



**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**



Fernanda Siqueira Lima

**TRATAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO DE LABORATÓRIO CONTENDO
ZINCO E COBRE E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO POR
SOLIDIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado

**Campina Grande
2018**

FERNANDA SIQUEIRA LIMA

**TRATAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO DE LABORATÓRIO CONTENDO
ZINCO E COBRE E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO POR
SOLIDIFICAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof.^o Dr. André Luiz Fiquene de Brito.

Campina Grande – PB

2018

L732t

Lima, Fernanda Siqueira.

Tratamento de resíduo sólido de laboratório contendo zinco e cobre e simulação do processo de estabilização por solidificação / Fernanda Siqueira Lima. – Campina Grande, 2018.

95 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito".

Referências.

1. Modelagem. 2. Simulação. 3. Resíduo sólido de laboratório.
I. Brito, André Luiz Fiquene de. II. Título.

CDU 628.54(043)

FERNANDA SIQUEIRA LIMA

**TRATAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO DE LABORATÓRIO CONTENDO
ZINCO E COBRE E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO POR
SOLIDIFICAÇÃO**

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

Aprovada em 29 / 05 / 2018

BANCA EXAMINADORA

André Luiz Fiquene de Brito

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Orientador – (UAEQ/CCT/UFCG)

Adriana Valéria Arruda Guimarães

Prof.^a. Dr.^a. Adriana Valéria Arruda Guimarães
Examinador Externo (DQ/CCT/UEPB)

Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Prof.^a. Dr.^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Examinador Interno – (UAEQ/CCT/UFCG)

Dedico este trabalho aos meus pais, Socorro Siqueira e Antônio Ferreira. Pelo esforço de trabalho e dedicação para minha formação profissional, pessoal e espiritual.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado força, apoio e proteção durante as situações difíceis, pelas inúmeras bênçãos concedidas e por ser meu Guia, estando sempre ao meu lado durante esta caminhada.

Aos meus pais, Antônio Ferreira Lima e Maria do Socorro Siqueira Lima, por todo o amor incondicional, educação, apoio, dedicação, paciência, confiança e por serem as minhas referências de vida, me ensinando sempre a ser uma mulher de força, com caráter, coragem e dignidade.

Ao meu irmão, Wellington Siqueira Lima, pelo companheirismo e incentivo demonstrado ao longo da minha vida, a minha cunhada, Daniele Sandrine, minha irmã por opção e ao pequeno Felipe que com seu sorriso deixa tudo mais leve.

As minhas tias, tios, primos e primas por toda confiança ao longo dessa caminhada, em especial a tia Sueli que é a minha segunda mãe.

À meu noivo, José Mariano da Silva Neto, pelo amor, paciência, compreensão, carinho, companheirismo e incentivo durante toda a minha trajetória acadêmica.

A minha família da Assembléia de Deus da Liberdade, que sempre estão ao meu lado, me apoiando e me ajudando em oração.

Ao professor André, por todo incentivo, dedicação, confiança, conhecimento transmitido, orientação e atenção que foram conferidos ao longo da graduação e mestrado.

As minhas amigas Rayanne, Júlia, Joédylla, Jéssica, Marília, Márcia e Bel que demonstraram serem irmãs na amizade.

Aos colegas do LABGER, em especial a Poli, que dividiu comigo as alegrias e aflições durante esses dois anos.

Aos professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química pelo conhecimento transmitido.

Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente.

Amém.

Romanos 11:36

SIQUEIRA LIMA, Fernanda. **Tratamento de resíduo sólido de laboratório contendo zinco e cobre e simulação do processo de estabilização por solidificação**. 2018. 96p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2018. Orientador: Dr. André Luiz Fiquene de Brito.

RESUMO

A intensa geração dos resíduos sólidos continua sendo um dos grandes problemas ambientais na atualidade. As instituições de Ensino Superior são também responsáveis por esse aumento, por possuírem resíduos de composição diferentes e que são descartados de forma inadequada. Diante desta realidade, a presente pesquisa tem por objetivos realizar o tratamento de resíduo sólido de laboratório contendo zinco e cobre e, simular dados do processo de estabilização por solidificação. A metodologia foi desenvolvida em cinco etapas, na primeira etapa foi realizada a classificação e caracterização do RSL, do cimento e da areia, Na segunda, foi realizado o planejamento experimental, do tipo fatorial com adição de 5 pontos centrais. Os fatores adotados foram percentual de RSL (5 e 15%) e tempo de cura (7 e 28 dias). Na terceira etapa foram realizadas as confecções das matrizes cimentícias testes e, posteriormente matrizes segundo o planejamento experimental. Na quarta etapa avaliou-se o material E/S, através de ensaios de integridade e durabilidade e imobilização dos contaminantes. E na quinta etapa, foi realizado o tratamento dos dados, e obtenção do modelo dos ensaios significativos (propondo simulações dos dados a fim de comparar os dados reais obtidos experimentalmente com os dados conseguidos através das simulações). A caracterização dos materiais mostrou altas concentrações de sólidos fixos, 98,97%, 98,94 e 79,74; para o cimento, areia e RSL, indicando elevado teor de material inorgânico, respectivamente, nos materiais. Já a classificação do RSL apresentou teores de Cobre (350 mg.L^{-1}) e zinco (397 mg.L^{-1}) acima dos limites fixados como permissíveis para descarte no meio ambiente, classificando-o como Classe I (perigoso), o qual necessita de tratamento prévio antes de ser disposto no meio ambiente. Como resultado desse estudo, observou-se que todos os tratamentos foram aprovados nos ensaios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, fazendo a conversão da classe I (perigoso) para Classe IIB (não perigoso- inerte). Os modelos obtidos foram significativos para a resistência a compressão, umidificação/secagem e solubilização do cobre e preditivos. Os melhores resultados foram obtidos com os experimentos que utilizaram menos porcentagem de resíduo sólido de laboratório e menor tempo de cura. Este trabalho permite afirmar que é possível tratar o RSL através do processo de estabilização por solidificação e que a propositura de limites de avaliação ambiental contribui para assegurar uma adequada disposição de resíduo e uso adequado do produto final.

Palavras-chave: Modelagem, Simulação, Resíduo Sólido de Laboratório

SIQUEIRA LIMA, Fernanda. **Laboratory solid waste treatment containing zinc and copper and solidification stabilization process simulation.** 2018. 96p. Masters Dissertation. Federal University of Campina Grande, 2018. Advisor: Sc.D. André Luiz Fiquene de Brito.

ABSTRACT

The intense generation of solid waste remains one of the major environmental problems today. Higher education institutions are also responsible for this increase because they have different composition residues that are discarded in an inadequate manner. In view of this reality, the present research aims to carry out the treatment of laboratory solid residue containing zinc and copper and to simulate data of the solidification stabilization process. The methodology was developed in five stages, in the first stage the classification and characterization of LSW (Laboratory Solid Waste), cement and sand were carried out. In the second one, experimental design was done, with a factorial type with 5 central points added. The factors adopted were percentage of LSW (5 and 15%) and cure time (7 and 28 days). In the third stage the fabrications of the cementitious test matrices were carried out and, later, matrices according to the experimental design. In the fourth stage the SS material was evaluated, through tests of integrity and durability and immobilization of the contaminants. In the fifth stage, the data processing was performed, obtaining the model of the significant tests (proposing simulations of the data in order to compare the actual data obtained experimentally with the data obtained through the simulations). The characterization of the materials showed high concentrations of fixed solids, 98.97%, 98.94 and 79.74; for cement, sand and LSW, indicating high content of inorganic material, respectively, in the materials. On the other hand, the classification of RSL presented levels of Copper (350 mg.L^{-1}) and zinc (397 mg.L^{-1}) above the limits set as permissible for disposal in the environment, classifying it as Class I (hazardous), which needs prior treatment before being disposed of in the environment. As a result of this study, it was observed that all treatments were approved in the tests of integrity/durability and immobilization of the contaminants, making the conversion of class I (hazardous) to Class IIB (non - hazardous - inert). The obtained models were significant for the resistance to compression, humidification/drying and solubilization of copper and predictive. The best results were obtained with the experiments that used less percentage of laboratory solid residue and shorter curing time. This work allows to affirm that it is possible to treat LSW through the solidification stabilization process and that the introduction of environmental assessment limits contributes to ensure adequate disposal of waste and adequate use of the final product.

Keywords: Modeling, Simulation, Laboratory Solid Waste

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Principais fluxos de um campus universitário.	29
Figura 2-Hidratação do cimento e o aprisionamento de contaminantes.....	32
Figura 3-Processo cíclico de construção de modelos	37
Figura 4- Areia (a), Cimento Portland (b) e Resíduo Sólido de Laboratório.	44
Figura 5- Confeção das matrizes cimentícias.....	51
Figura 6- Dinamômetro para Ensaio de Resistência à Compressão	54
Figura 7- Ensaio de Capacidade de Absorção de Água.....	55
Figura 8- Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação.	56
Figura 9- Ensaio de Solubilização	57

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Superfície de resposta de primeira ordem e o caminho da inclinação ascendente.....	39
Gráfico 2 - Gráfico de superfície de Resposta: RC (MPa): % de RSL x Tempo	78
Gráfico 3 - Gráfico de superfície de Resposta: Solubilização do Zinco: % de RSL x Tempo.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos Resíduos Sólidos quanto a periculosidade	21
Tabela 2- Limites máximos permissíveis para lixiviação e solubilização de alguns contaminantes.	22
Tabela 3- Metais essenciais no organismo humano	24
Tabela 4 - Comparação entre os valores máximos permissíveis estabelecidos por diferentes instituições governamentais para elementos ou substâncias na água para consumo público.....	25
Tabela 5 - Resultados de RC para tratamento de chumbo.....	34
Tabela 6 - Matriz de Planejamento Fatorial com adição de 5 pontos Centrais.	45
Tabela 7 - Níveis dos fatores no processo de E/S.	46
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA).	47
Tabela 9 - Aspectos Operacionais para confecção das matrizes cimentícias.	49
Tabela 10 - Aspectos Operacionais para confecção das matrizes cimentícias.	50
Tabela 11- Caracterização: Cimento CIMPOR - CP II-E 32	58
Tabela 12- Caracterização de Resíduos e Cimentos que utilizaram a Estabilização por solidificação.....	58
Tabela 13- Teor de metais pesados: Extrato lixiviado do Resíduo Sólido de Laboratório e do Cimento Portland.	61
Tabela 14- Sólidos totais e frações, após o tratamento da Estabilização /Solidificação.63	
Tabela 15- Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis.....	65
Tabela 16- Resposta do Ensaio de Resistência à compressão (MPa).....	65
Tabela 17- Resposta do ensaio de Capacidade de absorção de água (%).	68
Tabela 18- Comparação entre as Respostas dos ensaios de CAA e RC.....	69
Tabela 19- Resposta do ensaio de umidificação e secagem.	70
Tabela 20- Valores dos LMP para avaliar o cobre e zinco.....	72
Tabela 21- Quantificação do metal Cobre e Zinco no extrato lixiviado.	73
Tabela 22- Quantificação do metal Cobre e Zinco no extrato solubilizado.	75
Tabela 23 – ANOVA: modelo e significância dos fatores.	76
Tabela 24 -Valor predito para RC (MPa)	79
Tabela 25 - Valor predito para Solubilização do Zinco (mg.L ⁻¹)	81

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 - Etapas da pesquisa	42
Fluxograma 2 - Protocolo de Avaliação de Materiais E/S.	52

LISTA DE SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
CAA	Capacidade de Absorção de Água
CETESB	Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cu	Cobre
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPA	Environmental Protection Agency
E/S	Estabilização por Solidificação
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
GL	Graus de Liberdade
LABGER	Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos
L/S	Relação Líquido/Sólido
MIA	Método de Máxima Inclinação Ascendente
MID	Método de Máxima Inclinação Descendente
PPGEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
PtCt	Ponto Central
RC	Resistência à Compressão
RS	Resíduo Sólido
RSI	Resíduo Sólido Industrial
RSL	Resíduo Sólido de Laboratório
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STF	Sólidos Totais Voláteis
U/S	Umidificação/Secagem
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
WTC	Wastewater Technology Center
Zn	Zinco

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE GRÁFICOS.....	10
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE FLUXOGRAMAS	12
LISTA DE SIGLAS	13
SUMÁRIO.....	14
Capítulo 1	16
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Problemática da pesquisa.....	16
1.2. Justificativa.....	17
1.3. Objetivos.....	18
1.3.1 Geral:	18
1.3.1 Específicos:.....	18
Capítulo 2	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Resíduos Sólidos	20
2.2 Metais Pesados	23
2.2.1 Metal Pesado: Zinco (Zn).....	26
2.2.2 Metal Pesado: Cobre (Cu)	27
2.3 Geração e Impactos de Resíduos Sólidos de Laboratório em Universidades	28
2.4. Estabilização por Solidificação	31
2.5 Pesquisas utilizando a E/S de Resíduos Contendo Metais Pesados	33
2.6 Modelagem e Simulação	35
Capítulo 3	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.2.1 Drogarias e reagentes	40
3.2.2 Equipamentos e vidrarias:	40
3.2.3 Aglomerante, agregado e Resíduo.....	41
3.3.1. PRIMEIRA ETAPA: Caraterização Classificação do Aglomerante, do RSL e da Areia.	43
3.3.2. SEGUNDA ETAPA: Planejamento Experimental e Análise Estatística (Anova, Modelagem e Otimização).....	44

3.3.3. TERCEIRA ETAPA: Confeção das Matrizes Cimentícias	48
3.3.4. QUARTA ETAPA: Avaliação do Material Estabilizado por Solidificação: Integridade e Durabilidade, Imobilização dos Contaminantes e Análise Ambiental.	51
Capítulo 4	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1. Caracterização do Cimento, do RSL e da Areia	58
4.2. Classificação do Cimento, do RSL e da Areia	61
4.3. Sólidos Totais e Frações nos Tratamentos	63
4.4. Avaliação da Integridade e Durabilidade	64
4.4.1 Resistência à Compressão	65
4.4.2 Capacidade de Absorção de Água	68
4.4.3 Umidificação/ Secagem	70
4.5. Imobilização dos Contaminantes	72
4.5.1 Avaliação da Lixiviação	72
4.5.2 Avaliação da Solubilização	74
4.6 Análise Estatística dos Dados	75
4.7 Rotas de disposição do RSL	81
CONCLUSÕES	83
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS	86

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Problemática da pesquisa

Na atualidade, um dos grandes problemas ambientais tem sido a intensa geração de resíduos sólidos. É uma preocupação constante nas instituições de ensino, pois as mudanças ambientais vêm exigindo respostas cada vez mais rápidas com intervenções de menor impacto ao meio ambiente. De acordo com o porte das instituições, a quantidade de resíduos gerados pode muitas das vezes, ser equivalente à geração de um pequeno município.

Uma particularidade dos resíduos gerados nas Instituições de Ensino Superior (IES) é a sua diversidade que pode, por exemplo, variar de não perigosos a perigosos. Apesar das IES serem o principal ponto de partida para propostas de soluções ambientais e tecnológicas, seus resíduos possuem uma grande variabilidade, oriundos de produtos químicos excedentes, vencidos, resultantes de reações ou análises químicas, sobras de amostras e preparação de reagentes e resíduos de limpeza de equipamentos.

Devido à existência de substâncias tóxicas perigosas (cromo, chumbo, níquel, cádmio, bário, entre outros) de alta concentração, a disposição inadequada e o acondicionamento do Resíduo Sólido de Laboratório (RSL) podem representar sérias ameaças ao meio ambiente e a população. Ao solo, o contato com substâncias perigosas podem alterar as propriedades físicas e químicas, podendo apresentar deficiência de nutrientes e até morte das plantas. Aos seres humanos, ocasiona riscos a saúde, devido ao elevado potencial cancerígeno das substâncias.

Uma proposta viável para o tratamento de resíduos sólidos perigosos é o processo de estabilização por solidificação. Essa por sua vez é uma técnica de tratamento viável para Resíduos Sólidos Perigosos, pois, ela promove o aprisionamento dos contaminantes evitando que os mesmos sejam migrados para o meio ambiente.

Alguns trabalhos têm sido realizados para estudar os impactos ambientais gerados pelas IES (PAZ, 2015; SARAMENTO, 2015; TAUCHEN E BRANDLI, 2008; VAZ, 2010). Como também trabalhos que estudam as proporções exatas e fatores que influenciam a E/S de diversos resíduos, como borra oleosa de petróleo (DIAS, 2015), e

lodo de Curtume (GUIMARÃES, 2017). No entanto, não existem trabalhos que abordem a modelagem, a otimização e a simulação da E/S de resíduo sólido de laboratório dessa forma, pretende-se nessa pesquisa encontrar a melhor região dos fatores % de resíduo sólido de laboratório e tempo de cura, visando encontrar o ponto ótimo para as respostas estudadas, como Resistência a Compressão, Umidificação e Secagem, Capacidade de Absorção de Água e metais pesados.

Diversas plataformas de software, como por exemplo, CFX, CFD, MATLAB® e MINITAB®, podem ser utilizadas para modelar e simular processos e suas interações. Muitos são os aspectos que diferenciam estas plataformas, tais como a base teórica a partir da qual foram desenvolvidas e as funcionalidades (e consequentemente limitações) que oferece aos usuários. Nessa pesquisa utilizou-se o MINITAB® para realizar as simulações dos dados.

1.2. Justificativa

As atividades humanas resultam em diversas formas de poluição que podem afetar negativamente o meio ambiente como um todo. Uma dessas formas de poluição é proveniente dos resíduos sólidos (BELLIR *et al.*, 2005).

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei número 12.305 de 02 de agosto de 2010 as IES são classificadas como unidades geradoras de resíduos sólidos. Diante dessa classificação as mesmas têm o dever de destinar corretamente os resíduos, e participar da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos (Brasil, 2010).

Tendo em vista a crescente demanda de resíduos sólidos produzidos pelas IES, a maior atenção está na presença acentuada de metais pesados presentes nos resíduos sólidos de laboratórios. A contaminação dos recursos hídricos e do solo, devido à eliminação desses metais tóxicos tem sido uma preocupação crescente a nível mundial para as últimas décadas, os solos contaminados com diversos metais tóxicos contaminam as águas subterrâneas e superficiais. Os metais tóxicos para os seres humanos e o meio ambiente, são antimônio (Sb), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), manganês (Mn), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), etc. E tendem a se acumular na vida dos

organismos, por não serem biodegradáveis e pequenas concentrações causam danos ao meio ambiente e a saúde humana, como câncer. (YU *et al.*, 2000; BAILEY *et al.*, 1999).

Diane dos elevados teores de metais tóxicos presentes nos RSL, esse trabalho se propõe além de tratar resíduos sólidos de laboratório através do processo de estabilização por solidificação, propor a modelagem, otimização e simulação do processo.

O processo de E/S tem se destacado para o tratamento de resíduos contendo metais pesados por diversas vantagens, entre elas: baixo custo em relação a outros tratamentos, facilidade na utilização de equipamentos e materiais, encapsulamento do metal nas matrizes cimentícias e ainda o material estabilizado e solidificado pode, possivelmente, ser usado como material de construção civil, na fabricação de tijolos, telhas, subprodutos para a pavimentação asfáltica ou pode ser disposto em aterro, destinado a resíduo não perigoso, e/ou perigoso. Entretanto, para bons resultados a técnica de E/S requer um planejamento experimental de fatores que influenciam nesse processo.

Neste sentido, o foco principal desta pesquisa refere-se à aplicação da modelagem e simulação de dados, proporcionando a resolução de questões complexas sem os custos elevados das tentativas, além de assegurar que as soluções implementadas são ou estão próximas dos resultados ótimos.

1.3. Objetivos

1.3.1 Geral:

Realizar o tratamento do Resíduo Sólido de Laboratório (RSL), coletado nos laboratórios de Química Geral e Química Analítica da Universidade Federal de Campina Grande, e simular os dados do processo de estabilização por solidificação.

1.3.1 Específicos:

- Caracterizar e classificar o resíduo sólido de laboratório de química geral e analítica, o aglomerante e o cimento, para determinar a toxicidade dos materiais;

- Avaliar a integridade dos contaminantes por meio dos ensaios de resistência à compressão, umidificação/secagem e capacidade de absorção de água;
- Avaliar a imobilização dos contaminantes usando o ensaio de lixiviação e solubilização;
- Gerar o modelo e simular os dados das variáveis dependentes resultantes da estabilização por solidificação do resíduo sólido de laboratório, quando o modelo apresentar curvatura;
- Analisar estatisticamente os dados, obtendo o modelo e a significância dos dados.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos Sólidos

Em termos de poluição ambiental, os resíduos sólidos atuam na degradação do solo, ar, águas, fauna e flora. Existem diversas definições para resíduos. Mulholland e Dyer (1999) definem como um produto indesejado num processo; já Tchobanoglous e Theisen (2002) definem como sendo todos os materiais sólidos e não sólidos em que o possuidor não considera um valor agregado suficiente para conservá-lo, entretanto, a ABNT NBR 10.004 (2004) define Resíduos Sólidos como:

“Resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exigem para isso soluções térmicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT NBR 10.004, 2004 a).”

A classificação dos resíduos sólidos segundo sua periculosidade é uma etapa fundamental importância para as pesquisas que utilizam resíduos sólidos perigosos. Desse modo a Associação Brasileira de Normas Técnica (ABNT) sob a Norma Brasileira (NBR) nº 10.004 de 2004, padroniza a classificação dos resíduos em duas classes, conforme Tabela 1:

Tabela 1- Classificação dos Resíduos Sólidos quanto a periculosidade

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

Fonte: (ABNT, NBR 10004, 2004a)

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

a) Por meio da realização de testes: lixiviação, solubilização, identificação da composição e características química.

b) Pela identificação da natureza do processo industrial do resíduo.

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

Algumas substâncias consideradas para classificação do resíduo nesta norma encontram-se relacionadas na Tabela 2:

Tabela 2- Limites máximos permissíveis para lixiviação e solubilização de alguns contaminantes.

Parâmetro	Lixiviação		Solubilização	
	(mg/L)	(mg/Kg)	(mg/L)	(mg/Kg)
Arsênio ¹	1,0	20,0	0,01	0,04
Cádmio ¹	0,5	10,0	0,005	0,03
Chumbo ¹	1,0	20,0	0,01	0,02
Cobre²	2,0	40,0	2,0	8,0
Cromo total ¹	5,0	100,0	0,05	0,2
Mercurio ¹	0,1	2,0	0,001	0,004
Níquel ²	0,02	0,4	0,02	0,08
Zinco²	5,0	100,0	5,0	20,0

Nota:

¹ Parâmetros e limites máximos no extrato lixiviado e solubilizado conforme recomendação da ABNT NBR 10005/2004b, ABNT NBR 10006/2004c e ABNT NBR 10007/2004d

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

As normas para os ensaios de classificação dos resíduos por lixiviação ou solubilização são respectivamente a ANBT NBR 10.005 (2004b) e a ABNT NBR 10.006 (2004c).

Na presente pesquisa será estudada os metais pesados Cobre, que possui limite máximo permissível de 2,0 mg/L tanto para lixiviação quanto para a solubilização, e o zinco 5,0mg/L para ambas as análises.

Os resíduos são produzidos por quase todos os ramos de indústria. No entanto, algumas indústrias requerem atenção especial, em virtude da potencialidade tóxica associada aos resíduos gerados, bem como a quantidade produzida, necessitando-se que haja uma disposição adequada para minimizar os impactos ambientais causados. De forma semelhante os resíduos químicos gerados nos laboratórios e centros de pesquisas.

Os resíduos químicos compreendem uma infinidade de compostos gerados nas mais variadas atividades industriais ou laboratoriais do ramo, merecendo uma preocupação especial por gerar um grande problema devido a dificuldade da padronização e eficiência do tratamento desses materiais por apresentarem composição variada e inconstante nível de toxicidade, com propriedades físico-químicas que mudam constantemente de acordo com os tipos de análises que são desenvolvidas nos

laboratórios avaliados (PENATTI, 2011).

BRITO et al, (2016) aplicou o gerenciamento de Resíduos Sólidos na Universidade Federal do Para (UFPA), e quantificou a geração de 750kg de reagentes vencidos no período de 6 meses. Já Teixeira (2012), em sua pesquisa verificou que em um dos Institutos de pesquisa de São Paulo dos 38 laboratórios presentes na instituição 25 produzem resíduos perigosos, totalizando 2,3 t/ano.

Para os resíduos sólidos de laboratórios não há uma norma clara quanto a classificação, tratamento e descarte dos mesmos. No entanto sua classificação fica submetida a ABNT NBR 10004/2004^a, a qual o classifica como sendo resíduo Classe I (ARAÚJO,2002). Diante dessa classificação faz-se necessário a gestão de resíduos envolvendo 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 “metais pesados” é normalmente utilizado para referir-se aos metais e metalóides, os quais estão associados com poluição e toxicidade, assim são muitas vezes denominados “metais tóxicos”.

Os metais pesados são geralmente considerados aqueles cuja massa específica é superior a 5 g/cm³ (SOUZA, 2012). Certos metais, como mercúrio (Hg²⁺), chumbo (Pb²⁺), cobre (Cu²⁺), cádmio (Cd²⁺) e zinco (Zn²⁺), são mais comumente inseridos no ambiente através das descargas aquáticas continentais. O refino de combustíveis, a produção de tintas, a metalurgia, a produção de ligas metálicas, a fertilização e aplicação de pesticidas agrícolas são atividades responsáveis pelos maiores volumes introduzidos de metais pesados livres e em suspensão no ambiente, lançados de maneira contínua (Sheng et al., 2004; Alahverdi & Savabieasfahani, 2012).

Os metais pesados são estáveis e persistentes contaminantes ambientais por não serem biodegradáveis ou fisicamente neutralizados, tendem a se acumular em organismos vivos, causando varias doenças e desordens (KATSIOTI *et al.*, 2008). São elementos químicos que apresentam boa condução de eletricidade e cuja resistência elétrica é diretamente proporcional à temperatura absoluta (FORSTNER e

WITTMANN, 1983). Além destas características, vários metais apresentam também outras propriedades físicas comuns tais como: boa condução de calor, altas densidades, maleabilidade e ductilidade.

No entanto, alguns desses elementos são biologicamente essenciais em baixas concentrações tais como o cobalto, cobre, manganês, selênio e zinco (Tabela 3) (SILVA,2014).

Tabela 3- Metais essenciais no organismo humano

Metal	% (Kg/Kg)
Cálcio	1,6
Potássio	0,2
Sódio	0,1
Magnésio	0,05
Ferro	<0,05
Cobalto	<0,005
Cobre	<0,05
Zinco	<0,05
Selênio	<0,01

Fonte: adaptado de SILVA (2014).

Como se pode verificar estes elementos estão presentes em quantidades muito reduzidas (chamados em inglês "trace metals"). Concentrações excessivamente elevadas de metais essenciais, durante um longo período de tempo, pode gerar efeitos tóxicos para o Homem. Os metais não-essenciais, que não apresentam nenhuma função benéfica no corpo humano, são muitas vezes associados a toxicidade, principalmente quando estes metais apresentam características quimicamente semelhantes a elementos essenciais (SILVA,2014). Uma contaminação com estes metais pode originar efeitos cancerígenos, toxicidade ao nível do Sistema Imunitário e Neurológico (NWOKACHA, 2012).

Sendo a água o principal veículo de contaminação até o ser humano, o Brasil a partir da década de 70 com o decreto federal nº 79.367 de 09/03/1977, que estabelecia como competência do Ministério da Saúde (MS) a definição do padrão de potabilidade da água para consumo humano tornou-se uma questão de saúde pública. As normas e o

padrão de potabilidade da água foram instituídos pela portaria nº 56/Bsb/ 1977, que se constituiu na primeira Legislação Federal sobre a potabilidade de água para consumo humano editada pelo MS (FREITAS E FREITAS, 2005).

Na Tabela 4, encontra-se o resumo das normas governamentais em relação ao limite de metais presentes nas águas para consumo humano, vigentes no Brasil e nos Estados Unidos da América.

Tabela 4 - Comparação entre os valores máximos permissíveis estabelecidos por diferentes instituições governamentais para elementos ou substâncias na água para consumo público

Concentração Máxima permissível (mg.L ⁻¹)						
Padrão de Potabilidade					Padrão de qualidade ambiental ⁵	
Elemento	Portaria 36/90MS ¹	Portaria 1469/00MS ²	WHO ³	EPA ⁴	Classe I, II	Classe III
Ag	0,05	-	-	0,05	0,01	0,05
Al	0,2	0,2	0,2	-	0,1	0,2
Ba	1,0	0,7	-	1,0	0,7	1,0
Cd	0,005	0,005	0,005	0,01	0,001	0,01
Co	-	-	-	-	0,05	0,2
Cr	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cu	1	2	1	1	0,009	0,013
Fe	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	5,0
Mn	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	0,5
Ni	-	-	-	-	0,025	0,025
P	-	-	-	-	0,1	0,05
Pb	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01	0,033
Zn	5,0	5,0	5,0	-	0,18	5,0

¹Ministério da Saúde, Portaria nº36/90 (Decreto Estadual 12.342/78, Código Sanitário). ²Ministério da Saúde, Portaria nº 1469/2000 (29/12/2000) ³WHO – World Health Organization (ONU) – Guia para água Potável/valor experimental – nova Portaria vigente. ⁴EPA – Environmental Protection Agency (EPA,2003) (EUA) - Critério de Qualidade de Água. ⁵ CONAMA, resolução CONAMA 357 de 2005.

Com base nas portarias citadas é possível avaliar o RSL e os materiais tratados por meio da Estabilização por solidificação, a fim de prosseguir com um descarte viável, que não tenha impactos acentuados ao meio ambiente.

2.2.1 Metal Pesado: Zinco (Zn)

O Zn é um elemento essencial para as plantas e seres humanos, mas, em elevadas concentrações pode ser altamente tóxico. Por exemplo, concentrações entre 300 e 400 mg.kg⁻¹ podem ser tóxicas para as plantas (KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, 2007) e uma dose entre 225 e 400 mg de Zn podem ser tóxicas aos seres humanos (FOSMIRE, 1990). Geralmente, o Zn é necessário em teores baixos e sua concentração média nos tecidos das plantas varia entre 15 a 30 mg.kg⁻¹ (TERZANO et al., 2008).

O Zn pode ser fortemente adsorvido aos solos, principalmente pela fração mineral (RAIJ, 2011). Nesse contexto, o pH do solo é o principal fator que determina a adsorção de Zn, visto estar relacionado com a constante de hidrólise dos íons metálicos (CASAGRANDE et al., 2008). O Zn pode ser também adsorvido como ZnOH, cuja concentração aumenta dez vezes para cada incremento de uma unidade de pH, pois, com o aumento do pH, íons de hidrogênio são liberados, o que favorece a adsorção desse elemento na superfície (CASAGRANDE et al., 2004).

Ao ser disposto no meio ambiente o zinco pode se apresentar sob diversas formas, como por exemplo, cloreto de zinco, nitrato de zinco e óxido de zinco. Ao longo do tempo, num determinado ambiente, a tendência é que o contaminante se decomponha, ou seja, oxidado devido à exposição ao sol e ao ar (PEREZ, 2017). Este elemento acumula-se em tecidos como a próstata, músculos, ossos e fígado. A sua excreção é realizada, maioritariamente, pelo trato gastrointestinal e, em quantidades inferiores, pela urina e suor. O tempo de permanência do zinco no organismo humano é de um ano.

Este elemento é considerado um metal do tipo essencial e simultaneamente micro contaminante, pois até certa concentração ele é essencial para a saúde humana, mas ao ultrapassar essa concentração, torna-se um vilão, trazendo diversos riscos à saúde (PEREZ, 2017). Além de também poder agir como contaminante ambiental, pois em contato com a água pode formar ácido clorídrico, se tornando um meio corrosivo

para metais. O zinco contribui na formação de uma proteína que, em excesso, formam placas que se acumulam no cérebro. Este processo de neurotoxicidade é responsável pelo desenvolvimento do mal de Alzheimer (SHUQAIR,2002).

2.2.2 Metal Pesado: Cobre (Cu)

Apresenta cor vermelha característica, sendo um metal muito duro, tenaz e ao mesmo tempo de extrema maleabilidade, podendo reduzir-se a lâminas tênues e a fios de extrema finura. É bom condutor de calor e de eletricidade (MOURA, 2001). O cobre está bastante distribuído por toda a terra, sendo particularmente comum encontrá-lo combinado com ferro, carbono e oxigênio. São conhecidas mais de uma centena e meia de minerais de cobre, sendo que os minerais com maior interesse comercial são a calcocita (Cu_2S), que possui 79,8% de cobre e a calcopirita (CuFeS_2) com 34,5% (MOURA, 2001). Em processos de formação do sangue e utilização do ferro, o cobre é um elemento essencial, com um requerimento humano diário de 0,03 mg/Kg para adultos (ALLOWAY, 2013)

O cobre é amplamente utilizado nas indústrias metalúrgica, eletroquímica, e na composição de pesticidas agrícolas. É relativamente inerte em condições naturais, e é encontrado em diferentes formas minerais. Possui baixa mobilidade no solo, mas alto dinamismo na forma iônica encontrada em soluções, especialmente em suspensões argilosas. Sua forma iônica mais comum é a forma bivalente (Cu^{2+}) (Popp, 1998; ANDRADE et al., 2004).

Como micronutriente, reconhece-se o papel do cobre em funções fisiológicas, na composição estrutural de enzimas relacionadas aos processos fotossintetizantes, e especialmente para a proteína plastocianina. Por outro lado, o excesso do elemento gera uma série de danos anatômicos e estruturais para as algas (Babu et al., 2014). O cobre é relacionado à alteração da permeabilidade de membranas, peroxidação de lipídios, inibição do transporte de elétrons em cadeia da fotossíntese, com sua consequente inibição (Rai et al., 1981; Macêdo & Morril, 2008).

Em um ser humano adulto, a níveis de traço (1,5 a 3,0 mg por dia) , o cobre é considerado um metal essencial, participando como cofator de diversas enzimas, como a catalase, a citocromoxidase, a dopamina- β -hidroxilase e peroxidases. Sua deficiência (hipocupremia) acarreta disfunções cardíacas, aumento do colesterol HDL e LDL,

diminuição da metionina, diminuição da depuração de glicose dentre outros. Já em casos onde os níveis de cobre no organismo estão acima do considerável aceitável (hipercupremia), o cobre pode alojar-se no cérebro, fígado, estômago e urina (GONÇALVES,2015). Os sintomas são úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais além de surgir a doença de Wilson (degeneração hepato-lenticular), epilepsia, melanoma, esclerose, aceruloplasminemia (neurodegeneração da retina e dos gânglios basais), doença de Alzheimer e artrite reumática.

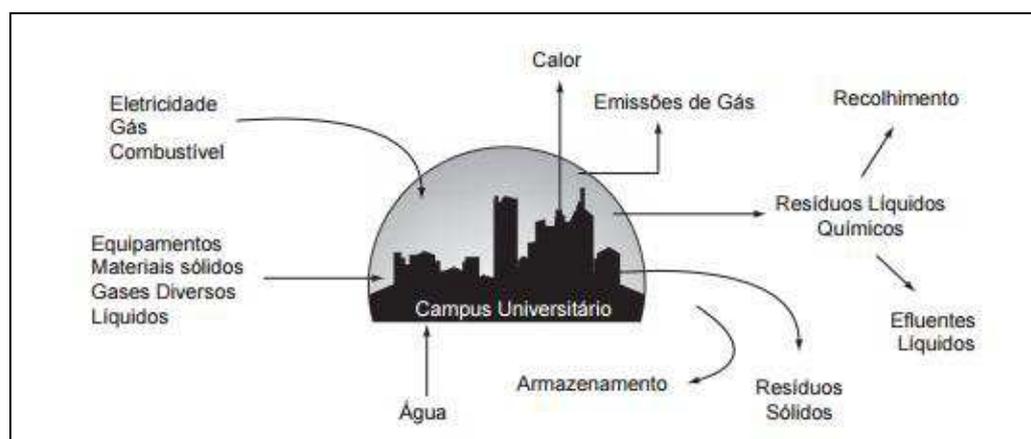
2.3 Geração e Impactos de Resíduos Sólidos de Laboratório em Universidades

A maior parte dos resíduos químicos vem das grandes indústrias, que são responsáveis tanto pela maior quantidade em volume gerado assim como pela maior periculosidade dos rejeitos. Porém, estes também são gerados por pequenos negócios indústrias, hospitais, instituições de ensino, laboratórios de pesquisa e análises, residências (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005; ALBERGUINI, 2005). As instituições de ensino e pesquisa, por sua vez, respondem por aproximadamente 1% do total de resíduos perigosos produzidos em um país desenvolvido (MENACHO,2016).

Freitas (2013) afirma que, ao assumir sua “característica organizacional as Instituições de Ensino Superior (IES), compreendem que a sustentabilidade socioambiental faz-se necessária, uma vez que essas instituições são responsáveis pela formação cidadã, política, cultural e social de seus egressos”, contribuindo, assim, para a constituição de profissionais capazes de assumir atividades que visam o fortalecimento das questões ambientais através do uso da tecnologia, inovação e da ciência.

No atual cenário, aonde vários segmentos da sociedade vêm cada vez mais se preocupando com a questão ambiental, as universidades não podem mais sustentar a medida cômoda de simplesmente ignorar sua posição de geradora de resíduos, pois suas operações geram resíduos, que dispostos de maneira inadequada produzem também impactos ao meio ambiente. A Figura 1 mostra os principais fluxos de um campus universitário.

Figura 1-Principais fluxos de um campus universitário.



Fonte: Careto e Vendeirinho (2003).

Além de uma estrutura física e funcionamento similar ao de uma pequena cidade na qual os Departamentos dotados de laboratórios experimentais podem ser comparados às indústrias do meio urbano (SOUZA, 2005), os resíduos gerados em ambiente universitário são caracterizados por uma matriz complexa e heterogênea devido à complexidade e particularidade de suas atividades (CONTO, 2010).

As Instituições de Ensino Superior (IES) apresentam uma particularidade que faz com que elas difiram do comportamento das indústrias e dos demais geradores no que se refere ao resíduo químico produzido. Segundo Zancanaro Jr. (2002), se considerarmos a quantidade de geração de resíduos no setor industrial (100ton/mês), os resíduos de instituições de pesquisas aparentam ser insignificantes. No entanto, apesar da pouca quantidade, quando comparado a indústria, os resíduos sólidos de laboratórios são intermitentes e de um espectro muito diversificado de substâncias químicas, as quais podem, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade, serem classificadas como materiais perigosos. (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005; FIGUERÊDO, 2006).

Gil et al. (2007), afirma que a grande diferença entre gerenciar resíduos industriais e resíduos de laboratórios está na forma de tratamento e disposição final. O grande problema destas formas de geração é a composição variada e inconstante que apresentam (GERBASE et al., 2005). As propriedades químicas dos resíduos mudam constantemente e um mesmo laboratório pode gerar resíduos específicos e de natureza desconhecida e dificilmente encontra-se um método padrão e eficaz para o seu tratamento (SAQUETO, 2010).

Os Institutos e Departamentos de Química das Universidades têm sido confrontados, ao longo de muitos anos, com o problema relacionado ao tratamento e à disposição final dos resíduos gerados em seus laboratórios de ensino e pesquisa (GERBASE, 2005). Isto ocorre devido a vários fatores: descentralização das instituições de ensino superior, atuação de mão-de-obra de elevada rotatividade, grande variação e mudanças nos processos e reagentes utilizados nas pesquisas, grande diversidade de resíduos e de volumes reduzidos, dentre outros (IZZU, 2008). Outros elementos que contribuem para agravar o problema da gestão de resíduos químicos seriam: a ausência de um órgão gestor, a falta de consciência e visão de professores e pesquisadores, o descarte inadequado que reflete o descaso com o meio ambiente e a falta de estrutura e fiscalização de órgãos governamentais (SASSIOTTO, 2005).

Como instituições de ensino e pesquisa, estas entidades precisam ultrapassar o limite de preocupação de somente ensinar e formar profissionais deve ocupar um papel maior no contexto da sociedade, com a responsabilidade social de capacitar pessoas conscientes da necessidade de garantir a sustentabilidade ambiental às gerações futuras (VAZ, 2010).

Os resíduos produzidos nas universidades geram problemas para todas as instituições. Por exemplo, Tonocchi (2001) nos apresenta o caso da Unicamp, em São Paulo, que não tem espaço físico para guardar os resíduos perigosos, provenientes de suas pesquisas, ensino e atividades de extensão, produzidos desde a criação da universidade, há 35 anos. Estima-se que a produção desses resíduos seja de 15 toneladas por ano. Na Unicamp, pelo menos, os resíduos não são descartados aleatoriamente; eles são armazenados temporariamente enquanto esperam por uma destinação final. Entretanto, observa-se sempre o risco de acidentes nesses locais de armazenamento temporário de resíduos, em função da deterioração dos mesmos e de suas embalagens. Outras instituições, porém, jogam em seus esgotos os resíduos perigosos, sem quaisquer tratamentos (HEMAIS e RODRIGUES, 2003).

No ambiente universitário, se os resíduos não forem bem gerenciados, podem ser inadequadamente conduzidos para lixões ou simplesmente serem descartados nas pias, causando poluição tanto do solo quanto do lençol freático, contaminando os cursos d'água, usados para captação de água para tratamento e posterior consumo humano, existentes nas proximidades (MESQUITA et al, 2011). A busca de um manejo adequado dos resíduos sólidos deve ser uma preocupação de toda a sociedade e do governo. As universidades, como participantes da resolução de problemas que se

apresentam na sociedade, têm papel importante no desenvolvimento de pesquisas científicas sobre o tema, bem como propostas inovadoras para a gestão interna de seus resíduos (DIAS e CAMPOS, 2010).

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

Dessa forma, Ramos *et al.*, (2009) afirma que a técnica de estabilização por solidificação (E/S) é uma das formas mais viável de tratamento e disposição dos resíduos sólidos. Neste processo utiliza-se dos princípios químicos reativos que, em conjunto com a água e outros componentes presentes nos resíduos, formam sólidos estáveis. O processo de E/S além de solidificar, por meios químicos, o resíduo perigoso ainda promove a insolubilização, imobilização, encapsulamento, destruição ou interação com os contaminantes presentes no resíduo utilizado (RAMOS *et al.*, 2009), minimizando o efeito destas substancias sobre o meio ambiente.

2.4. Estabilização por Solidificação

A Estabilização por Solidificação é utilizada como alternativa viável de tratamento para resíduos, empregando aditivos para reduzir a mobilidade dos poluentes, de forma a transformá-los em materiais não perigosos ou aceitáveis para as normas de disposição vigentes.

Catalan (2002) diz que a E/S apresenta como objetivos: “imobilizar os contaminantes através de mecanismos químicos e físicos, a fim de reduzir a velocidade em que os contaminantes podem ser transportados para o meio ambiente; aumentar a integridade estrutural do material tratado”. O processo de E/S visa estabilizar e solidificar constituintes tóxicos ou perigosos de resíduos para sua posterior disposição.

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

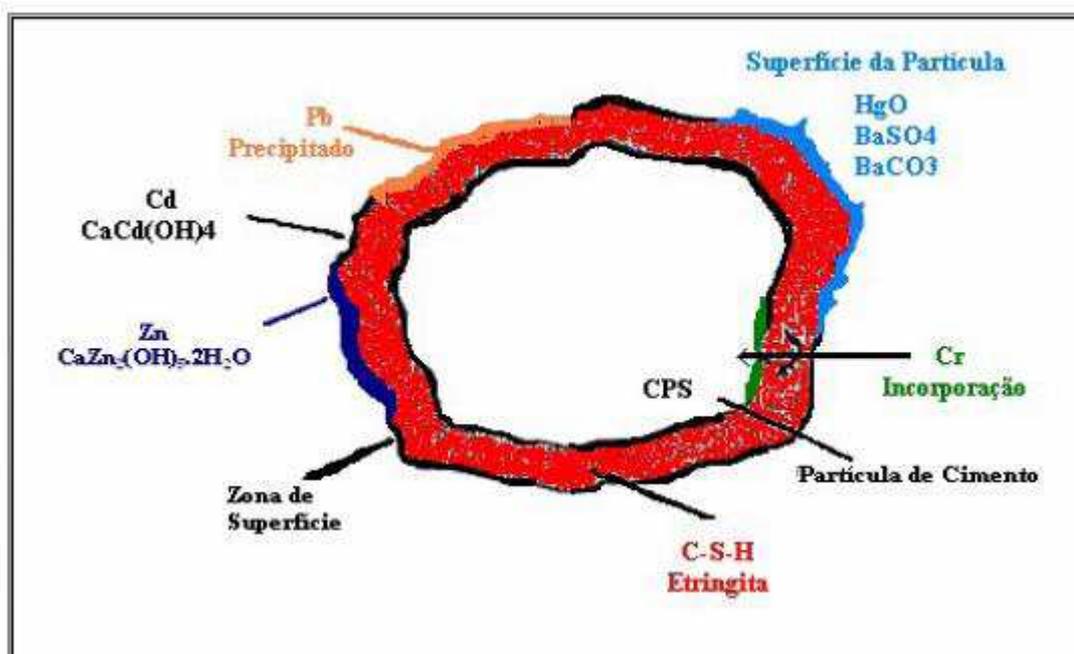
- Retenção em uma matriz sólida que restringe fisicamente sua mobilidade;
- Transformação química em uma forma menos solúvel.

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 (BRITO, 2007; SPENCE e SHI, 2005).

Assim sendo, na estabilização por solidificação os contaminantes são aprisionados (estabilizados) numa matriz sólida. 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).

Para exemplificar a retenção de alguns metais por E/S, CONNER (1990) e WILES (1987), realizaram trabalho para tratar resíduos sólidos industriais perigosos com pozolanas, cinzas volantes e cimento, mostrando como ocorre a conversão e o aprisionamento dos contaminantes (Figura 2).

Figura 2-Hidratação do cimento e o aprisionamento de contaminantes.



Fonte: CONNER (1990) adaptado por BRITO (2007).

No processo de E/S, conforme descrito na Figura 2 os contaminantes contidos nos resíduos perigosos são aprisionados dentro de uma matriz cimentícia, onde passam por reações químicas e por processos físicos que favorecem a retenção dos contaminantes (BRITO & SOARES, 2009).

Os metais pesados chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e zinco (Zn^{2+}), após ocorrer a reação de hidratação do cimento, são precipitados na superfície hidratada, enquanto o cromo trivalente (Cr^{3+}) é incorporado no interior do composto hidratado (BRITO & SOARES, 2009; CONNER, 1990).

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

Na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. O processo de E/S tem início quando a água é adicionada e o aluminato tricálcico (C_3A) hidrata-se provocando o endurecimento da mistura (BRITO, 2007).

Brito e Soares (2009) avaliaram a integridade e a retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação e concluíram que dos pontos de vista técnico e econômico, a E/S possui grande vantagem em relação a outras técnicas.

2.5 Pesquisas utilizando a E/S de Resíduos Contendo Metais Pesados

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

Castilhos Jr. (2009) aplicou a E/S em lodos galvânicos, contendo **zinco e chromo**, inicialmente o resíduo continha $4712,12\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Zinco e $1030,78\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de chromo, os corpos de provas foram curados por 28 dias e apresentaram em sua maioria valores abaixo de 0,01 mg/l para zinco e 0,02 mg/l para chromo de lixiviação obtendo-se uma eficiência superior a 99 %. E para resistência, utilizando 40% de resíduo, obtiveram

1,5MPa, valores mínimos de resistência para tijolo maciço que variam de 1,5 a 4,0 MPa conforme NBR 7170.

Sousa (2009) utilizou a E/S para tratar resíduo gerado a partir da remoção de chumbo de um efluente sintético e verificou que a eficiência de retenção do metal após a E/S foi bastante significativa, uma vez que conseguiu remover até 100% do metal pesado, ou seja, remoção máxima de **chumbo**.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos por Sousa (2009) nos ensaios de RC:

Tabela 5 - Resultados de RC para tratamento de chumbo

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

Fonte: SOUSA (2009)

Ao usar diferentes percentuais de resíduo sólido (0, 10, 20 e 30%), observou que à medida que aumenta o percentual de resíduo sólido, diminui a RC.

Alberoni (2005) realizou ensaios de compressão com blocos de concreto simples não estrutural utilizando resíduo catalítico contendo **níquel**, os ensaios foram realizados com 28 e 42 dias de hidratação, identificando que ocorreu um aumento da resistência mecânica com o aumento do tempo de cura. Stephan et al. (1999) detectaram que a resistência das argamassas contendo níquel foi igual ou maior comparada a amostra controle.

Brito e Soares (2009) estudaram a integridade e a retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação. O Cimento Portland comum, bentonita sódica

e hidróxido de cálcio foram usados como aglomerantes para estabilizar e solidificar o resíduo sólido sintético contendo óxido de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Os tratamentos mostraram que as concentrações do extrato solubilizado e lixiviado aumentam em função da quantidade de cádmio, chumbo e cobre adicionados. Para os ensaios de integridade/durabilidade, constatou-se que o aumento da absorção de água fez com que a resistência à compressão diminuísse. Os usos dos aglomerantes se mostraram ideais para retenção de metais pesados, evitando a sua lixiviação e a solubilização para o meio ambiente.

Em seu trabalho, Pinto et al., (2010) avaliaram o processo de E/S em cimento Portland com adição de resíduo contendo **chromo**. A presença do resíduo diminuiu a resistência à compressão. Entretanto, todas as composições obtiveram resistência mínima de 0,34 MPa, valor necessário para viabilidade do processo de E/S de acordo com o Protocolo do Canadá.

Guimarães (2017) utilizando um tempo de cura de 7 dias e 5% de lodo de curtume conseguiu reter na matriz cimentícia 10,16 g do contaminante DQO o que possibilitou uma eficiência de 96,9% do processo de E/S.

Sousa (2017) estudou critérios de integridade e durabilidade de materiais contendo Resíduo Sólido de Laboratório, utilizando um tempo de cura de 7 e 28 dias e 10 e 30% de resíduo. Para análise de umidificação e secagem todos os experimentos obtiveram respostas que demonstram uma boa durabilidade do material, havendo pouca perda de massa nos corpos de prova. Destacam-se os resultados referentes aos pontos centrais, que tiveram menos de 1% de perda de massa, obtendo o melhor desempenho quando comparado com os experimentos nos pontos fatoriais. No ensaio de Capacidade de absorção de Água observa-se que os melhores valores foram aos corpos de provas com maior tempo de cura de 28 dias, e aquele que possui maior percentagem mássica de resíduo em sua composição, 30%.

De acordo com as pesquisas desenvolvidas para tratamento de resíduos sólidos contendo metais pesados tem sido eficiente na atenuação dos contaminantes.

2.6 Modelagem e Simulação

Para lidar com os fenômenos do mundo real é necessária uma visão mais ampla e geral, abstraindo detalhes e considerando um conjunto de características que dê

sustentação ao fenômeno em questão, pois os mesmos são frequentemente multifacetados, interligados e de difícil compreensão (HANNON E RUTH 2001).

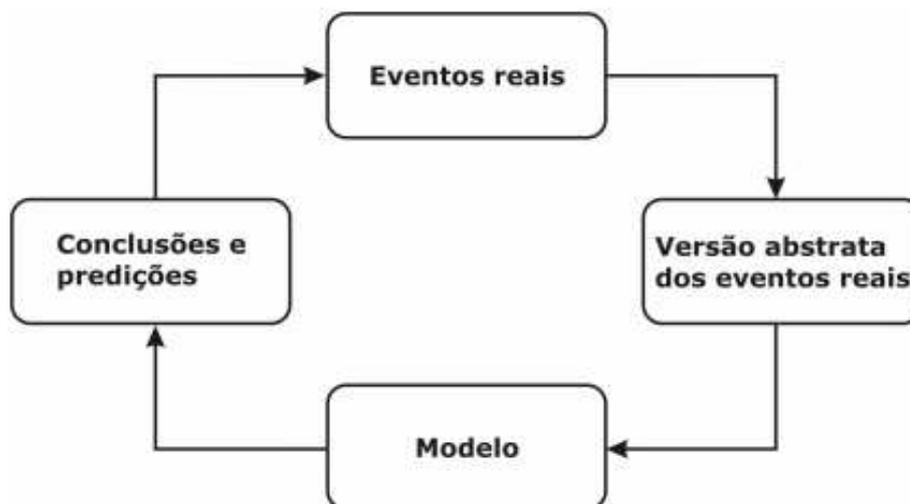
O processo de modelagem consiste em produzir representações (modelos) da estrutura e/ou funcionamento de um sistema, com o objetivo de melhor compreender a realidade observada, ou seja, um modelo é uma representação simplificada, uma abstração, da realidade (RENNÓ E SOARES, 2007).

Esta compreensão permite elaborar estimativas sobre o comportamento futuro do sistema em estudo e analisar suas propriedades e comportamentos de forma prática, fornecendo ao modelo insumos (entrada) e observando as respectivas respostas (saída) (BRATLEY ET AL. 1987). Este procedimento definido como simulação de um sistema, corresponde à execução de um modelo matemático-computacional que o represente (MARIA, 1997).

A construção de modelos possui uma variedade de propósitos úteis ao meio científico: ajuda a definir problemas e conceitos de forma mais clara e precisa; fornece um meio de análise de dados e comunicação de resultados; torna possível a realização de simulações; além de ser a única alternativa viável quando a solução possui um custo muito elevado ou mesmo impossível de ser obtida por meio de experimentos (LIMA et al; 2010).

O desenvolvimento de um modelo pode ser realizada seguindo diferentes métodos, que podem variar devido a diversos fatores como, por exemplo, o tipo de modelo a ser construído, os objetivos do estudo, a natureza do fenômeno a ser modelado, os recursos disponíveis. No entanto, Hannon e Ruth (2001) identificam um conjunto de atividades gerais, ilustradas na Figura 3 , que são frequentemente seguidas em um processo cíclico.

Figura 3-Processo cíclico de construção de modelos



Fonte: (Hannon e Ruth 2001)

Observando a Figura 3, vemos que o processo de construção de um modelo se dá a partir de eventos reais que levam à formulação de uma questão (ou conjunto de questões); são identificados os elementos chave a formar uma versão abstrata dos eventos reais; as variáveis e os relacionamentos que descrevem estes eventos são identificados sendo então estabelecida a estrutura do modelo; conclusões e predições podem ser então realizadas e comparadas aos eventos reais e por fim conduzir e/ou indicar a correção e aceitação ou não do modelo, ou ainda sua revisão.

De modo geral, Bastos (2010) explica que modelar nada mais é do que aplicar matemática à solução de problemas, e transformar o problema prático em um modelo matemático, passivos de soluções que possam ser aplicadas na situação original.

- Planejamento Fatorial com Ponto Central (PtCt): 1º Grau

Na maioria dos problemas, a forma do relacionamento entre as variáveis dependentes e independentes é desconhecida. Assim, o primeiro passo é encontrar uma aproximação para o verdadeiro relacionamento entre a variável resposta (y) e as variáveis independentes (fatores). Geralmente utiliza-se uma regressão polinomial de baixo grau em alguma região das variáveis independentes. O modelo de regressão polinomial de primeiro grau é dado pela Equação 1:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (1)$$

Uma superfície de resposta é um gráfico que mostra o comportamento da resposta como função de dois ou mais fatores. A superfície de resposta oferece uma maneira conveniente de visualizar como fatores afetam as medidas do sistema (SANTANA, 2012).

Os planos para ajustar superfícies de resposta são denominados de delineamentos para superfície de resposta. A metodologia de superfície de resposta é um procedimento sequencial. Quando estamos num ponto da superfície de resposta que está longe do ótimo, há pouca curvatura no sistema e o modelo de 1ª ordem será apropriado.

O objetivo é auxiliar o pesquisador, de forma rápida e eficiente, a encontrar a região de ótimo, isto é, determinar a melhor região de estudo. Encontrada a região de ótimo, um modelo mais elaborado, por exemplo, um modelo de segunda ordem, pode ser empregado, e uma análise pode ser feita para localizar o ponto de máximo ou de mínimo (ponto ótimo).

Outro objetivo da MSR é determinar as condições de operação ótima para o sistema, ou determinar uma região do espaço dos fatores no qual as especificações (requisitos) de operação são satisfeitas.

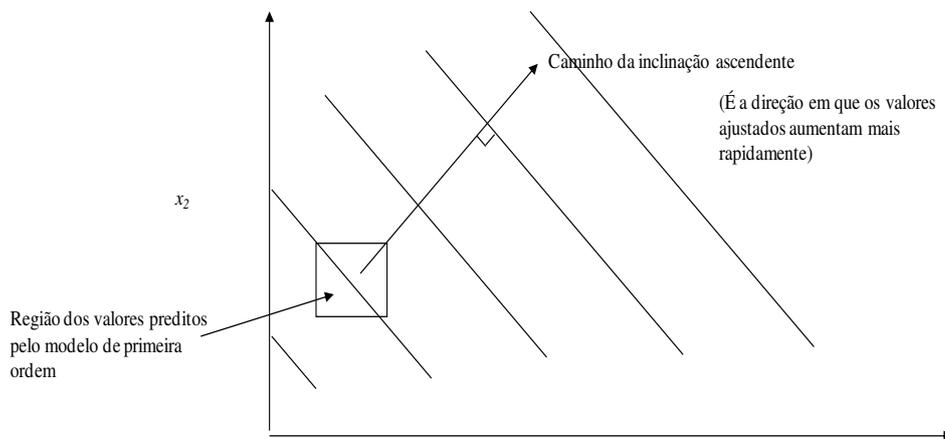
Quando se está distante do ótimo, assume-se um modelo de primeira ordem como aproximação da verdadeira superfície de resposta em uma pequena região das variáveis independentes (x_i).

O objetivo é mover o experimento rapidamente para a vizinhança geral do ótimo utilizando um procedimento experimental simples, rápido, econômico e eficiente.

- Método de Máxima Inclinação Ascendente (MIA) procura a MÁXIMA inclinação ascendente;
- Método de Mínima Inclinação Descendente (MID) procura a MÍNIMA inclinação descendente

O gráfico de contornos da superfície resposta de 1ª ordem é uma série de linhas paralelas. A direção da MIA é a direção na qual y estimado cresce mais rapidamente.

Gráfico 1- Superfície de resposta de primeira ordem e o caminho da inclinação ascendente.



Fonte: Adaptado Werkema e Aguiar (1996).

Para determinar as coordenadas de um ponto no caminho da máxima inclinação ascendente, utiliza-se o algoritmo geral:

Assumir que o ponto $x_1=0, x_2=0, \dots, x_k=0$ é a base ou origem.

1. Escolha um tamanho para uma das variáveis independentes, por exemplo, Δx_j . Geralmente, selecionamos a variável que temos maior conhecimento, ou aquela que tem maior coeficiente de regressão em módulo $|\hat{\beta}_j|$.

2. O passo nas demais variáveis é:

$$\Delta x_i = \frac{\hat{\beta}_i}{\hat{\beta}_j / \Delta x_j} \quad i = 1, 2, \dots, k; \quad i \neq j \quad (2)$$

3. Converter Δx_i das variáveis codificadas para as variáveis naturais.

Os Experimentos (tratamentos) são conduzidos ao longo do caminho da inclinação ascendente até que não ocorra mais acréscimos na resposta. Em seguida um novo modelo de primeira ordem pode ser ajustado, um novo caminho de inclinação ascendente determinado, e o processo continuado.

Eventualmente, o pesquisador pode chegar na vizinhança do ponto ótimo. Isto é indicado pela falta de ajuste do modelo de primeira ordem. Neste momento, experimentos adicionais (tratamentos) são realizados para obter uma estimativa mais precisa do ótimo.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Infraestrutura

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

3.2. Materiais

Nesta pesquisa foram utilizados sendo usados os materiais relacionados a seguir:

3.2.1 Drogarias e Reagentes

- Água destilada
- Ácido acético glacial – CAS nº 64-19-7
- Ácido sulfúrico PA – CAS nº 7664-93-9
- Ácido clorídrico PA – CAS nº 7647-01-0
- Ácido Sulfúrico PA – CAS nº 7664-93-9
- Hidróxido de Sódio - CAS nº 1310-73-2

3.2.2 Equipamentos e vidrarias:

- Agitador magnético;
- Agitador rotatório de frascos;
- Balança analítica digital;
- Dessecador;
- Destilador de água
- Estufa;

- Papel de Filtro
- Moldes cilíndricos;
- Mufla;
- pHmetro digital;
- Funil;
- Becker;
- Proveta;
- Pipeta;
- Erlenmeyers;
- Cápsulas de porcelana;

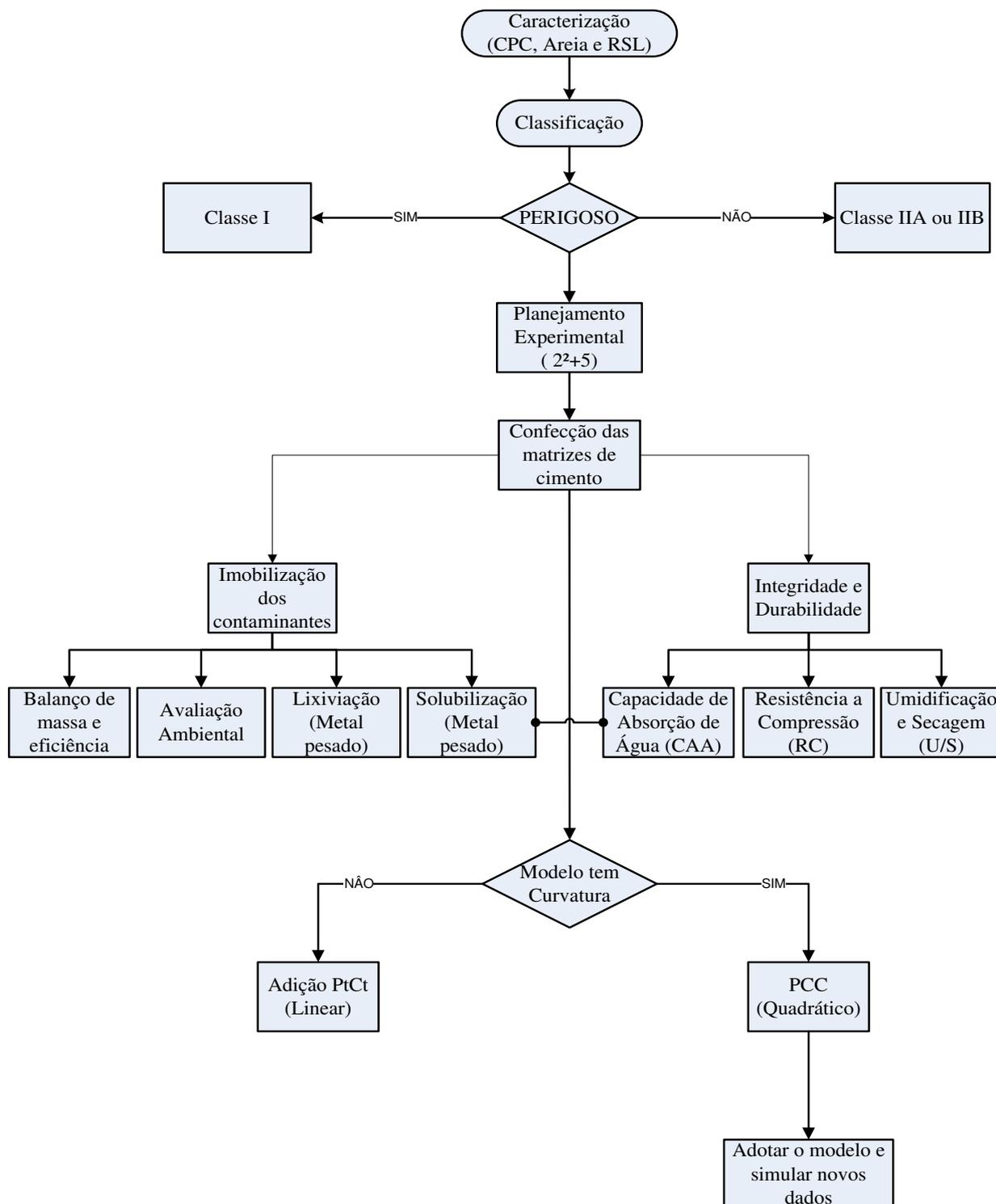
3.2.3 Aglomerante, agregado e resíduo

- O Cimento Portland usado foi do tipo: CP II-Z 32 (Elizabeth). Segundo a ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland (2018), esse tipo de cimento é indicado para uso em obras civis em geral, subterrâneas, marítimas e industriais. E para produção de argamassas, concreto simples, armado e protendido, elementos pré-moldados e artefatos de cimento. O concreto feito com este produto é mais impermeável e por isso mais durável
- A areia utilizada foi obtida no comércio da cidade de Campina Grande e realizou-se o peneiramento de acordo com a ABNT NBR 7211/2009, que classificou a areia como sendo agregado miúdo, tendo em vista que sua granulometria está numa faixa de 0,075 mm a 4,8 mm de diâmetro.
- O resíduo perigoso foi oriundo do laboratório de Química Analítica.

3.3. Métodos

A pesquisa foi desenvolvida em 5 etapas conforme consta no Fluxograma 1:

Fluxograma 1 - Etapas da pesquisa



De acordo com o Fluxograma 1 observa-se que a primeira etapa, foi a de caracterização e classificação do resíduo sólido de laboratório, do aglomerante e do cimento Portland. Em seguida foi realizado o planejamento experimental no qual utilizou-se do planejamento fatorial com adição de cinco repetições no ponto central (PtCt).

Logo após o planejamento experimental, foi realizada a confecção das matrizes cimentícias, seguindo os aspectos propostos por Brito (2007), e então, o material estabilizado por solidificação, foi submetido aos ensaios de Integridade e Durabilidade, além da avaliação da imobilização dos contaminantes e caracterização das matrizes cimentícias.

Por fim, foi realizada a modelagem e simulação dos dados.

3.3.1. PRIMEIRA ETAPA: Caracterização Classificação do Aglomerante, do RSL e da Areia.

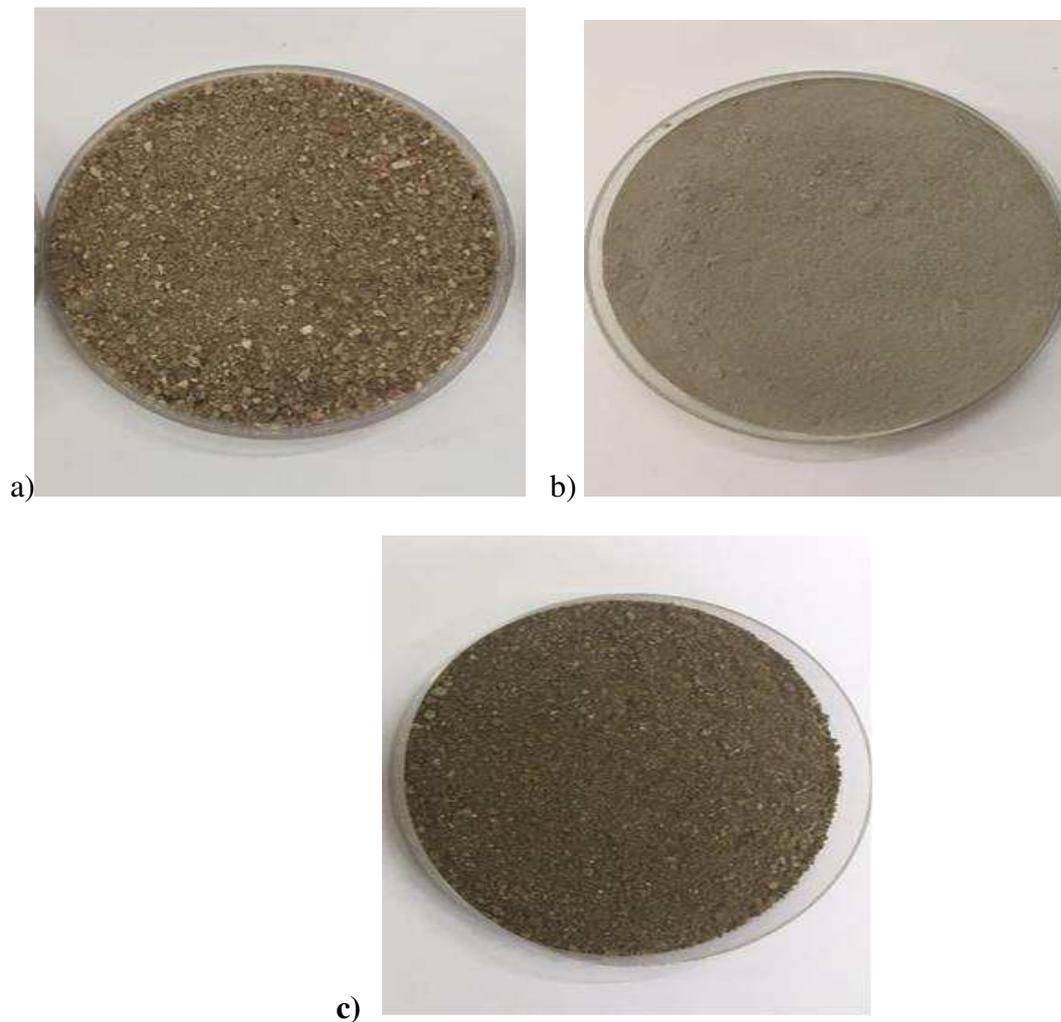
O aglomerante utilizado no processo de E/S, foi o Cimento Portland CII- Z-32 da Elizabeth. O Cimento Portland CII Z 32 é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, uma quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio, sendo permitida durante a moagem adicionar a esta mistura materiais pozolânicos. A sigla Z 32 significa que o cimento contém adição de material pozolânico que varia de 6% a 14% em massa, o que confere ao cimento menor permeabilidade (ABNT (1991)- NBR 11578).

Segundo a ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland), esse tipo de cimento é empregado em obras civis em geral, subterrâneas, marítimas e industriais. E para produção de argamassas, concreto simples, armado e protendido, elementos pré-moldados e artefatos de cimento. O concreto feito com este produto é mais impermeável e por isso mais durável.

O RSL utilizado neste trabalho foi coletado nos laboratórios de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, na cidade de Campina Grande. A classificação deste resíduo foi realizada através da determinação de metais a partir do extrato lixiviado. A caracterização do RSL, do aglomerante, o cimento Portland CII-Z-32 e da areia, foi realizada através da determinação do teor de umidade, sólidos e suas frações e pH.

O ensaio de lixiviação foi realizado no aglomerante, no RSL, na areia e nas matrizes cimentícias. A Figura 4 apresenta os materiais utilizados na presente pesquisa.

Figura 4- Areia (a), Cimento Portland (b) e Resíduo Sólido de Laboratório.



Fonte: Do próprio autor (2017).

3.3.2. SEGUNDA ETAPA: Planejamento Experimental e Análise Estatística (Anova, Modelagem e Otimização)

3.3.2.1 Planejamento Experimental

Foi adotado o planejamento fatorial b^k , com adição de 5 repetições no ponto central (PtCt), onde o ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores, k

representa o número de fatores e b representa o número de níveis (MONTGOMERY, 1996). A adição do PtCt permite avaliar a variância do erro experimental quando experimentos não replicados nos pontos fatoriais forem realizados. Os fatores adotados foram % RSL: Porcentagem de resíduo sólido de laboratório e TC: tempo de cura. Para o fator % RSL, foram usados os níveis 5 e 15%, codificados com (-1) e (+1), para níveis baixos e altos, respectivamente. Para o fator TC, tempo de cura, foram usados os níveis 7 e 28 dias, codificados nos níveis baixo (-1) e alto (+1), respectivamente. Na Tabela 6 é apresentada a matriz de planejamento.

Tabela 6 - Matriz de Planejamento Fatorial com adição de 5 pontos Centrais.

Experimento	Valor Codificado		Valor Real		Variável Resposta
	Fator %RSL	Fator Tempo de Cura	Fator %RSL	Fator Tempo de Cura	
Exp ₁	-1	-1	5	7	Y ₁
Exp ₂	+1	-1	15	7	Y ₂
Exp ₃	-1	+1	5	28	Y ₃
Exp ₄	+1	+1	15	28	Y ₄
Exp ₅	0	0	10	17,5	Y ₅
Exp ₆	0	0	10	17,5	Y ₆
Exp ₇	0	0	10	17,5	Y ₇
Exp ₈	0	0	10	17,5	Y ₈
Exp ₉	0	0	10	17,5	Y ₉

FONTE: Minitab 17.0 (2017).

Como o planejamento experimental contém 02 fatores e 02 níveis (percentual de resíduo e tempo de cura) e 05 pontos centrais foram realizados 9 experimentos. Para o fator porcentagem de resíduo sólido, o ponto central adotado foi 10%. Para o fator tempo de cura, o ponto central usado foi 17,5 dias. As variáveis respostas foram: resistência à compressão, capacidade de absorção de água, umidificação/secagem, demanda química de oxigênio e nitrogênio total.

O planejamento experimental adotado buscou obter combinações entre os níveis estabelecidos que transforme o material perigoso, a fim de reduzir os danos causados ao meio ambiente. Desta forma, foi possível construir a matriz de sinais para todas as interações e, assim, foi elaborada a matriz de coeficientes de contraste. Na Tabela 7 são apresentados os níveis dos fatores. Os pontos centrais têm códigos: (0).

Tabela 7 - Níveis dos fatores no processo de E/S.

Fatores	Nível baixo (-)	Ponto Central (0)	Nível Alto (+)
Percentual de Resíduo	5%	10	15%
Tempo de Cura	7	17,5	28

FONTE: Elaborado pela autora (2017).

O número total de ensaios com o planejamento fatorial 2^k , com adição de 5 repetições no ponto central (PtCt) é dado pela Equação 3:

$$n = 2^k + m \quad (3)$$

Em que:

2^k : número de pontos fatoriais (4)

m: número de replicações do ponto central (5)

O planejamento fatorial com adição de PtCt foi usado para testar a linearidade. Neste trabalho foi usado o planejamento fatorial com adição de pontos centrais. Se o modelo não apresentar linearidade recomenda-se que haja a ampliação dos níveis dos fatores. Por outro lado, quando o modelo apresentar curvatura e significância entre 5% e 15 %, poderá ser adotado duas saídas:

- 1) Adotar o modelo e simular os dados;
- 2) Ampliar os níveis dos fatores adotados.

3.3.2.2 Análise Estatística (ANOVA), Modelagem e Simulação.

- **Análise Estatística para o PtCt**

Para verificar a validação do modelo, checar as respostas e verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos, será realizada a Análise

de Variância (Análisis of Variance – ANOVA). A Tabela 8 apresenta a saída do software Minitab para ANOVA (Análise de Variância).

Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA).

Fonte de Variação	G.l	Soma Quadrática	Quadrado Médio	Valor p^{1e2}
Regressão (Linear/quadrático/interação)	p-1	SQreg	SQreg/ p-1	-
Resíduo	n-m	SQr	SQr/n-m	
Falta de Ajuste	m-p	SQfaj	SQfaj/m-p	-
Erro Puro	n-m	SQep	SQep/n-m	
Total	n-1	SQt	SQt/n-1	

R^2	R^2_{\max}	R
-------	--------------	---

n: Número (n) de experimentos; p: n. de coeficientes; m: n. de experimentos distintos
 g.l : Graus de Liberdade; SQ : Soma Quadrática Valor p^1 : Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); 2 Não significativo ($p > 0,05$); n: Número de observação.

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER, (2003).

A regressão testa se os termos do modelo têm algum efeito na resposta, testa o linear, o quadrático e a interação. Os termos quadráticos são usados para avaliar se existe ou não curvatura (quadrática) na superfície de resposta. Se houver curvatura significa que a resposta não segue um plano, e sim uma curva. Já o erro (residual) mede quanto da variação da resposta não é explicado pelo modelo. Essa variação não explicada é subdividida em duas partes: lack-of-fit (É a variação devido à inadequação do modelo) e puro erro.

- **Coefficiente de Determinação (R^2)**

O coeficiente de determinação é calculado usando a Equação 4. Ela representa a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

$$R_{Sq} = R^2 = \frac{SQ_{reg}}{SQ_{total}} \quad (4)$$

Onde:

SQ_{reg} : Soma de quadrado da regressão;

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

- **Coefficiente de correlação entre as variáveis (R)**

O coeficiente de correlação (R) é calculado usando a equação $R = \sqrt{R^2}$ que representa a correlação entre as variáveis. O valor de R varia entre -1 e 1. 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:

R: 1 à Correlação Perfeita

R: 0,75 à Forte Correlação

R: 0,5 e < 0,75 à Média Correlação

R < 0,5 à Fraca Correlação

R: 0 à Inexistente Correlação

- **Porcentagem máxima de variação explicável**

A porcentagem máxima de variação explicável é calculada usando a Equação 5. Ela representa o máximo de variação que o modelo explica. Este valor deve ser comparado com o valor explicado pelo modelo (R^2).

$$R_{max}^2 = \frac{SQ_{reg} - SQ_{erro\ puro}}{SQ_{total}} \cdot 100 \quad (5)$$

onde:

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

3.3.3. TERCEIRA ETAPA: Confecção das Matrizes Cimentícias

Inicialmente foram realizados testes preliminares a fim de descobrir a % adequada de RSL para aplicação da E/S e dessa forma, classificar e caracterizar o material.

As matrizes cimentícias (MCs) usadas na pesquisa têm em sua composição Cimento, areia, RSL e água, em proporções para corpos de prova (CP) de 450g e obedecendo a um traço de 1:5, com variados tempos de cura e porcentagem de resíduo. Para determinar as quantidades exatas de cada componente do corpo de prova utilizou-

se de 1 parte de cimento e 5 partes de aglomerantes e realizou-se o seguinte procedimento de cálculo:

- Massa do cimento (CPC): Massa do Corpo de prova (CP)/6

$$\text{Massa do CPC} = 450\text{g}/6$$

$$\text{Massa do CPC} = 75\text{g de cimento}$$

- Massa do RSL (g) = mCPC x porcentagem de RSL

Para 5% de RSL, tem-se:

$$\text{Massa do RSL} = 75\text{g} \times 5\%$$

$$\text{Massa do RSL} = 3,75\text{g de resíduo}$$

- Massa de areia (mA) = massa total do CP – (Massa do CPC + Massa do RSL)

$$\text{Massa de areia} = 450 - (75 + 3,75)$$

$$\text{Massa de areia} = 371,25 \text{ g de areia.}$$

A Tabela 9 apresenta a massa de cimento, areia e resíduo sólido de laboratório utilizado para cada ponto do planejamento experimental.

Tabela 9 - Aspectos Operacionais para confecção das matrizes cimentícias.

Especificações	Massa Total (g):	450		
	Tempo de Cura (dias):	7, 17,5 e 28		
	Traço:	1:5		
	Tipo de Resíduo:	Resíduo Sólido de Laboratório		
	Marca do Cimento:	Elizabeth CP II		
Cálculos	Porcentagem de Resíduo (%)	Massa (g)		
		CPC (g)	RSL (g)	Areia
	5%	75,0	3,75	371,25
	10%	75,0	7,5	367,5
	15%	75,0	11,3	363,8
	Massa Total (g)	2025,0	202,5	9922,5

Para a preparação das matrizes cimentícias foram considerados os traços da Tabela 9 com os aspectos propostos por Brito (2009). Estes aspectos estão relacionados com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório, conforme a Tabela 10.

Tabela 10 - Aspectos Operacionais para confecção das matrizes cimentícias.

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

Fonte: Adaptado de Brito (2009)

As matrizes cimentícias foram preparadas seguindo as seguintes etapas abaixo (BRITO, 2009):

- Inicialmente os aglomerantes e o RSL (contaminante) foram pesados separadamente em uma balança analítica com precisão de 0,01 g;
- O aglomerante e contaminante foram colocados em uma cuba e misturados com velocidade baixa por dois minutos, registrando a hora em que o aglomerante foi posto em contato com a água de mistura. A partir do contato entre os aglomerantes com água foi iniciada a contagem do tempo de preparação das matrizes cimentícias;
- Em seguida o contaminante e aglomerante foram homogeneizados em presença de água de forma a se obter uma massa homogênea. As matrizes cimentícias foram colocadas no interior dos moldes cilíndricos e foram compactados para que se evitasse a formação de vazios no interior dos moldes;
- Os corpos de prova permanecerão em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta e posterior desmolde. Placas de vidros retangulares de 70 mm por 100 mm de aresta e de no mínimo 5 mm de espessura foram colocadas para evitar perda de água por evaporação;

- O tempo de preparo da amostra foi relacionado com o tempo compreendido entre a adição dos aglomerantes e contaminantes e a realização dos ensaios.

A Figura 5 mostra as etapas seguidas, para a confecção das matrizes cimentícias.

Figura 5– Confecção das matrizes cimentícias

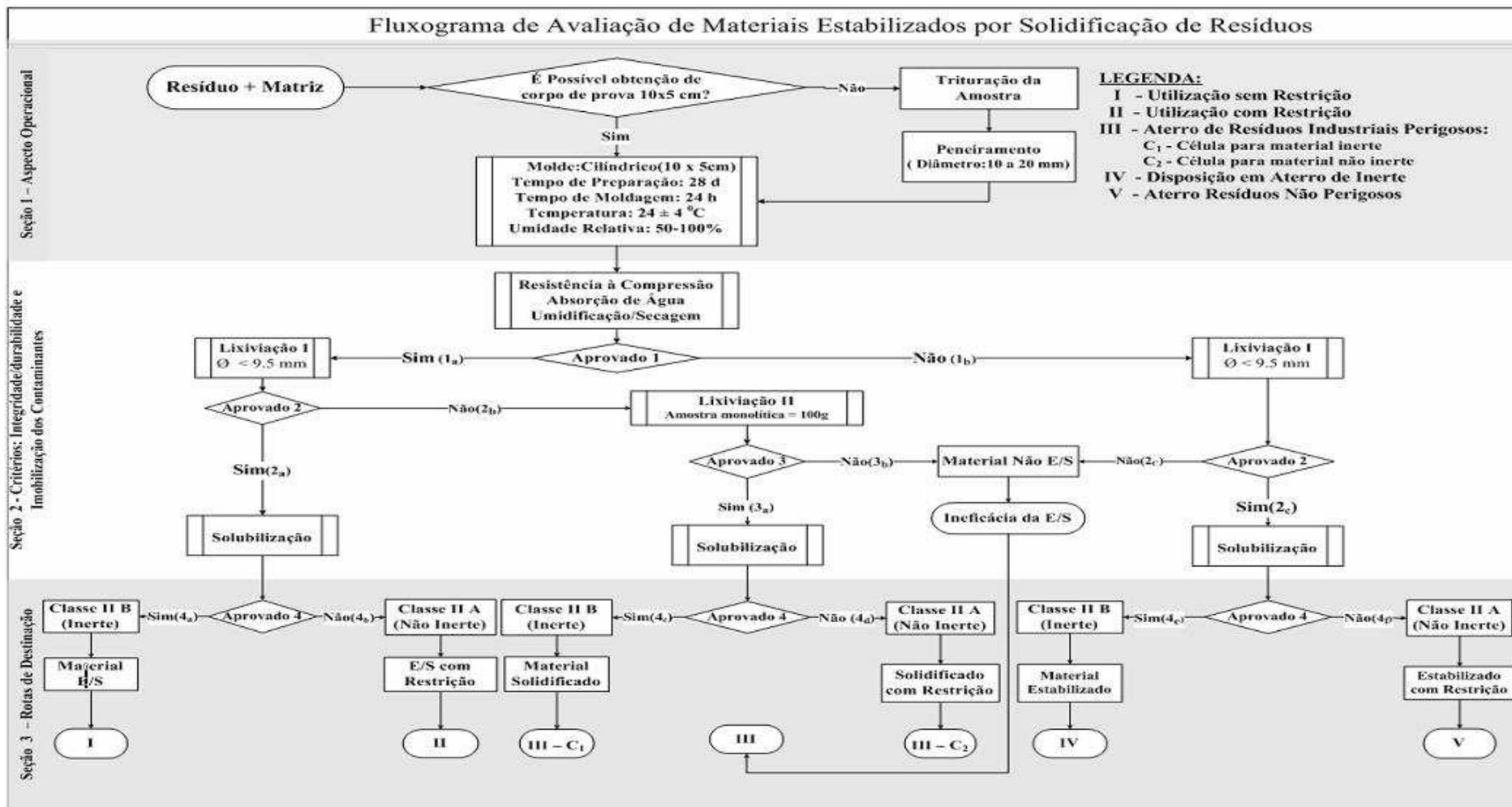


Fonte: Do próprio autor (2018).

3.3.4. QUARTA ETAPA: Avaliação do Material Estabilizado por Solidificação: Integridade e Durabilidade, Imobilização dos Contaminantes e Análise Ambiental.

Neste trabalho, para avaliar os materiais E/S será utilizado o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S proposto por Brito (2009). O Protocolo apresenta-se como uma ferramenta para avaliar a integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes (Fluxograma 2), além de mostrar as rotas de disposição dos resíduos tratados por E/S.

Fluxograma 2 - Protocolo de Avaliação de Materiais E/S.



Fonte: BRITO, 2007.

3.3.4.1 Integridade e Durabilidade dos materiais E/S

Para avaliar os critérios de Integridade e Durabilidade do material E/S as matrizes cimentícias foram utilizadas na forma monolítica, ou seja, inteiros, sem quebras ou rupturas, na forma e nas medidas indicadas pela ABNT (1996) - NBR 7215. Os critérios de Integridade e Durabilidade incluem: Resistência a Compressão, Umidificação e Secagem e Capacidade de Absorção de Água.

a) Resistência à Compressão (RC)

A análise de resistência à compressão (RC) foi realizada conforme ABNT (1996) - NBR 7215. Este ensaio é usado para verificar a capacidade do material E/S em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica.

No ensaio de RC foram utilizadas matrizes cimentícias cilíndricas de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, em que as mesmas são postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa de maneira que fique rigorosamente centrado em relação ao eixo de carregamento Equação 5. A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão a matriz cimentícia, deve ser equivalente a $0,25 \pm 0,05$ MPa/s. A medida da resistência à compressão é calculada pela Equação 6, em kgf.cm^{-2} , considerando a carga aplicada (F) e a área da seção do corpo de prova (A), e convertida para MPa.

$$RC(\text{kgf.cm}^{-2}) = \left[\frac{F}{A} \right] \quad (6)$$

Em que:

RC: Resistência à Compressão;

F: Carga aplicada

A: Área do corpo de prova

As medidas de RC, usadas para avaliar as características das matrizes cimentícias foram realizadas através do rompimento de séries constituídas por 2 matrizes cimentícias para cada experimento. A Figura 6 apresenta o aparelho no qual foi realizado o teste de RC.

Figura 6– Dinamômetro para Ensaio de Resistência à Compressão



Fonte: Do próprio autor (2018).

b) Umidificação/Secagem (U/S)

O ensaio de umidificação/secagem (U/S) consiste em simular e avaliar o material resultante do procedimento de 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. O ensaio foi realizado de acordo com o procedimento recomendado pelo Wastewater Technology Center – (WTC, 1991).

Para determinar a porcentagem de Umidificação e Secagem, as amostras foram submetidas a seis ciclos da seguinte forma: umidificação com água destilada, 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 (Peso da amostra no ciclo i). Através da Equação 7 calculou-se a perda de peso da amostra após os 6 ciclos (BRITO, 2007).

$$U / S(\%) = \frac{\text{Peso amostra natural} - \text{Peso amostra cicloi}}{\text{Peso amostra natural}} \cdot 100 \quad (7)$$

c) Capacidade de Absorção de Água (CAA)

O ensaio de capacidade de absorção de água foi realizado conforme ABNT (1987) – NBR 9778: “Argamassa e concreto endurecidos: Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica”, que avalia a porosidade do material endurecido ou E/S. O ensaio foi realizado com matrizes cimentícias condicionadas em estufa a 103°C e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1. Após pesagem das amostras as mesmas foram enviados para estufa a 103 °C por 24 horas. Posteriormente foram imersas em água a 23 °C por períodos de 24, 48 e 72 horas. O resultado foi expresso em % conhecendo-se a massa da matriz cimentícia após saturação em água e a massa do corpo de prova seca em estufa, conforme a Figura 7.

Figura 7– Ensaio de Capacidade de Absorção de Água



Fonte: LABGER (2018).

3.3.4.2 Imobilização dos Contaminantes

A imobilização dos contaminantes se deu mediante dois ensaios: lixiviação e solubilização.

a) Ensaio de lixiviação

Para avaliar a imobilização dos contaminantes, será usado o ensaio de lixiviação. Os dados serão comparados com os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Esses requisitos foram fixados pela ABNT NBR 10004, 2004: Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação e pela NT – 202 R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos e na resolução CONAMA N° 430, 2011. Visando classificar os resíduos como classe I – perigosos e classe II – não perigosos (ABNT, 2004 – NBR 10.004).

A mesma norma define lixiviação como sendo o processo para a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

Para o ensaio de lixiviação, uma amostra representativa de 100 g (base seca) foi colocada, separadamente, em frasco de 2000 ml com água destilada, deionizada e isenta de matéria orgânica mais solução lixivante (ácido acético glacial e água). Em seguida a solução foi submetida à agitação em equipamento rotatório (Figura 8) com 30 rotações por minuto, relação líquido - sólido (L/S) igual à 20:1 e tempo de contato com o meio lixivante igual a 18 ± 2 horas.

Figura 8– Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação.



Fonte: Do próprio autor (2018).

b) Solubilização

O teste de solubilização que foi adotado é o descrito pela norma ABNT NBR: 10.006:2004. No filtrado (extrato solubilizado) a concentração de metais será determinada num espectrofotômetro de absorção atômica. A Figura 9 apresenta os materiais em repouso no ensaio de solubilização.

Figura 9- Ensaio de Solubilização



Fonte: Do próprio autor (2018).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões estão apresentados em relação à caracterização e classificação dos materiais. A caracterização foi realizada mediante a utilização dos parâmetros Umidade, Sólidos Totais e suas frações seguindo recomendações do APHA (2005). Já a classificação foi realizada usando a ABNT – NBR 10004, 10005 e 10006 aplicadas aos extratos lixiviados e solubilizados.

4.1. Caracterização do Cimento, do RSL e da Areia

Na Tabela 11 estão apresentados os valores de umidade, sólidos e suas frações e pH do cimento, da areia e do Resíduo Sólido de Laboratório do Cimento Portland.

Tabela 11- Caracterização: Cimento Elizabeth

PARÂMETRO	ST	STF*	STV*	U	pH
	%				
CPC – ELIZABETH	99,25	98,97	1,03	0,75	13,58
AREIA	99,81	98,94	1,06	0,19	6,53
RSL	87,57	79,74	20,26	12,43	4,87

LEGENDA: ST: Sólidos Totais; SF: Sólidos Totais Fixos; SV: Sólidos Totais Voláteis; U: Umidade; RSL: Resíduo sólido de laboratório; *Valor em função dos sólidos totais.

Na Tabela 12, encontram-se os valores referentes a caracterização dos constituintes das matrizes cimentícias E/S sob vários autores.

Tabela 12- Caracterização de Resíduos e Cimentos que utilizaram a Estabilização por solidificação

PARÂMETRO	TIPO DE RESÍDUO	ST	STF*	STV*	U	pH
		%				
OLIVEIRA (2012)	Resíduo Sólido Sintético	97,82	96,19	3,81	2,18	6,13
	Cimento Portland CIMPOR	99,82	98,46	1,54	1,83	13,24
GUIMARÃES (2008)	Lodo Primário de ETE	81,37	78,31	21,69	18,63	-
	Argamassa à base de CPC	99,00	97,00	3,00	1,00	-
GUIMARÃES (2017)	Lodo de Curtume	98,2	84,7	15,3	17,4	7,22
	Cimento Portland CIMPOR	98,2	98,9	1,1	1,81	8,2
DIAS (2010)	Borra Oleosa de Petróleo	65,25	66,83	33,17	34,75	7,78
	Cimento Portland CIMPOR	99,62	98,96	1,04	0,36	12,36
ROCHA (2010)	Resíduo Sólido Sintético	96,80	88,01	11,98	3,20	12,18
RAMOS (2010)	Borra Oleosa de Petróleo	52,13	65,45	34,55	47,87	5,58

LEGENDA: ST: Sólidos Totais; SF: Sólidos Totais Fixos; SV: Sólidos Totais Voláteis; U: Umidade; RSL: Resíduo sólido de laboratório; *Valor em função dos sólidos totais.

O cimento utilizado na presente pesquisa, da marca ELIZABETH apresentou menos de 1% de umidade (0,75%), 99,25% de sólidos totais, 98,97% de sólidos totais fixos e 1,03 de sólidos totais voláteis. Os resultados da caracterização do cimento neste trabalho referentes a sólidos totais e suas frações, bem como o teor de umidade ficaram próximos aos encontrados por Guimarães (2017) que utilizou o Cimento Portland Comum da marca CIMPOR, que foram 1,81%; 98,2%; 98,9%; 1,1%; para teor de umidade, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis respectivamente.

Para o cimento, todas as caracterizações referentes a umidade ficaram abaixo de 2%. Dias (2010) obteve a menor porcentagem (0,36%) de umidade seguido do cimento Elizabeth, utilizado na pesquisa, que foi de 0,75%. Entretanto a umidade dos resíduos é bastante variável. O RSL, objeto da pesquisa, apresentou 12,43% de umidade

superior ao resíduo sólido sintético de Ramos (2010) e Oliveira (2012), mas inferior a umidade do Lodo Primário de ETE que foi de 18,63 (GUIMARÃES, 2008), ao Lodo de Curtume 17,4% (GUIMARÃES, 2017), borra oleosa de petróleo 34,75% (DIAS, 2010) e 47,87% (RAMOS, 2010).

As altas concentrações relacionados aos sólidos totais presentes no cimento da marca ELIZABETH deve-se ao elevado teor de matéria seca e baixa umidade. Já os sólidos totais fixos deve-se ao teor de compostos inorgânicos como, por exemplo, a areia adicionado ao cimento. Logo, a baixa concentração dos sólidos totais voláteis deve-se à pouca quantidade de matéria orgânica que, no cimento. O pH mostrou-se alcalino, fato este verificado em função da presença de portlandita (Ca(OH)_2), a qual é formada à partir da hidratação seca do clínquer e dentro da faixa estabelecida pela ABNT NBR – 11578 (1991). Por fim, o cimento utilizado apresentou baixa porcentagem de umidade.

A 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). A caracterização do Resíduo Sólido de Laboratório teve por objetivo obter informações referente ao seu aspecto físico - químico. O teor de sólidos totais foi de 87,57%. Este valor indica que o RSL apresenta elevada massa a ser tratada. Do total de sólidos totais presentes no RSL 79,74% representam material inorgânico e 20,26% material orgânico ou substância que se volatiliza a temperaturas inferiores a 550°C.

O teor de umidade do RSL foi de 12,43 ainda inferior ao teor de umidade da Borra Oleosa de Petróleo (BOP) tratada poro Dias (2014) pela técnica de estabilização por solidificação. Segundo Dias (2014) não é desejável para aplicação do processo de estabilização por solidificação no resíduo que apresente uma quantidade elevada de água, pois um excesso da mesma pode dificultar as reações entre os agentes solidificantes e o Resíduo, entretanto, essa umidade não influenciou o tratamento da BOP. A borra oleosa de petróleo apresentou pH igual a 7,78 (DIAS,2014) já o RSL apresentou um pH igual a 4,87.

A areia utilizada como aglomerante foi classificada como agregado miúdo. A mesma apresentou elevadas concentrações de sólidos totais e sólidos totais fixos devido aos mesmos aspectos observados para o cimento Elizabeth.

4.2. Classificação do Cimento, do RSL e da Areia

Na Tabela 13 encontram-se os resultados da classificação do cimento Portland e do resíduo sólido de laboratório, o qual foi tomado uma amostra pontual e realizado o ensaio de lixiviação. O objetivo deste ensaio foi determinar as características de lixiviação de contaminantes no cimento Portland e no RSL.

Tabela 13- Teor de metais pesados: Extrato lixiviado do Resíduo Sólido de Laboratório do Cimento Portland.

Metal	Valor (mg.L ⁻¹)			Limite Máximo Permissível (LMP) (mg.L ⁻¹)	Limite Máximo Permissível (LMP) (mg.kg ⁻¹)
	Resíduo Sólido de Laboratório	Cimento Portland	Areia		
Alumínio ⁽²⁾	36,8	0,1	-	0,2	4
Chumbo ⁽¹⁾	0,51	0,44	0,2	1	20
Cobalto ⁽⁴⁾	195	0,15	-	1	-
Zinco⁽³⁾	397	0,1	0,15	5	100
Cobre⁽³⁾	350	0,1	0,1	2	40
Ferro ⁽³⁾	3,15	0,20	-	0,3	6
Níquel ⁽³⁾	193	0,23	0,1	0,02	0,4
Cromo ⁽¹⁾	114	0,54	-	5	100
Cádmio ⁽¹⁾	109	0,1	0,1	0,5	10

¹ Parâmetros e limites máximos no extrato lixiviado e solubilizado conforme recomendação da ABNT NBR 10005 (2004b) e ABNT NBR 10006 (2004c) e CFR (2003).² Valores baseados no Ministério da Saúde (MS) - Portaria N. 518 de 2004 (MS, 2004) ³ Valores sugeridos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) - Portaria N0 195 de 2005 (CETESB, 2005) ⁴ Valores sugeridos pela NT – 202 R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos.

Analisando os dados da Tabela 13 vemos que tanto o cimento quanto a areia, possuem em sua composição, alguns metais. No cimento, o alumínio, chumbo, cobalto, zinco, cobre, ferro, níquel, cromo e o cádmio. Na areia, chumbo, zinco, cobre, níquel e cádmio. Contudo, a determinação da concentração de metais no extrato lixiviado da areia indicam baixas concentrações dos metais comparados aos limites fixados, já o

cimento apresentou concentração de níquel superior ao LMP, o que torna o cimento um material contaminado.

A análise do Resíduo Sólido de laboratório indica altas concentrações dos metais comparadas aos limites fixados pela ABNT, CFR, FEEMA, CETESB e pelo Ministério da saúde. Com base na Tabela 13, os metais que ficaram acima do limite máximo permissível foram: Alumínio, Manganês, Sódio, Zinco, Cobre, Ferro, Níquel, Cromo, Cádmiio. As concentrações de bário e chumbo apresentaram valores dentro da faixa permitida para descarte.

Os resultados da análise do extrato lixiviado confere ao RSL, a classificação de resíduo perigoso CLASSE I. São assim classificados quando pelo menos um dos parâmetros estiver acima dos limites máximos. Os resíduos perigosos, CLASSE I, são classificados por apresentarem, riscos a saúde e/ou meio ambiente. De modo geral são os que têm intrínsecas propriedades de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade (LIMA, 2011). No caso, desta pesquisa os mesmos são perigosos devido à toxicidade, já que o ensaio de lixiviação e o ensaio de detecção dos contaminantes foram realizados para a toxicidade como preconiza a Norma 10.0005 da ABNT.

OLIVEIRA (2012), classificou o Resíduo sólido Sintético, que continha areia, nitrato de chumbo e nitrato de zinco em sua composição também como Classe I (perigoso) pois continha 315 mg.L^{-1} de zinco e 1792 mg.L^{-1} de chumbo no extrato lixiviado, ambos acima dos Limites permissíveis.

A Borra Oleosa de Petróleo estudada por Dias (2014), continha em sua composição, Níquel ($0,170 \text{ mg.L}^{-1}$), Cádmiio ($0,031 \text{ mg.L}^{-1}$), Cobre ($0,140 \text{ mg.L}^{-1}$), Cromo ($8,270 \text{ mg.L}^{-1}$), Zinco ($0,790 \text{ mg.L}^{-1}$), Cobalto ($0,130 \text{ mg.L}^{-1}$) e Chumbo ($0,400 \text{ mg.L}^{-1}$). Todas as concentrações de metais, com exceção do cromo, apresentaram uma concentração abaixo dos limites fixados como permissíveis, entretanto, uma vez que a BOP apresentou uma concentração maior que a estabelecida, esta é classificada como resíduo perigoso, pertencendo a Classe I.

Ramos (2010), também já havia classificado a borra oleosa como um resíduo perigoso, devido ao elevado teor de níquel ($0,13 \text{ mg.L}^{-1}$), zinco ($8,58 \text{ mg.L}^{-1}$), ferro (104 mg.L^{-1}), alumínio ($8,7 \text{ mg.L}^{-1}$) e manganês ($17,7 \text{ mg.L}^{-1}$).

Rocha (2010) estudou um resíduo sólido Sintético preparado com chumbo e hidróxido de cálcio, e na sua classificação obteve uma concentração de chumbo $47,4$

mg.kg⁻¹, apresentado o dobro do limite permissível, logo esse resíduo foi classificado como Classe I (perigoso).

Diante disso, constata-se que esse resíduo não deve ser descartado ao meio ambiente, sem tratamento prévio. Uma forma de tratá-lo para uma disposição final, é o uso da técnica de Estabilização por Solidificação que reduz ou elimina a possibilidade de vaporização ou lixiviação para o meio ambiente.

4.3. Sólidos Totais e Frações nos Tratamentos

A Tabela 14 mostra os valores de sólidos e suas frações obtidos após os tratamentos com diferentes porcentagens de resíduos e submetidos a diferentes tempos de cura.

Tabela 14– Sólidos totais e frações, após o tratamento da Estabilização /Solidificação.

EXPERIMENTO	VARIÁVEIS		ST	STF*	STV*	U
			%			
Exp. 1	5%	7 dias	98,21	98,10	1,90	1,79
Exp. 2	15%	7 dias	98,35	97,77	2,23	1,65
Exp. 3	5%	28 dias	98,59	97,74	2,26	1,41
Exp. 4	15%	28 dias	98,59	97,71	2,29	1,41
Exp. 5	10%	17 dias	98,10	97,66	2,34	1,90
Exp. 6	10%	17 dias	98,53	97,99	2,01	1,47
Exp. 7	10%	17 dias	98,38	98,12	1,88	1,62
Exp. 8	10%	17 dias	98,77	98,17	1,83	1,23
Exp. 9	10%	17 dias	98,37	97,99	2,01	1,63

LEGENDA: ST: Sólidos Totais; SF: Sólidos Totais Fixos; SV: Sólidos Totais Voláteis; U: Umidade; RSL: Resíduo sólido de laboratório; *Valor em função dos sólidos totais.

O teor de sólidos é importante para que o resíduo mantenha estabilidade quando disposto em aterro. Segundo Von Sperling (1996), ao se submeter os sólidos a uma

temperatura elevada (550°C), a fração orgânica é oxidada (volatilizada), permanecendo após a combustão apenas a fração inerte (não oxidada). Os sólidos voláteis representam uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos, ao passo que os sólidos não voláteis (fixos ou inertes) representam a matéria inorgânica ou mineral.

Reafirma Oliveira (2003), o teor de sólidos voláteis indica a fração de compostos orgânicos, facilmente volatilizáveis à temperatura de 550°C. O teor de sólidos fixos sugere a presença de compostos inorgânicos, bem como materiais inertes, como areia e frações de argila.

Analisando os dados da Tabela 14, constata-se que o material tratado continha baixos valores de umidade, próximos a 1,5%. Ainda analisando a Tabela 14, é possível observar que o comportamento do material tratado, mesmo com a adição de diferentes porcentagens de resíduos e submetidos a diversos tempos de cura se manteve com características semelhantes ao dos aglomerantes antes da mistura. Apresentando um elevado teor de materiais inorgânicos, em torno de 97% e o baixo teor de material orgânico, em torno de 2%.

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 a sua massa ser constante. O principal objetivo da determinação 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.

4.4. Avaliação da Integridade e Durabilidade

Para ser considerado aprovado no critério de integridade e durabilidade, o material deverá ser aprovado nos ensaios de resistência à compressão, umidificação e secagem e capacidade de absorção de água. A Tabela 15 mostra a classificação do material avaliado e sua possível destinação:

Tabela 15- Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis

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

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios de integridade e durabilidade.

4.4.1 Resistência à Compressão

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

Na

Tabela 16 encontram-se os resultados do ensaio de resistência à compressão referente aos 9 experimentos do planejamento fatorial com adição de 5 pontos centrais.

Tabela 16- Resposta do Ensaio de Resistência à Compressão (MPa)

Experimento	Fator A % RSL	Fator B Tempo de Cura	Variável Resposta RC (MPa)
Exp. 1	5%	7 dias	6,3587
Exp. 2	15%	7 dias	3,7756
Exp. 3	5%	28 dias	4,1786
Exp. 4	15%	28 dias	2,5365

Exp. 5	10%	17 dias	5,8457
Exp. 6	10%	17 dias	6,2154
Exp. 7	10%	17 dias	6,2604
Exp. 8	10%	17 dias	5,3861
Exp. 9	10%	17 dias	5,6259

LEGENDA – Exp.: Experimento; %RSL: Porcentagem de Resíduo Sólido de Laboratório; RC: Resistência à compressão.

De acordo com a

Tabela 16, podemos observar que todos os tratamentos do planejamento, apresentam resistência à compressão superior a 1MPa , sendo assim, estes materiais poderão ter diversas utilizações, como materiais de base e cobertura em obras de pavimentação e como material de construção civil, tais como: confecção de tijolos, blocos, agregados e peças de concreto com ou sem função estrutural. Assim como, poderá ser classificado como material E/S, uma vez que, um dos requisitos para ser classificado como material E/S, é que o material apresente um valor de RC superiores a 1 MPa. (BRITO, 2007).

Vários autores estudam a possível aplicação dos materiais E/S com cimento, na construção civil. Pietrobon et al. (2002) estudaram a E/S do lodo gerado em lavanderia têxtil, obtendo resultados acima de 10 MPa nos ensaios de resistência à compressão, tendo como conclusão a possibilidade de reutilização do material como argamassa de construção. Galindo et al. (2002) estudaram a E/S de resíduos em suspensão da indústria têxtil, os resultados mecânicos obtidos foram maiores que 10 MPa, aos 28 dias, sinalizando a possível utilização como material de construção civil secundário, sem função estrutural.

A maior RC obtida foi verificada na matriz cimentícia obtida no experimento 1, em que foi adicionado 5% de RSL e um tempo de cura de 7 dias. Observa-se ainda que, os maiores valores para a resistência à compressão foram obtidos quando se utilizou uma menor porcentagem de resíduo. Esse comportamento também foi observado por GUIMARÃES (2008), DIAS (2012), PATEL E PANDEY (2012), GUIMARÃES (2017).

Guimarães (2008) realizou ensaios de RC para materiais E/S com diferentes tempos de cura (7, 14 e 28 dias). Os menores resultados (0,1982 e 0,6900MPa) foram

obtidos para os corpos de prova com maior percentual de lodo (45%), mesmo para corpos de prova com 28 dias de cura.

Em sua pesquisa, Pinto et al., (2010) avaliaram o processo de E/S em cimento Portland com adição de resíduo contendo cromo. A presença do resíduo diminuiu a resistência à compressão, efeito oposto foi detectado quando se adicionou aditivos (argilas) nas amostras. Entretanto, todas as composições obtiveram resistência mínima acima do valor necessário para a viabilidade do processo de E/S.

Da mesma forma, Guimarães (2017) analisou a diferente porcentagem de resíduos (5, 15 e 25%) e diferentes tempos de cura (7, 28, 90 dias) e constatou que os melhores valores de resistência à compressão foram obtidos pelos tratamentos cuja porcentagem de resíduo foi igual a 5%, que atingiu uma média de 6,59 MPa.

Segundo Patel e Pandey (2012) e Guimarães (2017) ao avaliar blocos em termos de resistência à compressão à medida que a porcentagem de lodo químico foi aumentando nos blocos, a resistência a compressão foi diminuindo. Os autores argumentaram que a diminuição da resistência à compressão pode ser devido à presença de certos compostos, como os sais de zinco e de chumbo nas lamas, que pode ter um efeito prejudicial sobre as reações de hidratação responsáveis pelo desenvolvimento da resistência.

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. Sais de alguns metais tais como manganês, estanho, cobre e chumbo podem aumentar o tempo de fixação e diminuir a resistência.

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 presente no resíduo sólido de laboratório, utilizado neste trabalho, de acordo com Stephan et al (1999), promove um retardo na hidratação do cimento. Na forma de óxido prejudica a resistência da fase aluminato de cálcio de 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 de 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, não havendo, aumento de resistência do material nos primeiros três dias.

4.4.2 Capacidade de Absorção de Água

Segundo Brito (2007), a capacidade de absorção de água (CAA) é inversamente proporcional à RC, ou seja, quanto maior a capacidade do corpo absorver água, menor será a resistência desse corpo em suportar carga, rompendo-se mais facilmente e, conseqüentemente, aumenta a lixiviação.

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos no ensaio de CAA.

Tabela 17- Resposta do ensaio de Capacidade de Absorção de Água (%)

Experimento	Fator A % RSL	Fator B Tempo de Cura	Variável Resposta CAA (%)
Exp. 1	5%	7 dias	7,0904
Exp. 2	15%	7 dias	7,9256
Exp. 3	5%	28 dias	7,9183
Exp. 4	15%	28 dias	8,1960
Exp. 5	10%	17 dias	7,6817
Exp. 6	10%	17 dias	7,5210
Exp. 7	10%	17 dias	7,2596
Exp. 8	10%	17 dias	7,9483
Exp. 9	10%	17 dias	7,8366

LEGENDA – Exp.: Experimento; %RSL: Porcentagem de Resíduo Sólido de Laboratório; CAA: Capacidade de Absorção de Água.

De acordo com a Tabela 17, é possível ressaltar que as menores absorção de água foi imposta às matrizes cimentícias as quais apresentaram baixa porosidade, ou seja, as matrizes incorporadas com a menor porcentagem de resíduo sólido de laboratório e tempos de cura de 7 e 28 dias, possibilitando desse modo menor capacidade de lixiviar os contaminantes presentes no lodo. Essas mesmas matrizes, em conformidade com a literatura também apresentaram melhores desempenhos frente ao

ensaio de resistência à compressão e, de acordo com Lampris et al., (2009) a alta porosidade apresentada pelos materiais estabilizados resulta no aumento da lixiviação desses produtos.

O Experimento 4, que apresentou a menor resistência (2,5365 MPa) apresenta na sequência um percentual maior de CAA (8,1960%). Segundo Brito (2007), isso ocorre particularmente com materiais E/S à base de cimento, hidróxido de cálcio, bentonitas e argilas organofílicas. Ao observar a Tabela 18, onde apresenta os resultados de RC e CAA, vemos que esse comportamento se mantém ao longo dos experimentos.

Conforme a Tabela 15, o limite permissível é $\leq 40\%$ (ABNT NBR 9778, 1987b) para o ensaio de CAA. Assim, todos os tratamentos estudados, de acordo com a Tabela 18, encontram-se em conformidade com a norma, apresentando uma porcentagem em massa menor que 40%.

Tabela 18- Comparação entre as Respostas dos ensaios de CAA e RC.

Experimento	Variável Resposta RC (MPa)	Variável Resposta CAA (%)
Exp.1 5% - 7dias	6,3587	7,0904
Exp.2 15% - 7dias	3,7756	7,9256
Exp. 3 5% - 28dias	4,1786	7,9183
Exp. 4 15% - 28dias	2,5365	8,1960
Exp. 5 10% - 17dias	5,8457	7,6817
Exp. 6 10% - 17dias	6,2154	7,5210
Exp. 7 10% - 17dias	6,2604	7,2596
Exp. 8 10% - 17dias	5,3861	7,9483
Exp. 9 10% - 17dias	5,6259	7,8366

LEGENDA – Exp.: Experimento; %RSL: Porcentagem de Resíduo Sólido de Laboratório; RC: Resistência à compressão; CAA: Capacidade de Absorção de Água.

Observa-se através da Tabela 18 que à medida que aumenta a porcentagem de resíduos e o tempo de cura do material, tem-se um aumento na capacidade de absorção de água.

No trabalho de Oliveira (2008) 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.

Para as matrizes cimentícias confeccionadas a partir de RSL, o melhor resultado para esse ensaio foi para o menor tempo de cura (7 dias) e menor percentual de resíduo (5%) que foi de 7,0904%. E o pior resultado foi o maior tempo (28dias) e maior percentual de resíduo (15%) que foi de 8,1960%.

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.

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

4.4.3 Umidificação/ Secagem

Na Tabela 19 encontram-se os resultados do ensaio de umidificação e secagem relativa aos 9 tratamentos do planejamento experimental fatorial com adição de 5 pontos centrais. 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 peso do material, após 6 ciclos de umidificação e secagem não deve ser superior a 15% em relação ao seu peso inicial.

Tabela 19- Resposta do ensaio de Umidificação e Secagem.

Experimento	Fator A	Fator B	Variável Resposta
	% RSL	Tempo de Cura	U/S (%)
Exp. 1	5%	7 dias	0,5235
Exp. 2	15%	7 dias	1,0869

Exp. 3	5%	28 dias	0,7480
Exp. 4	15%	28 dias	0,8329
Exp. 5	10%	17 dias	1,9407
Exp. 6	10%	17 dias	1,8281
Exp. 7	10%	17 dias	1,7417
Exp. 8	10%	17 dias	1,8629
Exp. 9	10%	17 dias	1,0360

LEGENDA – Exp.: Experimento; %RSL: Porcentagem de Resíduo Sólido de Laboratório; U/S: Umidificação/ Secagem

Todos os tratamentos foram aprovados no ensaio de U/S por estarem dentro do LMP, ou seja, inferior a 15% que, segundo BRITO (2007), as matrizes cimentícias para serem aprovadas 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.

O melhor resultado foi obtido quando se utilizou 5% de RSL e 7 dias de tempo de cura, apresentando uma perda de massa de 0,5235%. Logo, quanto menor for a perda de massa das matrizes cimentícias mais eficiente será o material estabilizado (Brito, 2007). Já o pior resultado foi obtido quando se adicionou 15% de RSL e 7 dias de cura, apresentando assim uma perda de 1,0869% da massa inicial. Nascimento *et al.* (2009) observaram que à medida que aumenta a concentração de cimento, a porcentagem de U/S diminui.

Os experimentos nos pontos centrais obtiveram uma média de 1,6819% de perda da massa inicial, ainda assim abaixo do percentual permitido, que corresponde a 15%.

Já Oliveira (2012) obteve a maior porcentagem de umidificação/ secagem nos menores níveis de tempo de cura e de porcentagem de resíduo, ou seja, para 14 dias e 20% de resíduo. Obtendo um valor igual a 3,72%.

Stegmman e Cotê (1990) apresentaram um índice de 73% de aprovação no ensaio de U/S para avaliação de materiais E/S, ou seja, apresentaram percentuais de perda de massa inferiores a 15%, limite baseado no Protocolo da França e no WTC do Canadá (WTC, 1991).

4.5. Imobilização dos Contaminantes

Na Tabela 20 encontra-se o resumo dos limites máximos permissíveis (LMP) dos metais estudados nesse trabalho, zinco e cobre.

Tabela 20- Valores dos LMP para avaliar o cobre e zinco.

PARÂMETROS	LIXIVIAÇÃO		SOLUBILIZAÇÃO	
	(mg.L ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
Cobre ¹	2,0	40,0	2,0	8,0
Zinco ¹	5,0	100,0	5,0	20,00

NOTA: ¹ Valores sugeridos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) – Portaria nº 195 de 2005 (CETESB, 2005).

Para determinar a imobilização dos contaminantes realizaram-se os ensaios de Lixiviação e Solubilização, ambos apresentados a seguir.

4.5.1 Avaliação da Lixiviação

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

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

O ensaio de lixiviação foi aplicado para a determinação de cobre e zinco em quatro diferentes tratamentos e os pontos centrais para os materiais estabilizados por solidificação. De acordo com a Tabela 13, é possível observar que o resíduo sólido de laboratório bruto, ao ser submetido ao ensaio de lixiviação, apresentou uma concentração de 350 e 397 mg.L⁻¹ para o cobre e zinco, respectivamente, ambas concentrações muito acima do que é permitido, segundo as resoluções ambientais e descartando-os no meio ambiente em sua forma bruta, geraria danos ambientais a curto e longo prazo.

Na Tabela 21 estão as concentrações de cada metal, obtidas a partir do extrato lixiviado do material tratado, expressos em mg.L⁻¹.

Tabela 21- Quantificação do metal Cobre e Zinco no extrato lixiviado.

Experimento	Fator A % RSL	Fator B Tempo de Cura	Variável Resposta Cobre (mg.L⁻¹)	Variável Resposta Zinco (mg.L⁻¹)
Exp. 1	5%	7 dias	0,074	0,015
Exp. 2	15%	7 dias	0,061	0,014
Exp. 3	5%	28 dias	0,069	0,045
Exp. 4	15%	28 dias	0,061	0,02
Exp. 5	10%	17 dias	0,074	0,013
Exp. 6	10%	17 dias	0,073	0,019
Exp. 7	10%	17 dias	0,077	0,037
Exp. 8	10%	17 dias	0,06	0,028
Exp. 9	10%	17 dias	0,057	0,042

LEGENDA – Exp.: Experimento; %RSL: Porcentagem de Resíduo Sólido de Laboratório.

Na Tabela 21, verificou-se que a maior quantidade de cobre liberado no extrato lixiviado foi atribuída ao Experimento 1, que usou menor tempo de cura (7 dias) e menor porcentagem de resíduo (5%) na E/S, para este nível a lixiviação foi igual a 0,074 mg.L⁻¹. E a menor quantidade lixiviável foi observada para os Experimentos 2 e 4, ambos para 15% de RSL e 7 e 28 dias de cura, respectivamente.

Já para o zinco, verificou-se que o Experimento 3, 5% de RSL e 28 dias de cura, liberou a maior quantidade de metal. E o Experimento 2 (15% e 7 dias) foi o que menos lixiviou.

Dias (2010), ao tratar a borra oleosa de petróleo, observou que a E/S foi uma técnica eficiente para o aprisionamento do cromo na matriz. Todos os tratamentos aplicados, obtiveram uma concentração abaixo dos LMP para o descarte do material.

Oliveira (2012) analisou resíduo sólido sintético contendo chumbo e zinco, o zinco não foi detectado no material após o tratamento e o chumbo foi lixiado em maior quantidade em 14 dias de E/S e 40% de RSS, com uma média de 16,65 mg.L⁻¹. Para o material ser considerado classe II não perigoso, o limite máximo permitido para a lixiviação do chumbo deve ser igual ou menor a 20,0 mg.Kg⁻¹ (BRITO, 2007). Todos resultados obtidos por Oliveira (2012) 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 tanto para o cobre como para o zinco, houve uma redução considerável deste metal, comparando com o resultado da lixiviação dos metais na sua forma bruta, que antes do processo de E/S era de 350 mg.kg^{-1} para o cobre e 397 mg.kg^{-1} para o zinco, a diminuição na concentração dos metais deixa claro que eles sofreram algum mecanismo de imobilização efetivo na matriz de cimento, comprovando a estabilização do metal na matriz de cimento.

A redução expressiva dos metais em todos os tratamentos, evidenciando assim a imobilização dos metais na matriz de cimento pode também ser justificada devido a água do poro do cimento com um pH elevado ($12,5 < \text{pH} < 13,5$) limitar a mobilidade dos diversos metais pesados, diminuindo a sua solubilidade, como hidróxidos de precipitação (WANG et. al., 2015).

4.5.2 Avaliação da Solubilização

Uma vez que, todas as matrizes cimentícias obtidas, a partir das combinações de tempo de cura e porcentagem de resíduo sólido de laboratório apresentaram suas concentrações dos metais Cobre e Zinco abaixo do limite máximo permitido pela ABNT NBR 10004/2004a, as mesmas foram classificadas como um resíduo não perigoso, pertencente a Classe II, sendo assim, o ensaio de solubilização foi aplicado aos 9 tratamentos do planejamento fatorial, com a finalidade de classificar este resíduo como classe IIA (não inerte) ou classe IIB (inerte). Cabe ressaltar que no ensaio de solubilização utiliza-se apenas água deionizada como fluido extrator, em que a amostra é mantida estática durante sete dias.

A Tabela 22 apresenta as concentrações dos metais, para todos os tratamentos, obtidos a partir do ensaio de solubilização.

Tabela 22- Quantificação do metal Cobre e Zinco no extrato solubilizado.

Experimento	Fator A % RSL	Fator B Tempo de Cura	Variável Resposta Cobre (mg.L⁻¹)	Variável Resposta Zinco (mg.L⁻¹)
Exp. 1	5%	7 dias	0,067	0,017
Exp. 2	15%	7 dias	0,067	0,037
Exp. 3	5%	28 dias	0,067	0,023
Exp. 4	15%	28 dias	0,079	0,021
Exp. 5	10%	17 dias	0,09	0,02
Exp. 6	10%	17 dias	0,083	0,023
Exp. 7	10%	17 dias	0,078	0,022
Exp. 8	10%	17 dias	0,044	0,02
Exp. 9	10%	17 dias	0,035	0,02

LEGENDA – Exp.: Experimento; %RSL: Porcentagem de Resíduo Sólido de Laboratório.

Os resultados obtidos na Tabela 22 mostraram que, para todos os tratamentos as matrizes cimentícias podem ser classificadas, como inerte (Classe IIB), pois os valores estão abaixo do limite máximo permissível (Tabela 13) para o cobre e o zinco que é de 2,0 e 5,0 mg.L⁻¹, respectivamente, segundo a ABNT NBR 10006/2004c.

Brito (2007), em sua pesquisa, observou que a concentração do solubilizado aumenta em função da quantidade de metais que for adicionado, da mesma forma com o ensaio de lixiviação, a concentração foi aumentando a medida em que se aumentava a quantidade de contaminante em cada tratamento. Entretanto, nessa pesquisa não observou-se um comportamento padrão para estes ensaios. Tal comportamento, esta ligado a aleatoriedade na composição do resíduo, em que a amostragem não garante a mesma quantidade de cada metal para cada um dos experimentos.

4.6 Análise Estatística dos Dados

A Tabela 23 mostra o resultado da análise estatística, com modelo e fatores, ao nível de 5% de erro ($\alpha = 0,05$), 95% de significancia e F_{tabelado} igual a 2,132.

Tabela 23 – ANOVA: modelo e significância dos fatores.

Parâmetro	Contribuição do Modelo	Valor de F na curvatura	Tendência do modelo	Fatores significativos
RC	94,48	38,62	Quadrático	%RSL; TC
CAA	59,80	0,53	Linear	Nenhum Fator
U/S	75,46	14,49	Quadrático	Efeito Quadrático
Lixiviação (Zinco)	53,78	0,28	Linear	Nenhum Fator
Lixiviação (Cobre)	28,65	0,10	Linear	Nenhum Fator
Solubilização (Zinco)	5,53	0,06	Linear	Nenhum Fator
Solubilização (Cobre)	96,95	13,61	Quadrático	%RSL; TC; Interação; Efeito Quadrático

LEGENDA – RC: Resistência à compressão; CAA: Capacidade de absorção de água; U/S: Umidificação/ Secagem; TC: Tempo de cura; %RSL: Porcentagem de Resíduo Sólido de Laboratório.

O planejamento fatorial com pontos centrais serve para identificar se o modelo segue uma tendência linear ou quadrática. Também é usado para saber a significância dos fatores. A utilização do planejamento fatorial com pontos centrais é o primeiro passo para otimizar uma região ou possível região de melhor resposta.

Na Tabela 23 os resultados mostram que apenas os parâmetros RC, Umidificação/ Secagem e Solubilização do metal pesado cobre apresentaram efeitos significativos.

Para a RC, o fator porcentagem de resíduo sólido de laboratório e tempo de cura foram significativos ao nível de 5% de probabilidade, ou seja, apresentaram um valor p menor que o nível de significância adotado, o qual foi 5%. No entanto, para o teste de curvatura, observou-se que o valor de P é menor que 0,05. Então há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático.

Já para Umidificação/ Secagem, observou-se que apenas o efeito quadrático foi significativo. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 75,46%, abaixo do

nível de confiança que é de 95%, ou seja, o modelo não explica adequadamente os dados devido as médias serem aproximadas e sugere – se a ampliação dos níveis dos fatores para adequar um modelo.

Para a Solubilização do Cobre, de acordo com a Tabela 23, a porcentagem de resíduo, o tempo de cura, a interação dos fatores e o efeito quadrático, apresentaram efeitos significativos, desse modo, concluiu-se que a 5% de probabilidade de erro a concentração do metal cobre no extrato solubilizado apresentou influência das variáveis. E o modelo, expresso na equação 9, explica 96,95% dos dados.

Ainda na Tabela 23, os parâmetros CAA, Lixiviação do zinco e do cobre, além da solubilização do zinco não apresentaram efeitos significativos. Neste caso, recomenda-se ampliar os níveis dos fatores % de RSL e tempo de cura, usando o planejamento rotacionável ou estrela ou PCC.

Com relação aos parâmetros que se mostraram significativos, os modelos estão apresentados nas equações 8,9 e 10:

$$\hat{Y}_{RC} = 7,750 - 0,2113\% - 0,0814TC + 1,654CtPt \quad (8)$$

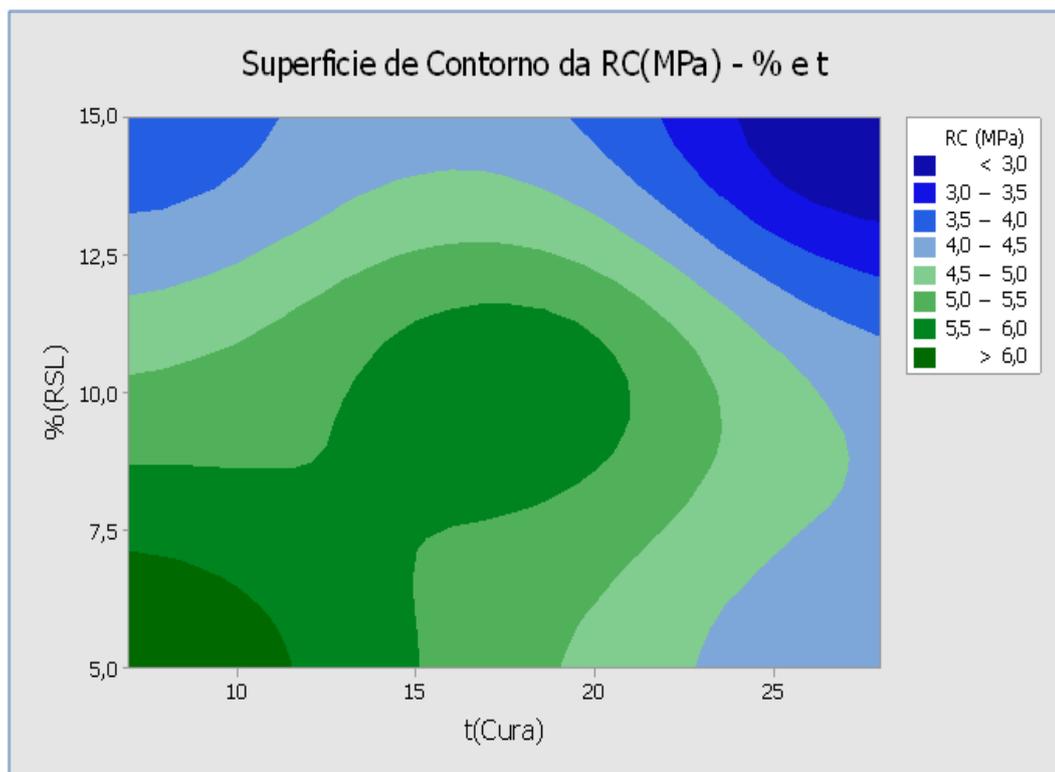
$$\hat{Y}_{U/S} = 0,486 + 0,884CtPt \quad (9)$$

$$\hat{Y}_{Solub.(ZINCO)} = 0,00133 + 0,002733\% + 0,000810TC - 0,000105\% * TC - 0,0035CtPt \quad (10)$$

De acordo com a Tabela 23, fo possível observar que os modelos obtidos para os parâmetros RC, U/S Solubilização do cobre conseguiram explicar em: 94,48%, 75,46% e 96,95% dos dados obtidos.

Como os modelos de resistência a compressão e solubilização do cobre obtiveram valores significativos e preditivos é possível simular novos dados entre as faixas estudadas para prever o comportamento dos dados.

O Gráfico 2 mostra as melhores respostas entre o percentual de RSL e o tempo de cura.



Observou-se que na Gráfico 2 as maiores respostas para o parâmetro resistência à compressão foram obtidas quando utilizou-se de uma menor porcentagem de resíduo e 7 dias de tempo de cura logo, à medida que aumentava a porcentagem de resíduo observou-se diminuição na resistência.

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

Avaliando as curvas de contorno conforme o Gráfico2 constatou-se que, de fato, o melhor desempenho foi apresentado para um menor tempo de cura e uma menor porcentagem de RSL, conforme mostra os tons de verde mais escuro na parte inferior da figura.

Na Tabela 24 encontram-se os valores das simulações com porcentagem de resíduo sólido de laboratório e temp de cura obtidos com os modelos.

Tabela 24 -Valor predito para RC (MPa)

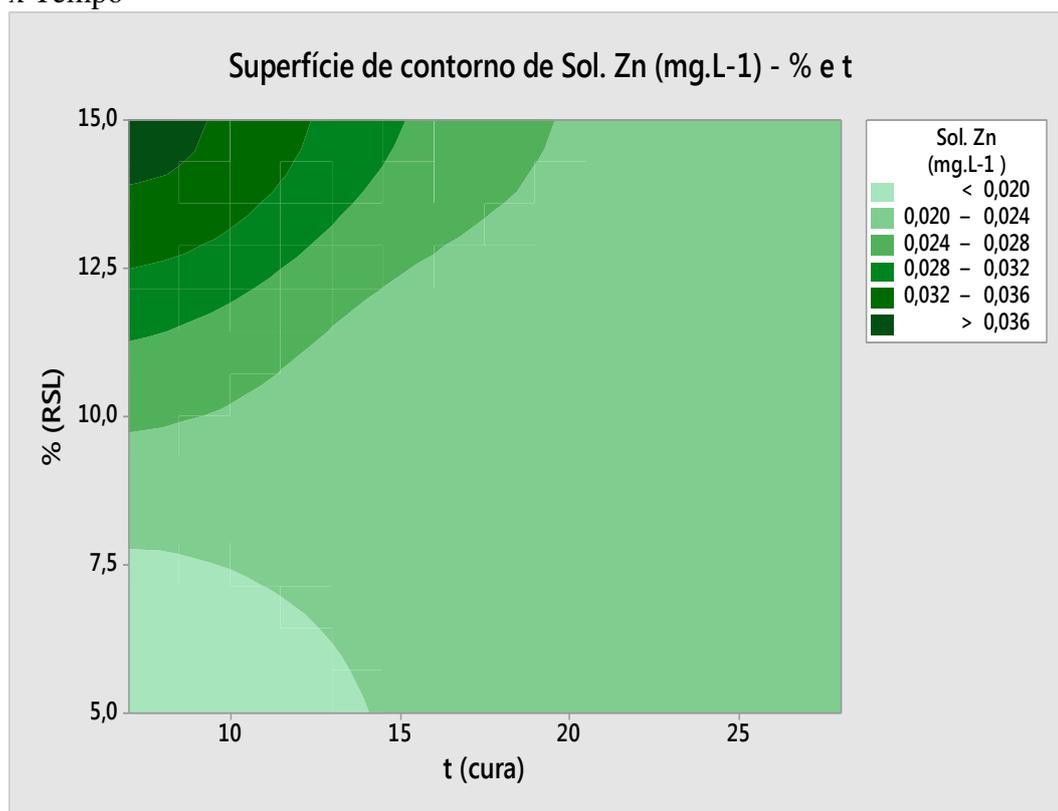
Simulação	% RSL	TC (dias)	Y_{RC} (MPa)	\hat{Y}_{RC}
Sim. 1	5%	7	6,3587	6,1234
Sim. 2	5%	28	4,1786	4,4138
Sim. 3	15%	7	3,7756	4,0108
Sim. 4	15%	28	2,5365	2,3012
Sim. 5	10%	17,5	5,8667	5,8667
Sim. 6	5%	17,5	-	5,2686
Sim. 7	5%	8	-	6,0420
Sim. 8	5%	10	-	5,8792
Sim. 9	10%	7	-	5,0671
Sim. 10	12,5%	7	-	4,539

LEGENDA – Sim.: Simulação; RC: Resistência à compressão; CAA: Capacidade de absorção de água; U/S: Umidificação/ Secagem; TC: Tempo de cura; %RSL: Porcentagem de Resíduo Sólido de Laboratório.

Analisando a Tabela 24, observou-se que os valores obtidos nas simulações de 1 a 5 são preditivos e aproximados aos valores reais obtidos experimentalmente. Diante disso, realizaram-se as simulações de 6 a 10, inicialmente fixando a %RSL (5%) e variando o tempo entre os valores realizados experimentalmente, posteriormente fixou-se o tempo (7 dias) e variou-se a % RSL. Com as simulações realizadas, ratificam-se os resultados obtidos por meio dos experimentos, em que a maior resistência foi encontrada ao utilizar a menor % de resíduo sólido de laboratório.

No Gráfico 3 estão presentes as regiões de contorno para as concentrações do metal zinco no extrato solubilizado das matrizes cimentícias.

Gráfico 3 - Gráfico de superfície de Resposta: Solubilização do Zinco: % de RSL x Tempo



O Gráfico 3, evidencia nas curvas em verde claro, que os melhores comportamentos para as curvas de contorno referentes às concentrações do metal zinco no extrato solubilizado foram atribuídos aos tratamentos com tempo de cura de 7 dias e 5% de porcentagem de resíduo sólido de laboratório.

Como o modelo para a solubilização do zinco também foi preditivo, foi possível realizar as simulações dos dados para esse ensaio. Na Tabela 25 encontram-se os valores das simulações com porcentagem de resíduo sólido de laboratório e tempo de cura obtido com o modelo para a concentração de zinco solubilizado.

Tabela 25 - Valor predito para Solubilização do Zinco (mg.L^{-1})

Simulação	% RSL	TC (dias)	$Y_{\text{Sol.Zinco}}$ (mg.L^{-1})	$\hat{Y}_{\text{Sol.ZINCO}}$
Sim. 1	5%	7	0,017	0,017
Sim. 2	5%	28	0,037	0,023
Sim. 3	15%	7	0,023	0,037
Sim. 4	15%	28	0,021	0,21
Sim. 5	10%	17,5	0,021	0,021
Sim. 6	5%	17,5	-	0,02
Sim. 7	5%	8	-	0,017
Sim. 8	5%	10	-	0,018
Sim. 9	10%	7	-	0,027
Sim. 10	12,5%	7	-	0,32

Na Tabela 25 observou-se inicialmente que fixando a %RSL em 5% e variando o tempo de cura e posteriormente fixando os dias de cura em 7 dias e variando a % de RSL, foi possível obter comportamento semelhante aos obtidos experimentalmente, em que o melhor resultado também foi atribuído para a menor porcentagem de RSL e menor tempo de cura. Os resultados das simulações de 1 a 5 foram obtidos pelo modelo e aplicado as mesmas condições experimentais, e observou-se resultados iguais e aproximados aos experimentais, dessa forma, podemos afirmar que o modelo é preditivo e explica o comportamento dos dados.

4.7 Rotas de disposição do RSL

Os materiais estabilizados por solidificação incorporada com o resíduo sólido de laboratório, nesta pesquisa, foram avaliados ambientalmente e seguiram uma rota de destinação. A propositura dessa rota seguiu recomendações do Protocolo de avaliação de materiais estabilizados por solidificação (Brito, 2007).

A partir das respostas dos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, o Protocolo de avaliações propõe várias rotas de destinação e/ou disposição dos materiais E/S. Segundo o Brito (2007) esses materiais poderão ser armazenados ou dispostos em uma das cinco rotas de destinação, que são elas:

utilização sem restrição (I), utilização com restrição (II), disposição em aterro de resíduos perigosos (III), utilização controlada (IV) e disposição em aterro de resíduo não perigoso (V). Essa destinação vai depender das respostas correspondentes aos critérios de integridade e durabilidade e dos critérios de imobilização dos contaminantes.

Os ensaios de integridade e durabilidade encontra-se associado a: resistência à compressão (RC), capacidade de absorção de água (CAA) e umidificação e secagem (U/S). Para ser aprovado no ensaio de RC a matriz cimentícia deverá apresentar uma $RC \geq 1$ MPa. Para o ensaio de CAA a resposta deverá ser $\leq 40\%$ e para a U/S $\leq 15\%$ do peso inicial da matriz cimentícia. Como visto nos resultados desta pesquisa, todos os experimentos do planejamento fatorial com adição de cinco pontos centrais, apresentaram RC maior que 1 MPa e todos os tratamentos foram aprovados nos ensaios de CAA e U/S, ou seja, os tratamentos foram aprovados nos ensaios de integridade e durabilidade, por serem aprovados em conjunto nos ensaios de RC, CAA e U/S.

Para ser aprovado no critério de imobilização dos contaminantes, o material deve ser aprovado nos ensaios de lixiviação e solubilização. Dessa forma, em relação ao critério de imobilização dos contaminantes, foi avaliada a concentração do metal cobre e zinco, no extrato lixiviado, o qual foi utilizado como parâmetro de avaliação os limites segundo o Anexo F da ABNT NBR 10004 (2004), que é de 5 mg.L^{-1} para o limite máximo permitido para concentração de zinco e 2 mg.L^{-1} para o cobre, e todos os tratamentos foram aprovados ficando abaixo dos limites máximos permissíveis.

A partir do Fluxograma 2 proposto por Brito (2007), podem-se definir as rotas de destinação dos materiais resultantes tratamentos. Todos os tratamentos aplicando 5%, 10% e 15% e variando os tempos de cura (7; 17,5 e 28 dias) foram aprovados no critério de integridade e durabilidade e imobilização dos contaminantes.

Em concordância com o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S, o material estabilizado seguiu a rota de destinação I, sendo avaliado como material solidificado sem restrição, sendo ambientalmente aceito para diversos usos como por exemplo, material de construção (tijolos maciços, blocos vazados e peças de concreto) ou como material de base e cobertura em obras de pavimentação (SPENCE e SHI, 2005).

CONCLUSÕES

A presente pesquisa de dissertação teve por objetivo realizar o tratamento do resíduo sólido de laboratório, contendo zinco e cobre, transformando suas características perigosas em não perigosas, através da Estabilização por Solidificação. Sendo assim, realizou-se a avaliação do resíduo sólido de laboratório quando incorporado nas matrizes cimentícias sob dois importantes critérios: i) integridade/durabilidade e ii) imobilização dos contaminantes. Dessa forma, pode-se concluir que:

- O resíduo sólido de laboratório (RSL) por apresentar elevadas concentrações de cobre e zinco quando comparadas aos limites máximos permissíveis (LMP), foi classificado como sendo um resíduo perigoso, Classe I, por esse motivo necessita de tratamento para atenuar a sua periculosidade e, possibilite a sua disposição final.
- A composição do resíduo sólido de laboratório é predominantemente de materiais inorgânicos;
- Todos os tratamentos aplicados ao RSL foram aprovados quanto ao critério integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes podendo, dessa forma, ser utilizado de acordo com as rotas de disposição de resíduos tratados por E/S;
- A aplicação da E/S teve êxito, uma vez que, todos os tratamentos, se mantiveram abaixo dos limites máximos permissíveis. Com o ensaio de lixiviação e solubilização pode-se classifica-lo, após o tratamento, como um resíduo Classe IIB, Inerte. Dessa forma, a aplicação da estabilização por solidificação é viável e apresenta bons resultados para tratar resíduos de laboratório pois conseguiu transformar suas características perigosas em não perigosas, aprisionando os metais na matriz cimentícias.
- Os modelos obtidos foram significativos para Resistência a Compressão, Umidificação/Secagem e solubilização do Cobre em que o parâmetro RC foi preditivo para o modelo linear e o de solubilização para o modelo quadrático.

- O processo de E/S foi eficiente, uma vez que, todos os tratamentos, se mantiveram abaixo dos limites máximos permissíveis. Possibilitando desse modo, submeter o material a rota de destinação I, utilização sem restrição.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar avaliação ambiental dos contaminantes ampliando os níveis para as porcentagens de resíduo e tempo de cura, para os modelos na qual não apresentaram significância;
- Verificar a viabilização de confeccionar matrizes cimentícias com os mesmos fatores utilizados aumentando a quantidade de resíduo na matriz, já que até 15% houve uma boa redução dos metais após o tratamento.

REFERÊNCIAS

- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland, 2002.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11578: Cimento Portland Composto: Especificações, 1991.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Determinação da Resistência à Compressão do Cimento Portland. 1ª Ed., 1996.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: Argamassa e Concreto Endurecidos – Determinação da Absorção de Água por Imersão – Índice de Vazios e Massa Específica, 1987.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004. Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro (RJ), 2004a.
- 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.
- ALAHVERDI, M. SAVABIEASFAHANI, M. Metal Pollution in seaweed and related sediment of the Persian Gulf, Iran. *Environ Contam Toxicol.* 2012.
- ALBERONI, V. G. Solidificação/Estabilização de resíduos industriais: processo para um resíduo contendo níquel. 2005.99 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- ALBERGUINI, Ley Borghesan A. . Tratamento de resíduos químicos - guia prático para a solução dos resíduos químicos. 1. ed. S: Rima, 2005
- ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils, third ed., Springer, 2013.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington, DC.,: APHA, 2005.
- ANDRADE, L. R.; FARINA, M.; AMADO FILHO, G. M. Effects of copper on *Enteromorpha flexuosa* (Chlorophyta) in vitro. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, n. 58, p. 117-125, 2004.
- ARAÚJO, V.S. (2002). **Gestão de resíduos especiais em universidades: estudo de caso da Universidade Federal de São Carlos.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

BABU, M. Y.; PALANIKUMAR, L.; NAGARANI, N.; DEVI, V. J.; KUMAR, S. R.; RAMAKRITINAN, C. M.; KUMARAGURU, A. K. **Cadmium and copper toxicity in three marine macroalgae: evaluation of the biochemical responses and DNA damage.** Environmental Science Pollution Research, n. 21, p. 9604–9616, 2014.

BASTOS, A.M., **Modelagem de Escoamento Ambiental como Subsídio à Gestão de Ecossistemas Aquáticos no Baixo Igarapé da Fortaleza** –AP. 2010, 118 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2010

BAILEY, Susan E., OLIN, Trudy J., BRICKA, Mark R., ADRIAN, Dean D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** Water Research. 2469-2479 – 1999.

BRASIL; Lei 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei n.9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário oficial da União: Brasília.

BRATLEY, P., Fox, L. B., Schrage, E. L. (1987) **“A guide to Simulation”**, 2ª Ed, Springer-Verlag, New York, ISBN: 978-0-387-96467-6, 1987.

BELLIR, K.; LEHOCINE, B.; MENIAI, A. H.; GHERBI, N.; **Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills;** Desalination, v.185, p.111 – 119 , 2005.

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/. págs 39 a 48.2009.

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

_____. Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos. Florianópolis: UFSC, 2007.

BRITO, A.L.F.; SOARES, S. R. **Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação.** Eng. Sanit. Ambient. v.14, p. 39-48, 2009.

BRITO, F. S. L, RIBEIRO, E. I. S., GOMES, M. de V. C. N., **Avaliação do Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Líquidos nos Laboratórios de Ensino e Pesquisa na Cidade Universitária Prof. José Da Silveira Netto-UFPA.** 7º Forum Internacional de Resíduos Sólidos- Porto Alegre - RS, 2016.

CARETO, H.; VENDEIRINHO, R. **Sistemas de Gestão Ambiental em Universidades: Caso do Instituto Superior Técnico de Portugal.** Relatório Final de Curso, 2003.

CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; ARNONE, A.D. **Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil.** Communications in Soil Science and Plant Analysis, v.35, p.2087-2095, 2004.

CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R.; MOUTA, E.R. **Zinc adsorption in highly weathered soils**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.43, p.131-139, 2008.

CASTILHOS Jr., A. B., 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2009.

CATALAN, L. J.J, **Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification**. In: J. Hazard. Mater. Elsevier, p. 63-88, 2002.

CATHERINE, N. M. **An evaluation of technologies for heavy metal remediation of dredged sediments**. J. Hazard. Mat., 85:145-163. 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.

CONAMA – Resolução CONAMA n. 430 - Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes. Ministério do Meio Ambiente, maio de 2011.

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

CONNER, J. R.; HOFFNER, S. L. **A critical review of stabilization/solidification technology**. Critic. Rev. Environ. Sci. Technol. 28(4), 397-462, 1998a. _____. The History of Stabilization/ Solidification Technology. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 28(4), 325-96, 1998b.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357/2005. Estabelece nova classificação para as águas doces.

CONTO, S.M. **Gestão de resíduos em universidades: Uma complexa relação que estabelece entre heterogeneidade de resíduos, gestão acadêmica e mudanças comportamentais**. In: Gestão de Resíduos em Universidades. p. 17-32. Ed. EDUCS. 2010.

DIAS, J. **Otimização e Limites de Avaliação Ambiental de Materiais Estabilizados por Solidificação após a Incorporação de Borra Oleosa de Petróleo**. Tese em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – Paraíba 2015.

DIAS, S. M. F. VAZ, L. M.S., CAMPOS, Aurea C. A. **Gestão de Resíduos Sólidos para Sociedades Sustentáveis Estadual de Feira de Santana (BA): história, desafios e perspectivas**. De Conto, Suzana M., Gestão de resíduos em Universidades. Caxias do Sul-RS, EDUCS – Editora da Universidade de Caxias do Sul, p 319, 2010.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Sediment Quality Survey. Appendix D. Screening values for chemicals evaluated. 2003.

FIGUERÊDO, D. V. **Manual para Gestão de Resíduos Químicos Perigosos de Instituição de Ensino e de Pesquisa**. Belo Horizonte: Conselho Regional de Química de Minas Gerais, 364 p. 2006.

FREITAS, C. L. **Avaliação de Sustentabilidade em Instituições Públicas Federais de Ensino Superior (IFES): proposição de um modelo baseado em sistemas gerenciais de avaliação e evidenciação socioambiental**. (Dissertação). Mestrado em Contabilidade, UFSC, Florianópolis, 2013.

FREITAS, M. B.; FREITAS, C. M. **A vigilância da qualidade da água para consumo humano – desafios e perspectivas para o Sistema Único de saúde**. Ciência & Saúde Coletiva, n. 10, v.4, p.993-1004, 2005.

FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente – Norma Técnica 202 R.10. Estipula os Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos, 1996.

FOSMIRE, G.J. Zinc toxicity. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.51, p.225-227, 1990.

FOSTNER, U., WITTMANN, G.T.W., “**Metal Pollution in the Aquatic Environment**”, 2.ed. New York, Springer-Verlag, 1983

GALINDO, R.M.; MARTINS,A.S.; PIETROBON, C.E.; `PIETROBON, C.L.M.; **Reaproveitamento dos resíduos sólidos em suspensão da Indústria Têxtil**. 2002. XI Encontro Annual da Iniciação Científica. Maringá, Paraná, 2002.

GIL, E. S.; GARROTE, C. F. D.; CONCEIÇÃO, E. C.; SANTIAGO, M. F.; SOUZA, A. R. **Aspectos técnicos e legais do gerenciamento de resíduos químico-farmacêuticos**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, vol. 43, p. 19-29, 2007.

GERBASE, A.E; COELHO, F.S; MACHADO, P.F.L; FERREIRA V.F. **Gerenciamentos de Resíduos Químicos em Instituições de Ensino e Pesquisa**. Revista Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 3, 2005.

GUIMARÃES, D. L. **Tratamento de Lodo Primário de Estação de Tratamento de Efluente e Aplicação de Protocolo de Avaliação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2008.

GUIMARÃES, A.V.A. **Cinética dos Contaminantes e Otimização da Estabilização por Solidificação de Lodo de Curtume**. 2017. 186 f.Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2017.

GONÇALVES, T. R., **Adsorção de Cu II em Lignina e celulose Obtidos a partir de Resíduos Agrícolas**. 2015, 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, 2015.

HANNON, B., RUTH, M. “**Dynamic Modeling**”. Springer-Verlag, New York, 2nd Edition. ISBN: 978-0-387-98868-8. (2001).

HEMAIS, C.A., RODRIGUES, F.A., **Tratamento de Resíduos Gerados em Laboratórios de Polímeros: Um caso Bem Sucedido de Parceria Universidade-Empresa.** In: Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 13, nº 1, p.14-21, 2003.

IZZO, R. L. S. **Comportamento de Resíduos Sólidos Inertizados em Barreira Capilar.** Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro – RJ, p. 21, 2008.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human.** New York: Springer, 450p. 2007

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

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

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.

LIMA, T. F. de M., et al., **Modelagem e Simulação de Sistemas Ambientais utilizando o TerraME.** ResearchGate. Chapter 2- p. 26. 2010

LIMA, F. S.; BRITO, A. L. F. **Tratamento da borra de petróleo e do lodo de indústrias de curtumes usando a estabilização por solidificação (E/S).** In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, 8., 2011, Campina Grande – Paraíba. Anais. Campina Grande – Paraíba 2011.

MACÊDO, L. S.; MORRIL, W. B. B. **Origem e comportamento dos metais fitotóxicos: revisão da literatura.** Tecnologia & Ciências Agropecuárias, v. 2, n. 2, p. 29-38, 2008.

MARIA, A. **“Introduction to Modelling and Simulation”.** In: Proceedings of the 1997 Winter Simulation Conference. 1997.

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.

MENACHO, J. C.R., **Gerenciamento de Resíduos Químicos Perigosos e Não-Perigosos para o Departamento de Engenharia Química da UFRN.** 2016. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN, 2016.

MESQUITA; E. G., SARTORI; Hiram J, F.FIUZA; Silvia S., **Gerenciamento de Resíduos Sólidos: Estudo de caso em campus universitário**. Construindo, Belo Horizonte, v.3, n.1.p.37-45, jan/jun.2011

Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de Março de 2004. **Normas e padrão da potabilidade da água destinada ao consumo humano**. Brasília (DF); 2004.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE–Data Analysis Software. Version 17, 2017.

MULHOLLAND, K. L.; DYER, J.A. **Pollution prevention: methodology, technologies and practices**. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999

MOURA, M. C. P. A., **Utilização de Micro emulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metálicos**. 2001. 203 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, jul. 2001.

MONTGOMERY, D. C.; **Design and Analysis of Experiments**. 4ª Ed. Jonh 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*, Vol. 26, pages 377-385,1996.

C. R. Nwokocha, D. U.; Owu, M. I. Nwokocha, C. S. Ufearo; and M. O. Iwuala, "Comparativ estudy on the efficacy of *Allium sativum* (garlic) in reducing some heavy metal accumulation in liver of wistar rats", *Food and Chemical Toxicology*, vol. 50, no. , pp. 222-226, 2012.

OLIVEIRA, D. M. **Aplicação da técnica de solubilização/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

OLIVEIRA, M. J. de; **Tratamento de Resíduos Sólidos Perigosos e Avaliação dos Materiais Estabilizados por Solidificação**.2012.133f. Dissertação de mestrado em Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande- PB, 2012.

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*, volume 31, pages 1213–1219, 2001.

PATEL, H.; PANDEY, S. **Evaluation of physical stability and leachability of Portland Pozzolona Cement (PPC) solidified chemical sludge generated from textile wastewater treatment plants.** Journal of Hazardous Materials, p.56–64, 2012.

PAZ, M.F.; FONSECA, C.B.; CORRÊA, E.K.; LIMA, A.S.; CORRÊA, L.B.; **Resíduos Químicos em Laboratório de uma Instituição de Ensino Agrônomo.** In: Revista Tecnológica. v. 24, n.1, 2015.

PEREZ, I. A., **Avaliação do Potencial de Encapsulamento de um Solo Contaminado com Cloreto de Zinco através da Adição de Cal e Cimento.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC- Rio de Janeiro, 2017.

PENATTI, F.E.; GUIMARÃES, S.T.L.; SILVA, P.M. da; **Gerenciamento de Resíduos químicos em Laboratório de Análise e Pesquisa: O desenvolvimento do Sistema em Laboratórios da área química.** In: WORKSHOP INTERNACIONAL EM INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE–WIPIS, 2. SÃO CARLOS. 2011.

PINTO, C.A.; et al. Evaluation of S/S processo f tannery waste in cement by structural and mechanical analysis. Mat. Sci. Forum. V. 660-661, p. 1130-1136, 2010.

PINTO, C. A. **Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados.** Tese (Doutorado – Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 229. 2009.

PIETROBON, Carmen Lúcia da Rocha et al. **Estudos preliminares sobre estabilização/solidificação - e/s - de lodo de tratamento de lavanderia têxtil para reutilização como argamassa de construção: exame de caso para Maringá, Estado do Paraná.** Acta Scientiarum, Maringá, n. , p.1659-1664, 2002.

POPP, J. H. **Geologia geral.** Rio de Janeiro, RJ: LTC Editora, 376 p. 1998.

RAMOS, F. M. S.; **Avaliação da técnica de solidificação/estabilização no tratamento de resíduo têxtil - produção de bloco cerâmico de vedação.** Cerâmica, v. 55, 2009, p. 408 – 414.

RAMOS, A. de P.; **Tratamento e Atenuação de Metais Pesados em Borra Oleosa de Petróleo Utilizando a Estabilização por Solidificação.** 2010. 58f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2010.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes.** Piracicaba: IPNI, 420p. 2011.

RAI, L. C.; GAURX, J. P.; KUMAR, H. D. **Phycology and heavy-metal pollution.** Biological Reviews, n. 56, p. 99-151, 1981.

RENNÓ, C. D.; SOARES, J. V. **Conceitos básicos de modelagem hidrológica.** In: MEIRELLES, M. S. P.; CÂMARA, G.; ALMEIDA C. M. (org.). Geomática: Modelos e

aplicações ambientais. 1ª Ed. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica, cap. 11, p. 529-556. 2007.

RIBEIRO, A.P.; **Avaliação do Uso de Resíduos Sólidos Inorgânicos da Produção de Celulose em Materiais Cerâmicos**.142 f., Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ROCHA, C. O. da, **Tratamento e Avaliação de Resíduos Sólidos Perigosos após estabilização por Solidificação (E/S)**. 2010. 103f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2010.

SANTANA, A.V.M de; **Otimização do Processo de Flotação de Emulsão Óleo/água através do Planejamento Fatorial Completo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal- RN, 53f., 2012.

SARAMENTO, E. et al. **Gestão de Resíduos Químicos em Instituições de Ensino Superior: Melhores Práticas e Perspectivas**. VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Porto Alegre/RS. 2015.

SAQUETO, K.C. **Estudo dos resíduos perigosos do campus de Araras da Universidade Federal de São Carlos visando a sua gestão**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

SASSIOTO, M. L.P; SALVADOR, N. N.B.; CORNETO, E.C. **Gerenciamento de resíduos químicos na Universidade Federal de São Carlos**. In: 3º Encontro Nacional de Segurança Química, Niterói, 1 CDROM, 2005.

SOUSA, S. M., BRITO, A. L.F. **Modelagem, Otimização e Simulação da Integridade de Materiais Solidificados Contendo Resíduos Sólidos Industriais** In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, 8., 2011, Campina Grande – Paraíba. Anais Campina Grande – Paraíba: 2017.

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.

SHUQAIR, M. S. S. **Estudo da contaminação do solo e água Subterrânea por Elementos Tóxicos Originados dos Rejeitos das Minas de Carvão de Figueira no Estado do Paraná**. Tese de Doutorado, Ciências na área de tecnologia nuclear-Materiais. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares São Paulo, 2002.

SILVA, A. R. B.; **Avaliação Morfológica e Elemental num Modelo Experimental de Intoxicação com Metais Pesados**. 2014, 139 f.; Dissertação de Mestrado em Química Forense. Universidade de Coimbra,2014.

SOUZA, K. E. **Estudo de um método de priorização de resíduos industriais para subsídio à minimização de resíduos químicos de laboratórios de universidades**.

2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

SOUZA, N. R. de; **Um estudo da formação e disponibilidade de piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3OH$) em solos contaminados com Pb e remediados com $NH_4H_2PO_4$.** 2012, 93 f., Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira- SP, 2012.

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

SHENG, P. X.; **Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms.** Journal Colloid and Interface Science, n. 275, p. 131-141, 2004.

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, pp. 1959– 1967,1999.

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

TAUCHEN, J. e BRANDLL, L. L. **A Gestão Ambiental em Instituições de Ensino Superior: Modelo para implantação em Campus Universitário.** Gestão & Produção. V. 13, n.3, p.503-515,2008.

TAVARES, G. A; BENDASSOLLI, J.A.; **Implantação de um programa de gerenciamento resíduosquímicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa no CENA/USP, Química Nova, Campinas, vol.28, n.4, 2005.**

TERZANO, R.; CHAMI, Z.A.; VEKEMANS, B.; JANSSENS, K.; MIANO, T.; RUGGIERO, P. **Zinc distribution and speciation within rocket plants (*Eruca vesicarial. Cavaleri*) grown on a polluted soil amended with compost as determined by xrf microtomography and micro-XANES.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.56, p.3222-3231, 2008.

TEXEIRA, C.E.;MORAES, S.L.; MOTTA, F.G.; SHIBATA, A.P.; **Concepção de um sistema de Gestão de Resíduos de Laboratório: Estudo de Caso de um Instituto de Pesquisa.** In: Sistema & Gestão – Revista Eletrônica, v.7, p. 554-568, 2012.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H. Handbook of Solid Waste Management. New York: MacGraw – Hill; 2002.

TONOCCHI, M. - **"Unicamp esgota espaço para lixo tóxico"**, 2001 disponível em www.reciclaveis.com.br (acessado em 12/09/2017).

VAZ, C.R. et al., **Sistema de Gestão Ambiental em Instituições de Ensino Superior: Uma revisão.** Gestão da Produção, Operações e Sistemas, v.5, n.3,p 43-58, 2010.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 2 ed – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

WANG, J., & WAN, W. **Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process.** International Journal of Hydrogen Energy, 34(3), 2015, p. 1253-1259.

WHO. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, 4th ed., 541p., 2011.

WERKEMA Maria. C. C. e AGUIAR Silvio. **Análise de Regressão: Como entender o relacionamento entre as variáveis de um processo [Livro].** - Belo Horizonte : QFCO, 1996.

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

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

YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S.; DORRIS, K. L. **The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption—removal of Copper.** Journal of Hazardous Materials; v.B80; p.33 – 42; 2000.

ZANCANARO Jr., O. **Manuseio de produtos químicos e descarte de seus resíduos.** In: HIRATA, M.H; MACINI FILHO, J. Manual de Biossegurança. Barueri/SP: Manole Ltda, p.121-184, 2002.