Heavy Metals; **Waste Management**, v.29, p.117–127, 2009.

CHANDLER, A., EIGHMY, T., HARTLÉN, J., HJELMAR, O., KOSSON, D., SAWELL, S., SLOOT, H., VEHLLOW, J., **Municipal Solid Waste Incinerator Residues – Studies in Environmental Science 67**, Elsevier, Amsterdam, 1997.

CHEILAS, A.; KATSIOTI, M.; GEORGIADES, A.; MALLIOU, O.; TEAS, C.; HANIOTAKIS, E. Impact of hardening conditions on to stabilized/solidified products of cement–sewage sludge–jarosite/alunite. **Cement and Concrete Composites**, nº 29, p. 263–269. 2007.

CHEN, Q.Y.; HILLS, C.D., TYRER, M. Hydration and carbonation of tricalciumsilicate in the presence of heavy metals, In: Proceeding of the 23rd **Cement and Concrete Science**, Leeds, UK, p. 9–14, 2003.

CHEN, Q.Y.; HILLS, C.D., TYRER, M. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, 817–825, 2007.

CHEN, Q.; ZHANG, L.; Ke, Y.; COLIN, H.; YANMING, K. Influence of carbonation on the acid neutralization capacity of cements and cement-solidified/stabilized electroplating sludge; **Chemosphere**, v.74, p.758–764, 2009a.

CHEN, Q.Y.; TYRER, M.; HILLS, C.D.; YANG, X.M.; CAREY, P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: A review; **Waste Management**, v.29, p.391–397, 2009.

CHRYSOCHOOU M.; DERMATAS D. Evaluation of Ettringite and Hydrocalumite Formation for Heavy Metal Immobilization: Literature Review and Experimental Study, **Journal of Hazardous Materials**, v.136 n.20-33, 2006.

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

CONNER, J.R; HOFFNER, S.L. **A Critical Of Stabilization/Solidification Technology.** *Crit. Environ. Sci. Technol*, v.28, n.4, p.397- 462, 1998.

COSTA, G. S. **Extração de espécies metálicas de resíduo sólido proveniente da pirólise de borra de petróleo.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2010.

COUSSY, S.; BENZAAZOUA, M.; BLANC, D. ; MOSZKOWICZ, P.; BUSSIÈRE, B. Assessment of arsenic immobilization in synthetically prepared cemented paste backfill specimens. *Journal of Environmental Management*, v.93 p.10-21, 2012.

DEJA, J. Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research*, v. 32, p. 1971-1979, 2002.

DIAS, J. **Atenuação de metais pesados pelo processo de bio-sorção em reatores e estabilização por solidificação do resíduo.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB; 2011.

DIET, J.N., MOSZKOWICZ, P., SORRENTINO, D. Behaviour of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects, *Waste Management*, v.18, p. 17–24,1998.

DUFFUS, J.H. *Chemistry International*. v. 23, n°6, 2002.

EA NEN 7371. **Leaching Characteristics of Granular Building and Waste Materials – The Determination of Availability of Inorganic Components for Leaching- The maximum Availability Leaching Test. Based on a translation of the Netherlands Normalization Institute Standart, Environmental Agency**, Abril 2004, Disponível em: http://www.environment.agency.gov.uk/commondata/acrobat/ea_nen_7371_2004_10_26067.pdf. Acesso em 5 de Maio, 2010.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Resourcd Conservation and Recovery Act (P.L. 94-580)**. Washington, D.C., 1976.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Stabilization/Solidification use at superfund site**. Washington, D.C., United States, September, 2000.

FREIRE, M. S. M. **Valorização energética da fração combustível dos resíduos de fragmentação automóvel – Estudo de cinzas.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, 2008.

FITCH, JR.; CHEESEMAN, CR. Characterization of environmentally exposed cement-based stabilized/solidified industrial waste, *Journal of Hazardous Materials*, v. 101, p. 239-255, 2003.

FRTR – Federal Remediation Technologies Roundtable **Solidification/Stabilization: Ex Situ Physical/Chemical Treatment (assuming excavation)**. Disponível em: www.frtr.gov/matrix2/section4/4-21.html. Acesso em 18 de Fevereiro, 2011.

GIAMPAOLO, C; MASTRO, S.LO; POLETTINI, A; POMI, R; SIRINI, P. Acid neutralisation capacity and hydration behaviour of incineration bottom ash–Portland cement mixtures. **Cement and Concrete Research**, v.32, p.769–775, 2002.

GOLLMANN, M.A.C., SILVA, M.M.M.; MASUERO, A.B.; SANTOS, J. H. Z. Stabilization and solidification of Pb in cement matrices. **Journal of Hazardous Materials**, v.179, p 507-514, 2010.

GOUGAR, M.L.D., SCHEETZ, B.E., ROY, D.M. Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: A review. **Waste Management**, v. 16, p. 295-303, 1996.

GUNTHER, W. M. R. **Resíduos sólidos no contexto da saúde ambiental**. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Universidade de São Paulo; São Paulo-SP; 2008.

HALIM, C. E.; AMAL, R; BEYDOUN, D.; SCOTT, J. A.; LOW, G. Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1093–1102, 2004.

HARRIS, D. C.; **Análise Química Quantitativa**, LTC, 6º Ed., 2005.

HARTLÉN, J. Environmental consequences of using residues. **Waste Management**, v. 16, p. 1-6, 1996.

HAYASHI, M. **Remoção de cromo hexavalente através de processo de biossorção em algas marinhas**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, São Paulo-SP, Brasil, 2001.

HILLS, C.D., SOLLARS, C.J., PERRY, R., A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes – part 2: a model for poisoning of OPC hydration. **Waste Management**, v.14, p. 601–612, 1994.

HILLS, C.D; POLLAND, S.J.T. The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous wastes forms, **Journal of Hazardous of the Materials**, v. 52, p.171-191, 1997.

JANUSA M.A.; HEARD G.E.; BOURGEOIS J.C.; KLIEBERT N.M.; LANDRY A. A; Effects of curing temperature on the leachability of lead undergoing solidification/stabilization with cement, **Microchemical Journal**, v. 60, p.193-197, 1998.

JING, C.; MENG, X.; KORFIATIS, G.P. Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. **Journal of Hazardous Materials B114**,p 101-110,2004.

JOHNSON, C., KERSTEN, M., ZIEGLER, F.; MOOR, H. Leaching Behavior and Solubility Controlling Solid Phases of Heavy Metals In Municipal Solid Waste Incinerator Ash, **Waste Management**, v.16,p. 129 – 134, 1996.

JUNG, C.H.; OSAKO,M. Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery. **Waste Management**, v. 29, p. 1532-1540, 2009.

KIHARA, Y. ; CENTURIONE, S. L. **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**; Isaia, G. C., 1ª ed. cap. 10, Ibracon: São Paulo, 2005.

KORN, M. G.; ANDRADE, J. B.; JESUS D.S.; LEMOS, V.A. BANDEIRA, M.L.S.F.; SANTOS, W.N.L.; BEZERRA, M.A.; AMORIM, F.A.C.; SOUZA, A.S.; FERREIRA, S.L.C. Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. **Talanta** v. 69, p.16–24, 2006.

LAMPRIS, C.; STEGEMANN, J.A.; CHEEMAN, C.R. Solidification/stabilization of air pollution control residues using Portland cement: Physical properties and chloride leaching. **Waste Management**, v.29 ,p 1067-1075,2009.

LANGE, L.; SCHWABE, W.; HILLS, C.D. A tecnologia da estabilização/solidificação aplicada ao tratamento de resíduos industriais. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.3, n.1, p.55-66, 1998.

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.

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.

LEMOS V.A.; SANTOS, W. N. L. J.S.; CARVALHO, M.B. Preconcentration system using a minicolumn of polyurethane foam loaded with Me-BTABr for zinc determination by flame atomic absorption spectrometry. **Anal.Chim. Acta**. p. 481 283-290, 2003.

LO, I.M.C., TANG, C.I., LI, X.D., POON, C.S. Leaching and Microstrutural Analysis of Cement-Based Solidified Wastes, **Environ. Sci. Technol.**, v.34, p.5038-5042, 2000.

LO, H.M.; LIAO, Y.L. The Metal Leaching and Acid –Neutralizing Capacity of MSW Incinerator Ash Co-Disposed with MSW in Landfill Sites, **Journal of Hazardous Materials**, v.142, p. 512 – 519,2007.

LOPES, M. **Estudo do Comportamento de Metais Pesados na Combustão de Lamas Residuais Urbanas em Leito Fluidizado**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2002.

MALONE, P.G; JONES, L.W; LARSON, R. J. Guide to The Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste. SW. 872, Office of Water and Waste Management. U.S Environmental Protection Agency, Washington DC, 1980.

MALTEZ, H. F. **Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em sistemas de pré-concentração empregando extração em fase sólida e microextração com gota única para determinação de metais-traço em amostras aquosas ambientais.** Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina– UFSC; Florianópolis– SC; 2007.

MARION, A. M; DE LAÈVE, M.; GRAUW, A. Study of the leaching behaviour of paving concretes: quantification of heavy metals content in leachates issued from tank test using demineralized water. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 951-957, 2005.

MALVIYA, R; CHAUDHARY, R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified / stabilized products. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 207 – 217,2006.

MEHTA P. K. ; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais.** São Paulo: Pini, 1994.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – **Data Analysis Software**; Version 16, 2009.

MONTGOMERY, D. C.; **Design and Analysis of Experiments.** 4ª Ed. John Wiley e Sons, Inc. New York, 1996.

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

MURAT M.; SORRENTINO F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 377-385,1996.

NEN 7341. Determination of the Leaching Behavior of Granular Materials: Availability Test. **Netherlands Normalization Institute**, Delft ,1993.

NORMA TÉCNICA FEEMA - **Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente NT- 202. R-10.** Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. Rio de Janeiro, 3p. 1986.

NUNES, N .C. L. S. **Contributo para a avaliação da ecocompatibilidade de novos materiais para a construção civil.** Tese de Doutorado em Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa; Lisboa; 2004.

OLMO, F.; CHACON, E. IRABIEN, A. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1213–1219, 2001.

ORTEGO, D. J.; JACKSON, S.; YU, G.S; MCWHINNEY, H.; COCKEB, D.L. Solidification of hazardous substances: A TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates. **J. Environ Sc Health. Parte A**, v.24, p. 589-602, 1989.

OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**. v. 1, 5th ed., John Wiley and Sons, USA, 1997.

PEREIRA, C.F; GALIANO, Y.L; PIÑERO, M.A.R; PARAPAR, J.V. Long and short-term performance of a stabilized/solidified electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**; v.148; p. 701 – 707; 2007.

QUINA, M.M.J.; **Processos de inertização e valorização de cinzas volantes - Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra; Coimbra; 2005.

QUINA, M.M.J.; BORDADO, J.C.M.; FERREIRA, R.S.Q. The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. **Waste Management**. v.29, p.2483 – 2943, 2009.

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

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

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. P. **Tratamento e atenuação de óleos e graxas em borra oleosa de petróleo utilizando a estabilização por solidificação (E/S)**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB; 2011.

RIBEIRO, A. P., **Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos**; Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2010.

ROCHA, C. O. **Tratamento e avaliação de resíduos sólidos perigosos após estabilização por solidificação (E/S)**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB; 2010.

ROY,A; EATON, H.C.; CARTLEDGE F.K.; TITTLEBAUM, M.E. Solidification/stabilization of hazardous waste: evidence of physical encapsulation. **Envirion. Sci. Technol**.v.26, p. 1349-1353,1992.

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

SANI, D.; MORICONI, G.; CORINALDESI V. Leaching and mechanical behaviour of concrete manufactured with recycled aggregates. **Waste Management**, p. 177-182, 2005.

SANTOS, M. A. **Titulações potencio-condutimétricas simultâneas: método, programas para simulação e análise de dados e exemplos reais de aplicação.** Dissertação de Mestrado em Química, Universidade de São Paulo – USP; São Paulo; 2010.

SCHAEFER, C. O. **Avaliação dos metais pesados presentes nos agregados reciclados de resíduos da construção e demolição (RCD) e influência no potencial de lixiviação de matrizes cimentícias.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina– UFSC; Florianópolis– SC; 2007.

SHAWABKEH, R.A. Solidification and stabilization of cadmium ions in sand-cement-clay mixture. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1-3, p. 237-243, 2005.

SEMAAN, F.S. **Desenvolvimento de estratégias analíticas para determinação do anti-hipertensivo furosemida.** Tese de doutorado em Química Analítica- instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SILVA, T.V; LANGE, L.C; TELLO, C.C. O; TEXEIRA, L.A.V. **Estudo comparativo de normas de lixiviação aplicadas a resíduos perigosos solidificados/estabilizados em cimento.** XVIII Congresso Interamericano Ingeniería Sanitaria Y Ambiental; Cancún-México, 2002.

SILVA, R. A. M. **Solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos industriais: estudo da eficiência do processo e evidências de mecanismos de imobilização.** Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina– UFSC; Florianópolis– SC; 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. ; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** Tradução da 5ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica.** Tradução da 8ª edição norte-americana. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SLOOT, H., HEASMAN, L. QUEVAUVILLER, P. Harmonization of leaching/extraction tests. **Elsevier**, 1997.

SOUSA, L. J. **Remoção de chumbo de efluentes sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB; 2009.

SOUSA, A. S. **Tratamento de resíduos sólidos perigosos contendo cromo através do processo de estabilização por solidificação**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB; 2010.

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

STEGMMAN, J. A.; CÔTÉ, P. L. Summaary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation. **Waste Management**. v.10, p.41 – 52, 1990.

STEGMMAN, J. A.; CÔTÉ, P. L. A proposed protocol evaluation of solidified wastes. **Science of The Total Environment**, n. 178,p.103-110, 1996.

STEGEMANN, J.A. BUTCHER, E.J. IRABIEN, A. JOHNSTON, P. MIGUEL, R. OUKI, S.K., POLETTINI A., SASSAROLI, G. Neural Network Analysis for Prediction of interactions in cement/Waste systems (NNAPICS), Final Report, project N°. **BRPR-CT97-0570, CEC, Brussels, Belgium, 2001.**

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

STEPHAN, D.; MALLMANN, R.; KNÖFEL D.; HÄRDTL R. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker - Part II: Influence on the hydration properties. **Cement and Concrete Research**, v.29, p. 1959 – 1967, 1999.

SUYAMA, E; PANIACO, E.B.; CARVALHO, S.; COUTO, B.R.G.M. Uma abordagem robusta de cálculo aplicada a um sistema potenciométrico de medida de concentrações hidrogeniônicas em soluções aquosas. **Química Nova**, v.24, n°1, p.5-9, 2001.

TAN, K. H.; Soil Sampling, Preparation, and Analysis. **The University of Georgia. Athens, Georgia, Marcel Dekker Inc, 1996.**

TASHIRO, C., OBA, J. The effect of Cr₂O₃, Cu(OH)₂, ZnO and PbO on the compressive strength an hydrates of hardened C3A paste. **Cement and Concrete Research**, p.253–258, 1979.

TOWNSEND, T.; TOLAYMAT, T.; LEO, K.; JAMBECK, J. Heavy metals in recovered fines from construction and demolition debris recycling facilities in Florida. **Science of the Total Environment**, p. 1 -11, 2004.

VAN DER SLOOT, H. A.; COMANS, R. N.J.; HJELMAR, O. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. **The science of the Total Environment**, v. 178, p.111-126, 1996.

VAN DER SLOOT, H.A. Comparison of the characteristic leaching behavior of cements using standard (EN 196-1) cement mortar and an assessment of their long-term environmental behavior in construction products during service life and recycling. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1079-1096, 2000.

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

WANG, J. Y. A.;TOURAN,A.; CHRISTOFOROS, C.;HATIM,F. Systems analysis tool for construction and demolition. **Waste Management**, v.24, n.10, p.989-997, 2004.

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

ZHANG, L. et al. Effects of sucrose and sorbitol on cement-based stabilization/solidification of toxic metal waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 490-498, 2008.

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,p.1179–1185,2009.

ZHEN, G.; LU, X.; CHENG, X.; CHEN, H.; YAN, X.; ZHAO, Y. Hydration process of the aluminate $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ -assisted Portland cement-based solidification/stabilization of sewage sludge. **Construction and Building Materials**, v.30, p.675–681,2012.