

**ANDRÉ LUIZ FIQUENE DE BRITO**

**PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS RESULTANTES  
DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Área de Concentração: Engenharia Ambiental.

Prof. Sebastião Roberto Soares, Dr. Orientador.

**FLORIANÓPOLIS**

**2007**

## FICHA CATALOGRÁFICA – UFSC

M963p Brito, André Luiz Fiquene de.

Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos. André Luiz Fiquene de Brito / Florianópolis, SC. UFSC, 2007, 180p.

Sebastião Roberto Soares, Dr. (Orientador)

Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)  
Universidade Federal de Santa Catarina

Estabilização, Solidificação, Resíduos Sólidos, Protocolo de Avaliação, Meio Ambiente, Tomada de Decisão

I. Título

CDD 363.728 5

**“ PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS RESULTANTES DA  
ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS ”**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Sebastião Roberto Soares - Dr, UFSC/ENS.  
Professor Orientador

---

Prof. Armando Borges de Castilhos Jr, - Dr, UFSC/ENS  
Membro Interno (Moderador)

---

Prof. Davide Franco, Dr, UFSC/ENS.  
Membro Interno

---

Prof<sup>a</sup>. Clédola de Cássia de Oliveira Tello, Dr<sup>a</sup>.CNEN/CDTN  
Membro Externo à UFSC – Relatora

---

Prof<sup>a</sup>. Rosângela Bergamasco, Dr<sup>a</sup>. UEM/DEQ  
Membro Externo à UFSC

---

Sebastião Roberto Soares - Dr.  
Coordenador do PPGEA

Florianópolis, 27 de Fevereiro de 2007

A

**Ana Cristina S. Muniz, pelo companheirismo;**

**Arella e André, meus filhos, por terem me ensinado a enxergar a vida com  
mais paciência.**

**À toda minha família, pelo apoio e incentivo constante em todas as etapas  
desse trabalho.**

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Sebastião Roberto Soares por ter me aceitado como orientando, pelo auxílio na escolha do tema, pelos ensinamentos e sugestões acerca da pesquisa, além da contínua cobrança durante todas as fases do desenvolvimento do trabalho.
- A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) pela política de incentivo à qualificação docente e em especial ao Magnífico Reitor da UFCG, Prof. Thompson Mariz.
- A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) pela oportunidade concedida para realização dos estudos.
- Aos professores do ENS/UFSC Armando Borges de Castilhos Jr.(Coordenador do LARESO), Paulo Belli, Henrique de Mello Lisboa, Fernando Santana e Henry X. Corseuil.
- Aos colegas da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da UFCG: Vicemário Simões (Pró-Reitor de Ensino), Shiva Prasad, Michel Fossy (Pró-Reitor de Pesquisa), José Jaílson (Chefe da Unidade Acadêmica de Engenharia Química), Luiz Vasconcelos (Coordenador da Pós-Graduação em Engenharia Química), Romildo Brito, Eudésio Vilar, Hervé Laborde, Meiry Gláucia Rodrigues e Egídio Luiz Furlanetto.
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo incentivo dado aos que se dedicam à pesquisa no Brasil e por proporcionar as condições para o desenvolvimento do trabalho por meio de bolsa concedida.
- Aos funcionários do PPGEA e em especial ao secretário Maurício Paiva pela atenção e informações prestadas durante todo o curso.
- À secretária Selma Maria Barbosa de Lima Araújo pelo auxílio nas questões administrativas junto a UAEQ.
- Aos colegas de doutorado Elivete C. Prim, Gersina N. R.. C. Júnior, Patrícia S. Barreto, Débora Machado, Ioana N. Firta, Danielle M. Souza, Rui Macedo, Roberto V. Diaz e Joel Dias.
- Às prof<sup>as</sup>. Dr<sup>as</sup>. Rosangela Bergamasco e Clédola de Cássia de Oliveira Tello por participarem da banca examinadora com valiosas sugestões.
- Aos colegas que trabalham e estudam no ENS: Marilda Fernandes, Cláudia Lavina, Alexandre Magno, Alexandre Machado, Sabrina Souza, Bianca Ranzi, Paulo Piceli, Lucas Scremim, Gilberto Jr., Tito Gehring, Israel Aquino, Waldir Nagel, Gilson Miranda, Rafael, Marcel Piovezan, Vivian Máximo, Marcos Lopes e José Luiz.
- Aos professores da UEPB/PRODEMA Valderi Duarte Leite, Wilton Lopes e José Tavares de Souza.
- Ao Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente (LIMA): Prof. William Gérson (Coordenador do LIMA), à Técnica Química Arlete M. Medeiros (colaboração nas análises efetuadas no espectrômetro de absorção atômica) e a auxiliar administrativa Eliane O. Vieira.
- Aos profissionais da área de meio ambiente de Universidades do Brasil e do exterior, que contribuíram com as respostas dos questionários sobre os critérios de avaliação do processo de E/S.
- A QUÍMICA ESPECIALIZADA ERICH LTDA - QEEL, pela doação dos contaminantes para realização desta pesquisa.
- Ao Renato do Laboratório de Materiais e Construção Civil (LMCC) pelas informações e acompanhamento nas análises de integridade e durabilidade dos materiais.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE TABELAS E QUADROS</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>11</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>12</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>13</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 Importância do trabalho.....	14
1.2. Justificativa e estruturação da tese .....	17
1.3. Premissas e hipóteses .....	20
1.4. Objetivos .....	20
<b>2. ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO: ASPECTOS BÁSICOS</b> .....	<b>21</b>
2.1. Terminologia .....	21
2.2. Aspectos gerais da E/S .....	23
2.3. Análise conceitual da estabilização por solidificação .....	24
2.4. Classificação da estabilização por solidificação.....	27
2.5. Mecanismos da estabilização por solidificação.....	29
2.5.1. Grupo de aglomerantes inorgânicos usados na estabilização por solidificação .....	30
2.5.2. Grupo de aglomerantes orgânicos usados na estabilização por solidificação .....	36
2.6. Conclusão .....	39
<b>3. SITUAÇÃO GERAL E MODELOS DE AVALIAÇÃO DA E/S</b> .....	<b>41</b>
3.1. Situação geral da avaliação de materiais E/S .....	42
3.2. Modelos de Avaliação da E/S .....	42
3.2.1. Protocolo canadense – WTC.....	43
3.2.2. Protocolo francês – AFNOR.....	46
3.2.3. Modelo de avaliação dos EUA .....	49
3.2.4. Avaliação em outros países europeus .....	55
3.2.5. Normas usadas na Oceania e países asiáticos .....	56
3.2.6. Avaliação da E/S utilizada no Brasil .....	57
3.2.7. Conclusão .....	60
<b>4. ASPECTOS OPERACIONAIS E CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS E/S</b> .....	<b>61</b>
4.1. Aspectos operacionais .....	63
4.1.1. Idade das amostras .....	63
4.1.2. Tipo do molde.....	65
4.1.3. Tempo de desmoldagem .....	68
4.1.4. Temperatura e umidade relativa .....	69
4.2. Critérios relacionados à integridade/durabilidade .....	70
4.2.1. Resistência à compressão.....	70

4.2.2. Absorção de água.....	72
4.2.3. Umidificação/secagem.....	73
4.3. Critérios relacionados à imobilização dos contaminantes.....	74
4.3.1. Lixiviação com renovação do meio lixiviante: Método Dinâmico.....	75
4.3.2. Lixiviação sem renovação do meio lixiviante: Método Estático (lixiviação/extração).....	77
4.3.3. Solubilização.....	79
4.5. Conclusão.....	80
<b>5. ELABORAÇÃO DO PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO.....</b>	<b>82</b>
5.1. Pesquisa bibliográfica: aspectos básicos, modelos e critérios de avaliação.....	83
5.2. Concepção do protocolo de avaliação.....	84
5.2.1. Seção 1: Aspecto operacional.....	84
5.2.2. Seção 2: Critério de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.....	86
5.2.3. Seção 3: Classificação e rotas de destinação do material E/S.....	89
5.3. Validação dos ensaios e critérios de avaliação.....	89
5.4. Exemplo de aplicação do Protocolo de avaliação.....	93
5.4.1. Terminologia usada.....	93
5.4.2. Planejamento experimental.....	94
5.4.3. Eficiência de retenção e concentração sem diluição dos contaminantes.....	101
5.4.4. Análise estatística dos resultados.....	102
5.4.5. Conclusão.....	105
<b>6. PROPOSIÇÃO DO PROTOCOLO E VALIDAÇÃO DOS CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO.....</b>	<b>106</b>
6.1. Proposição do protocolo de avaliação.....	107
6.1.1. Seção 1: Aspecto operacional.....	109
6.1.2. Seção 2: Critério de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.....	111
6.1.3. Seção 3: Rotas de destinação do material E/S.....	118
6.1.4. Avaliação da retenção dos poluentes.....	121
6.2. Validação dos ensaios e dos critérios de avaliação.....	121
6.2.1. Resultado estatístico da pesquisa: Resposta do painel de especialista.....	122
6.2.2. Resposta do painel: Critérios de integridade/durabilidade.....	124
6.2.3. Resposta do painel: Critérios de imobilização dos contaminantes.....	126
6.3. Conclusão.....	127
<b>7. EXEMPLO DE APLICAÇÃO DO PROTOCOLO.....</b>	<b>128</b>
7.1. Avaliação dos materiais E/S: Composições A, B, C, D e RES.....	129
7.2. Análise Estatística: Análise de Variância e Correlação.....	140
7.2.1. Resistência à compressão.....	140
7.2.2. Absorção de água.....	142
7.2.3. Umidificação/secagem.....	145
7.2.4. Lixiviação.....	148
7.2.5. Solubilização.....	153
7.3 Estudo da Eficiência de retenção dos contaminantes na E/S.....	155
7.4. Conclusão.....	157
<b>8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>158</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>161</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>170</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>177</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>179</b>

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

TABELA 1 - Trabalhos acadêmicos produzidos no Brasil entre 1990 a 2006.....	16
TABELA 2 - Porcentagem de grupo de materiais usados na E/S .....	23
TABELA 3 - Cálculo da porcentagem da retenção de metais pesados em matriz de polietileno .....	38
TABELA 4 - Tipos de E/S e compatibilidade dos resíduos.....	40
TABELA 5 - Principais ensaios e limites de disposição do protocolo canadense .....	44
TABELA 6 - Ensaios e limites de aceitação propostos pela agência francesa.....	48
TABELA 7 - Ensaios de qualidade para produto E/S .....	54
TABELA 8 - Resumo dos aspectos operacionais de diversas agências .....	63
TABELA 9 - Volume do molde e tipo de sólido de protocolos e normas de avaliação.....	66
TABELA 10 - Influência da absorção de água na resistência à compressão .....	73
TABELA 11 - Formação e origem do painel de especialista.....	91
TABELA 12 - Modelo para distribuição de frequência: Ensaios x Importância.....	92
TABELA 13 - Características dos elementos metálicos - Marca QEEL.....	95
TABELA 14 - Composição do resíduo sintético.....	97
TABELA 15 - Massa e percentual das composições .....	97
TABELA 16 - Aspectos operacionais.....	110
TABELA 17 - Efeito da temperatura ambiente na lixiviação de chumbo ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) .....	111
TABELA 18 - Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis .....	113
TABELA 19 - Valores limites para avaliar a resistência à compressão de materiais agregados .....	114
TABELA 20 - Limites máximos permissíveis para lixiviação e solubilização de alguns contaminantes.....	117
TABELA 21 - Utilização do material E/S .....	119
TABELA 22 - Ensaios e percentual das respostas .....	122
TABELA 23 - Distribuição de frequência: Quantidade x Importância.....	123
TABELA 24 - Resultados médios para as composições A, B, C, D e RES .....	129
TABELA 25 - Avaliação do material A em função da rota de destinação I.....	131
TABELA 26 - Avaliação do material B em função da rota de destinação V.....	133
TABELA 27 - Avaliação do material C em função da rota de destinação III.....	135
TABELA 28 - Avaliação do material D em função da rota de destinação III.....	137
TABELA 29 - Dados para resistência à compressão de material particulado.....	139
TABELA 30 - ANOVA para a Resistência à Compressão .....	140
TABELA 31 - Teste de Tukey para resistência à compressão antes da imersão em água (MPa) .....	141
TABELA 32 - Teste de Tukey para a massa específica ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) .....	142
TABELA 33 - Análise de variância para a absorção de água .....	143
TABELA 34 - Teste de Tukey para absorção de água (%).....	143
TABELA 35 - Análise de variância para secagem/umidificação.....	145
TABELA 36 - Teste de Tukey para umidificação/secagem.....	146
TABELA 37 - Teste de Tukey para os valores médios da umidade (%) para as quatro composições.....	146
TABELA 38 - Análise de Variância para o ensaio de lixiviação - Cádmiu ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) .....	148
TABELA 39 - Análise de Variância para o ensaio de lixiviação - Chumbo ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).....	148
TABELA 40 - Análise de Variância para o ensaio de lixiviação - Cobre ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).....	148
TABELA 41 - Teste de Tukey para os valores médios dos contaminantes ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).....	149
TABELA 42 - Resistência à compressão e lixiviação de lamas galvânicas.....	152
TABELA 43 - Resistência à compressão e lixiviação de resíduo de indústria de peróxido.....	152
TABELA 44 - Análise de Variância para o ensaio de solubilização - Cádmiu ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).....	153
TABELA 45 - Análise de Variância para o ensaio de solubilização - Chumbo ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).....	153
TABELA 46 - Análise de Variância para o ensaio de solubilização - Cobre ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).....	154
TABELA 47 - Teste de Tukey para os valores médios dos contaminantes ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).....	154
TABELA 48 - Eficiência da retenção do Cádmiu para: A, B, C e D.....	155
TABELA 49 - Eficiência da retenção do Chumbo para: A, B, C e D.....	156
TABELA 50 - Eficiência da retenção do Cobre para as misturas A, B, C e D .....	156
TABELA 51 - Valor absoluto mínimo para o coeficiente de correlação $r$ de Pearson ser significativo.....	179
QUADRO 1 - Classificação da E/S segundo tipos de aglomerantes.....	29
QUADRO 2 - Trabalhos publicados no país e aplicação de ensaios.....	30
QUADRO 3 - Normas de resíduos aplicadas na E/S .....	58
QUADRO 4 - Aspectos e critérios de avaliação .....	62
QUADRO 5 - Características de diversos ensaios de lixiviação.....	79
QUADRO 6 - Aglomerantes usados para confecção das amostras.....	96



QUADRO 7 - ANOVA do experimento para comparar o efeito de quatro composições.....	103
---	-----

## LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Plano da tese .....	18
FIGURA 2 - Plano de tese com ênfase nos aspectos básicos da E/S .....	21
FIGURA 3 - Micro e macroencapsulamento de resíduos numa matriz polimérica.....	24
FIGURA 4 - Hidratação do cimento e o aprisionamento de contaminantes .....	26
FIGURA 5 - Estrutura da pasta de CPC com formação da <i>etringita</i> .....	32
FIGURA 6 - Imagem por dispersão de elétrons em amostras de CPC.....	33
FIGURA 7 - Estrutura do complexo argilomineral antes e depois da troca.....	34
FIGURA 8 - Plano de tese com ênfase à situação geral e modelos de avaliação da E/S .....	41
FIGURA 9 - Fluxograma de avaliação da E/S proposto pelo protocolo do Canadá .....	43
FIGURA 10 - Fluxograma para avaliar resíduo E/S na França.....	47
FIGURA 11 - Fluxograma de tomada de decisão para aplicação da E/S.....	50
FIGURA 12 - Testes propostos pelo protocolo dos EUA para avaliar materiais E/S .....	52
FIGURA 13 - Caracterização e classificação de resíduos sólidos no Brasil .....	59
FIGURA 14 - Plano de tese com ênfase aos critérios de avaliação de materiais E/S .....	61
FIGURA 15 - Plano de tese com ênfase na elaboração do protocolo de avaliação.....	82
FIGURA 16 - Fluxograma com as etapas realizadas .....	83
FIGURA 17 - Equipamento de resistência à compressão – Marca Shimadzu ® .....	88
FIGURA 18 - Espectrômetro de absorção atômica - Marca Varian®.....	88
FIGURA 19 - Agitador rotatório de frasco .....	89
FIGURA 20 - Seqüência metodológica para validação dos ensaios e critérios .....	90
FIGURA 21 - Corpos de provas E/S.....	94
FIGURA 22 - Seqüência de preparação dos corpos de prova .....	98
FIGURA 23 - Material E/S: partículas entre 10 e 20 mm .....	100
FIGURA 24 - Plano de tese com ênfase na proposição do protocolo e validação dos critérios de avaliação .....	106
FIGURA 25 - Fluxograma de avaliação de materiais E/S .....	108
FIGURA 26 - Plano de tese com ênfase no exemplo de aplicação do protocolo.....	128
FIGURA 27 - Aplicação do protocolo de avaliação para o material A.....	130
FIGURA 28 - Aplicação do protocolo de avaliação para o material B.....	132
FIGURA 29 - Aplicação do protocolo de avaliação para o material C.....	134
FIGURA 30 - Aplicação do protocolo de Avaliação para o material D.....	136
FIGURA 31 - Aplicação do protocolo para avaliar materiais particulados (RES).....	138
FIGURA 32 - Plano de tese com ênfase nas conclusões e recomendações.....	158
GRÁFICO 1 - Classificação segundo local da realização do processo .....	28
GRÁFICO 2 - Relação de agências e tempo de desmoldagem .....	68
GRÁFICO 3 - Relação de agências e temperatura do ambiente de cura.....	69
GRÁFICO 4 - Ensaios de lixiviação dinâmicos: NEN x ANS x AFNOR .....	75
GRÁFICO 5 - Lixiviação/extração: TCLP x ABNT x AFNOR .....	77
GRÁFICO 6 - Diagrama de dispersão de <i>n</i> observações para as variáveis em estudo.....	104
GRÁFICO 7 - Diagrama de dispersão para a massa específica x resistência à compressão .....	141
GRÁFICO 8 - Diagrama de dispersão para resistência à compressão x absorção de água .....	144
GRÁFICO 9 - Diagrama de dispersão para os dados de umidificação/secagem e umidade .....	147
GRÁFICO 10 - Diagrama de dispersão: resistência à compressão x lixiviação.....	150

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AA</b>	Absorção de Água
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>AENOR</b>	Asociación Española de Normalización y Certificación
<b>Aglom</b>	Aglomerante
<b>AFNOR</b>	Agence Française de Normalization
<b>ANOVA</b>	Análise de variância
<b>ANS</b>	American Nuclear Society
<b>AS</b>	Australian Standard.
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>CAM</b>	Complexo Argilo Mineral
<b>CAPES</b>	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
<b>CEN</b>	European Committee for Standardization
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
<b>CERCLA</b>	Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act.
<b>CFR</b>	Code Federal Register
<b>CNEN</b>	Comissão Nacional de Energia Nuclear
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional de Meio Ambiente
<b>CPC</b>	Cimento Portland Comum
<b>CSH</b>	Silicato de cálcio hidratado
<b>C<sub>3</sub>S</b>	Alita
<b>CTC</b>	Centro Tecnológico
<b>DIN</b>	Deutsches Institut Für Normung
<b>d.m.s</b>	Diferença mínima significativa
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>EC</b>	Environment Canadá
<b>ENS</b>	Engenharia Sanitária e Ambiental
<b>EPTOX</b>	Extraction Toxicity Procedure
<b>E/S</b>	Estabilização por Solidificação
<b>EUA</b>	Estados Unidos da América
<b>G.L</b>	Graus de Liberdade
<b>IAWG</b>	International Ash Working Group
<b>IAEA</b>	International Atomic Energy Agency
<b>IES</b>	Instituição de Ensino Superior
<b>IRSA</b>	Istituto di Ricerrca Sulle e Acqua
<b>ISSO</b>	International Standardization Organization
<b>IUPAC</b>	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry
<b>JLT</b>	Japanese Standard Batch Leaching Test for Granular Waste
<b>JORF</b>	Journal Officiel de la République Française
<b>KSLT</b>	Korea Standard Leaching Test
<b>LARESO</b>	Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos
<b>LQA</b>	Limite de Qualidade da Água
<b>MEP</b>	Procedimentos de Extração Múltipla
<b>MS</b>	Ministério da Saúde
<b>NBR</b>	Norma Brasileira
<b>NEN</b>	Netherlands normalization
<b>OSHA</b>	Occupational Safety and Health Act
<b>PPGEA</b>	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
<b>QEEL</b>	Química Especializada Erich Ltda
<b>QM</b>	Quadrado Médio
<b>RCRA</b>	Resource Conservation and Recovery Act
<b>RC</b>	Resistência à Compressão
<b>RES</b>	Resíduo Sólido Estabilizado e Solidificado
<b>RSS</b>	Resíduo Sólido Sintético
<b>SARA</b>	Superfund Amendments and Reauthorization Act
<b>SITE</b>	Superfund Innovative Technology Evaluative
<b>SQ</b>	Soma do Quadrado
<b>SISNAMA</b>	Sistema Nacional de Meio Ambiente
<b>STATSOFT</b>	Statistica Software
<b>TCLP</b>	Toxicity Characteristics Leaching Procedure

<b>UDESC</b>	Universidade do Estado de Santa Catarina
<b>UEM</b>	Universidade Estadual de Maringá
<b>UENF</b>	Universidade Estadual do Norte Fluminense
<b>UFES</b>	Universidade Federal do Espírito Santo
<b>UFMG</b>	Universidade Federal de Minas Gerais
<b>UFSCar</b>	Universidade Federal de São Carlos
<b>UFRGS</b>	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
<b>UFRJ</b>	Universidade Federal do Rio de Janeiro
<b>UFSC</b>	Universidade Federal de Santa Catarina
<b>UNESP</b>	Universidade Estadual Paulista
<b>U.S EPA</b>	United States Environmental Protection Agency
<b>USP</b>	Universidade de São Paulo
<b>WTC</b>	Wastewater Technology Center

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>%</b>	Porcentagem
<b>%E</b>	Eficiência de retenção
<b>D</b>	Diâmetro
<b>Al<sup>3+</sup></b>	Alumínio
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	Bário
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	Cálcio
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	Cádmio
<b>Cm<sup>2</sup></b>	Centímetro quadrado
<b>Cm<sup>3</sup></b>	Centímetro cúbico
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	Cromo
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	Cobre
<b>Eq.kg<sup>-1</sup></b>	Equivalente grama por quilograma
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	Ferro
<b>G</b>	Gramma
<b>H</b>	Altura
<b>Há</b>	Hipótese alternativa
<b>Hg<sup>2+</sup></b>	Mercurio
<b>H<sub>0</sub></b>	Hipótese da nulidade
<b>kPa</b>	Quilo pascal
<b>kN</b>	Quilo Newton
<b>L</b>	Litro
<b>L/S</b>	Relação: líquido/sólido
<b>Mg</b>	Miligramma
<b>mg.kg<sup>-1</sup></b>	Miligramma por quilograma
<b>MPa</b>	MegaPascal
<b>µm</b>	Micro milímetros
<b>Môhm.cm</b>	Resistividade
<b>m.s<sup>-1</sup></b>	Metro por segundo
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	Níquel
<b>OH<sup>-</sup></b>	Hidroxila
<b>P</b>	Valor de <i>P</i> (probabilidade: menor nível de significância)
<b>p/p</b>	Relação: Peso/peso
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	Chumbo
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>R</b>	Coefficiente de correlação de <i>Pearson</i>
<b>v/v</b>	Relação: Volume/volume
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	Zinco

BRITO, André Luiz Fiquene de. **Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos**. 2007. 179 f. Tese (Doutorado - Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Orientador: Dr. Sebastião Roberto Soares.

## RESUMO

A Estabilização por Solidificação é uma forma de realizar o tratamento de resíduos e para tanto necessita do conhecimento das respostas ambientais e estruturais em função da destinação preconizada. Tais respostas são obtidas basicamente pelo estudo das propriedades mecânicas e químicas do resíduo e pela simulação e modelagem visando uma extrapolação dos dados para o longo prazo. O objetivo principal deste estudo é apresentar uma proposta de protocolos para avaliar o material resultante da estabilização por solidificação. Os objetivos específicos são (i) definir aspectos operacionais e um conjunto de critérios para avaliar a integridade/durabilidade e a imobilização de constituintes perigosos e (ii) apresentar mecanismos de classificação do material estabilizados por solidificação propondo rotas para sua destinação. O protocolo de avaliação é importante para avaliar de forma conjunta materiais estabilizados por solidificação em termos de integridade, durabilidade e imobilização de contaminantes e contribuir como uma ferramenta no gerenciamento e tratamento de resíduos perigosos. Para alcançar os objetivos, quatro etapas foram realizadas. Na primeira foi realizado o estudo sobre a estabilização por solidificação, enfatizando a análise de documentos normativos, tais como modelos de avaliação existentes, ensaios e critérios de avaliação. Na segunda, foi proposto protocolo, contendo um conjunto de ensaios e critérios de avaliação que se caracterizam por avaliar a integridade/durabilidade e a imobilização dos contaminantes que, baseado no desempenho dos materiais, recomenda a sua destinação para cinco rotas diferentes. Na terceira, foi realizada a validação dos ensaios referentes aos critérios de avaliação por meio de um painel de especialista. O painel teve o objetivo de verificar a adequação dos ensaios e critérios propostos no protocolo de avaliação. O resultado da validação mostrou que em relação aos critérios de integridade/durabilidade 88,89% das respostas foram em função da resistência à compressão, 62,96% para ciclos de umidificação/secagem e 51,83% para a absorção de água. Para os critérios de imobilização dos contaminantes 70,37% das respostas referiram-se ao ensaio de lixiviação. Na quarta etapa, foi realizada uma aplicação do protocolo utilizando quatro diferentes composições: (A), (B), (C) e (D) com elementos de referência (Cádmio, Chumbo e Cobre) e aglomerantes (cimento Portland comum, hidróxido de cálcio e bentonita sódica). O protocolo se apresenta como uma ferramenta adequada para avaliar a estabilização por solidificação por permitir que os critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes sejam limitantes na avaliação, apresentar parâmetros de avaliação em função da massa do contaminante por massa total do resíduo a partir dos limites máximos permissíveis para a potabilidade da água e para o ensaio de lixiviação, indicar rotas diferenciadas de destinação do material estabilizado por solidificação e avaliar a retenção dos contaminantes em função das massas dos contaminantes e aglomerantes além das concentrações do material bruto e tratado.

**Palavras-chaves:** Estabilização, Solidificação, Resíduos Sólidos, Protocolo de Avaliação, Meio Ambiente, Tomada de Decisão.

BRITO, André Luiz Fiquene de. **A Protocol for the evaluation of materials resulting from the stabilization of waste by solidification process**. 2007. 179 f. Thesis (Doctorate – Environmental Engineering) – Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Tutor: Dr. Sebastião Roberto Soares.

## **ABSTRACT**

Stabilization by solidification is a strategy to treat solid waste and therefore requires scientific knowledge on environmental and structural responses, according to its application. Such answers are basically obtained through the survey of solid waste mechanical and chemical properties and via simulation and modeling, aiming data extrapolation for a long-term period. The main target goal objective of this work is to establish a protocol for the evaluation of the material resulting from stabilization/ solidification processes. The specific objectives are (i) to define operational aspects and a group of criteria to evaluate the integrity/durability and the immobilization of hazardous constituents and (ii) to present classification mechanisms for materials stabilized via solidification, proposing means for their final destination. The evaluation protocol is essential to evaluate the immobilization of contaminants in a more broad way and to serve as a tool for the management and treatment of hazardous waste. In order to achieve the proposed objectives, a four-stage procedure was conducted. On the first step, a survey on the stabilization/solidification process was carried out, emphasizing the analysis of normative documents, such as existing evaluation models, tests and evaluation criteria. On the second, a protocol containing a group of tests and evaluation criteria, characterized by the evaluation of integrity/durability and the immobilization of contaminants, recommends the final destination of these hazardous substances according to five different routs, based on the performance of materials. On the third stage, validation of tests was conducted by means of a specialist panel, according to evaluation criteria. The panel aimed to verify if the proposed tests and criteria were proper for the evaluation protocol. The result of validation showed that, in relation to integrity/durability criteria, 88.89% of the replies obtained pointed out the unconfined compressive strenght, 62.96% the wet/dry cycles and 51.83% the water absorption. Concerning the contaminants immobilization criteria, 70.37% of the replies referred to lixiviation tests. On the forth step, the application of the protocol was accomplished, by the use of four compositions: (A), (B), (C) e (D) of reference elements (cadmium, lead, copper) and agglomerates (Portland cement, calcium hydroxide and sodium bentonita). The protocol proves to be a proper tool for the evaluation of stabilization via solidification due to the following aspects: it allows the integrity/durability criteria and the immobilization of contaminants to be limiting factors on the evaluation; it has evaluation parameters in function of the mass of contaminant by total residue mass, starting from maximum permissible limits (thresholds) for water drinkability and for the lixiviation test; it indicates different routs for final destination of the stabilized material via solidification; and it assesses the reduction of contaminants in function of the contaminants and agglomerates mass, besides the concentrations of raw and treated material.

**Keywords:** Stabilization, Solidification, Solid residues, Evaluation protocol, Environment, Taking of Decision.

# CAPÍTULO 1

---

## 1. INTRODUÇÃO

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

O objetivo maior da E/S é a redução da mobilidade dos contaminantes basicamente por duas vias:

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

Para os propósitos deste trabalho, a E/S busca limitar a lixiviação e a solubilidade diminuindo a superfície de exposição dos contaminantes, em caso de contato com um fluido lixiviante. Na lixiviação ocorre o contato entre uma matriz sólida e um solvente, dando lugar a uma transferência de matéria.

A utilização da E/S como tratamento de resíduo para posterior estocagem ou emprego como material necessita do conhecimento das respostas ambientais e estruturais do sólido resultante em função da utilização preconizada. Tais respostas são obtidas basicamente pelo estudo de suas propriedades em termos de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes a curto e médio prazo e a pela simulação e modelagem visando uma extrapolação para o longo prazo.

### 1.1 Importância do trabalho

O trabalho procura atender aos critérios que caracterizam uma tese: *contribuição científica, ineditismo e não trivialidade*.

Quanto à *contribuição científica*, a importância de caracterizar materiais E/S deve-se à necessidade de uniformizar a avaliação do material resultante. Vários autores realizaram

recentemente estudo sobre a E/S seguindo modelos distintos de avaliação (HEREK et al. 2005; LUZ et al. 2006; SILVEIRA et al. 2003; UBBRÌACO e CALABRESE, 1998 e YANG e CHEN, 1996).

O estudo realizado por HEREK et al. (2005) visou incorporar lodo de indústria têxtil na fabricação de material cerâmico. O procedimento de avaliação considerou a preparação dos materiais em forno específico sob temperatura de até 800°C, para em seguida efetuar análise de microscopia eletrônica de varredura, além de ensaios de absorção de água e lixiviação. Por sua vez LUZ et al. (2006) realizaram a E/S utilizando cinzas de combustão de carvão mineral (cinza pesada) para uso em argamassa como revestimento de paredes de alvenaria. O material resultante foi avaliado pelo tempo de pega, resistência à compressão e ensaios micromorfológicos como microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e análises térmicas. O estudo realizado por SILVEIRA et al. (2003), abordou o tratamento de resíduos da indústria de alumínio com de cimento. A avaliação do tratamento foi determinada em função do tempo de cura dos corpos-de-prova e em função dos ensaios de resistência à compressão e lixiviação, visando utilizar os materiais no setor da construção civil. O trabalho de UBBRÌACO e CALABRESE (1998) avaliou o desempenho de matrizes E/S com cinzas de resíduos sólidos municipais destacando, além do ensaio de resistência à compressão, a difração de raios X e análises térmicas. YANG e CHEN (1996) avaliaram as propriedades físico-químicas do material monolítico obtido a partir do tratamento de cinzas de incinerador municipal, em que foi dado destaque à resistência à compressão e à capacidade de neutralização ácida do material final.

Portanto, por não existir protocolo de avaliação no Brasil, os materiais E/S são avaliados de forma diferenciadas no tocante aos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.

Quanto ao *ineditismo* justifica-se a realização deste trabalho devido à constatação de que não há pesquisas no país voltadas à propositura de ensaios e critérios de avaliação da E/S.

LANGE et al. (1998) afirmam que três linhas prioritárias de pesquisas necessitariam de mais pesquisas no Brasil na área de E/S. Estas pesquisas estariam voltadas para a ciência básica, aplicada e legislação destacando: estudo da relação entre resíduos e agentes solidificantes,

caracterização do desempenho do produto final estabilizado por solidificação e o estabelecimento de especificações para caracterização de resíduos solidificados.

Por meio de informações obtidas em bancos de dados e referências bibliográficas, constatou-se que no país são realizadas pesquisas basicamente sobre a aplicação do processo de E/S para o tratamento de resíduos industriais e rejeitos radioativos (TELLO, 1989; MARAGNO et al. 1996; LANGE, 2001; AMARAL, 2001; SILVA, 2001; PINTO et al. 2002; OLIVEIRA, et al., 2003; CAUDURO, 2003; PRADO et al., 2004; PIETROBON et al. 2004). A TAB. 1 apresenta o número de dissertações e teses produzidas no Brasil entre 1990 a 2006 voltadas ao tratamento de resíduos usando a E/S.

TABELA 1 - Trabalhos acadêmicos produzidos no Brasil entre 1990 a 2006

<b>Instituição</b>	<b>Biblioteca Depositária</b>	<b>Quantidade</b>
USP/UFSCar/UNESP	Escola Politécnica da USP, Engenharia Metalúrgica e Materiais, Biblioteca da Escola de Eng. De São Carlos, FSP/USP, IGCE/UNESP	14
UFSC/UDESC	Biblioteca Central da UFSC, Biblioteca Setorial do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UDESC.	7
UFRGS	Escola de Engenharia	3
UFES	Biblioteca Central da UFES	2
UENF/UFRJ	Biblioteca Central da UFRJ e da UENF	2
UEM	Biblioteca Central da UEM	2
UFMG	Biblioteca Central da UFMG	2

Nota:

USP: Universidade de São Paulo; UFSCar: Universidade Federal de São Carlos; UNESP: Universidade Estadual Paulista; UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina; UDESC: Universidade do Estado de Santa Catarina; UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; UFES: Universidade Federal do Espírito Santos; UENF: Universidade Estadual do Norte Fluminense; UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro; UEM: Universidade Estadual de Maringá; UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais.

Pesquisa realizada junto ao Banco de Teses da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), no período compreendido entre 1990 a 2006 (CAPES, 2006) mostrou que as dissertações e teses elaboradas em vários estados e Instituições de Ensino Superior (IES) no Brasil abordaram os seguintes temas: tratamento de lodo de indústria têxtil e curtume, tratamento de resíduos metalúrgicos e areia de fundição, tratamento de resíduos da indústria de galvanoplastia, comparações entre ensaios de lixiviação e aplicação da E/S



utilizando aglomerantes a base de resinas epoxy, polietileno, cimento Portland comum, pozolanas, argilas organofílicas, butadieno e processos térmicos por meio da vitrificação.

Neste contexto, por não existir no Brasil procedimento específico para avaliar a E/S em conformidade com os preceitos legais vigentes, o presente trabalho procura acrescentar em relação ao que já existe: (i) apresentar uma ordenação lógica e seqüencial dos ensaios relacionados aos critérios de avaliação, (ii) avaliar o material estabilizado por solidificação de forma conjunta em termos de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, (iii) destinar o material E/S em diferenciadas rotas em função do desempenho dos critérios de avaliação, (iv) apresentar parâmetros de avaliação em função da massa do contaminante (mg) por massa total do resíduo (kg) a partir dos limites máximos permissíveis para a potabilidade da água e para o ensaio de lixiviação e (v) avaliar amostras E/S quando for possível a obtenção de corpos-de-prova com dimensões conhecidas e na forma de partículas entre 10 a 20 mm.

Quanto à *não trivialidade*, o trabalho elaborou um protocolo de avaliação contendo um conjunto de ensaios e limites para avaliar genericamente a E/S para diferentes matrizes e resíduos. Vale ressaltar, que além da avaliação da integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, determinou-se a eficiência da retenção dos contaminantes em função das massas e das concentrações dos contaminantes e aglomerantes utilizados para realizar a E/S.

## **1.2. Justificativa e estruturação da tese**

Os capítulos da tese estão estruturados de acordo com a FIG. 1. Eles estão organizados visando responder três questionamentos para justificar a realização deste trabalho: (i) Qual a finalidade dos critérios de avaliação? (ii) Qual o objetivo do protocolo de avaliação e (iii) como fazer o protocolo de avaliação?

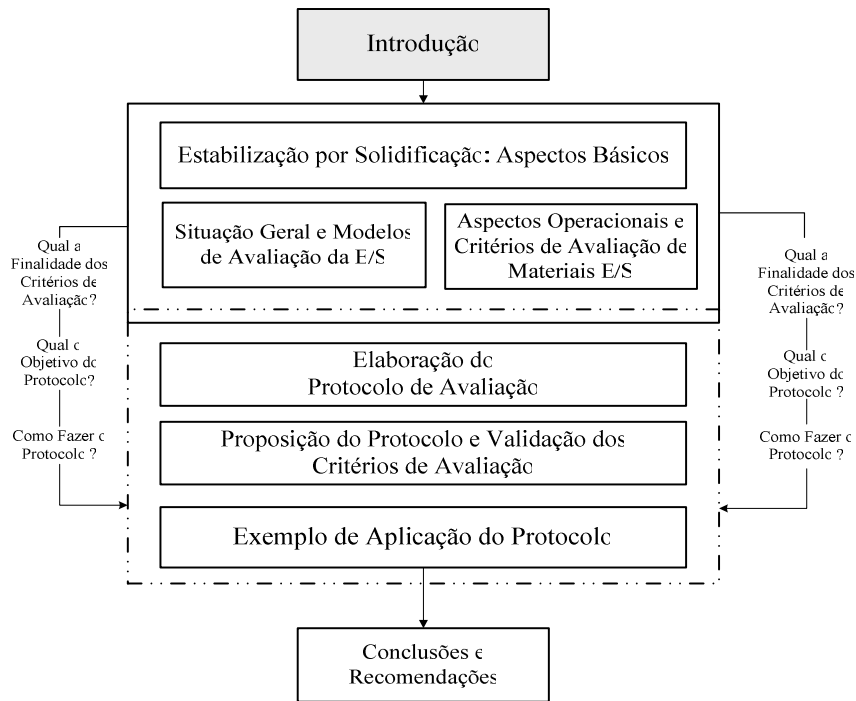


FIGURA 1 - Plano da tese

Neste contexto apresentado na FIG. 1, podem-se fazer as seguintes considerações:

- 1) Qual a finalidade dos critérios de avaliação de materiais E/S?

LANGE et al. (1998) e SOARES et al. (2001) detectaram que haveria a necessidade de pesquisas sobre especificações para caracterização do produto final resultante da E/S e definir no Brasil padrões de eficiência para o processo. A finalidade de propor um protocolo de avaliação se deve à necessidade de definir um conjunto de ensaios e critérios, além de padronizar a preparação e manuseio das amostras. O protocolo define o modo de avaliar materiais E/S além de indicar as formas de destinação ambientalmente segura para o produto final (BRITO e SOARES, 2004).

Segundo CONNER (1990) e BARTH et al. (1989) a avaliação de materiais E/S é definida basicamente por duas categorias de ensaios que são: a integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. Nesta mesma linha de raciocínio HILLS e POLAND (1997) dizem que estas categorias de ensaios se apresentam como um indicativo da solidificação e estabilização de materiais.

- 2) Qual o objetivo do protocolo para avaliar materiais E/S?

Os objetivos do protocolo estão relacionados a três aspectos: tipos de resíduos, tipos de aglomerantes e avaliação da E/S. Para o tipo de resíduo, o protocolo tem o objetivo de avaliar o tratamento de resíduos perigosos classificados pela Norma Brasileira (NBR) 10.004, com exceção de rejeitos radioativos, que são de competência da Agência Internacional de Energia Atômica/International Atomic Energy Agency (AIEA/IAEA) que apresentam legislação específica e da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) (IEAE, 1994; ABNT NBR 10.004, 2004<sub>a</sub>; CNEN, 2006). Quanto aos tipos de aglomerantes o protocolo poderá ser aplicado para avaliar materiais de origem orgânica e inorgânica. Finalmente, o protocolo objetiva estudar os mecanismos da avaliação do processo e não os fenômenos que regem a E/S. Portanto, o protocolo objetiva avaliar conjuntamente materiais estabilizados por solidificação em termos de integridade, durabilidade e imobilização de contaminantes, além de indicar rotas de destinação.

- 3) Como fazer o protocolo de avaliação? Quais os procedimentos necessários para realizar a avaliação de materiais estabilizados por solidificação.

Para responder estes questionamentos, no Capítulo 2 foi realizado o estudo da *estabilização por solidificação: aspectos básicos* em que foram enfatizados conceitos, formas de aplicação do processo e a forma de determinar a eficiência da retenção dos poluentes na E/S, visando subsidiar a elaboração do protocolo de avaliação.

No Capítulo 3: *modelos de avaliação da estabilização por solidificação* permitiram mostrar os modelos de avaliação com o estudo de diversas normas e protocolos de outros países. Uma ênfase particular é dada aos elementos teóricos e científicos sobre os protocolos utilizados no Canadá, França e o conjunto de testes adotados nos Estados Unidos, além de normas de vários países como: Espanha, China, Japão, Itália e Coreia do Sul. Com relação aos *critérios de avaliação de materiais E/S*, o capítulo 4 permite descrever e analisar os principais procedimentos referenciados na bibliografia. Os embasamentos propostos nos capítulos iniciais permitiram:

- Definir, no Capítulo 5, os procedimentos para elaboração do protocolo de avaliação;
- Realizar, no Capítulo 6, a *proposição do protocolo e validação dos ensaios e critérios de avaliação* em que são propostos ensaios, critérios e rotas de destinação do material E/S, além da validação dos mesmos;
- Mostrar, no Capítulo 7, a forma de como fazer a avaliação de materiais perigosos utilizando o protocolo, que por meio de um *exemplo de aplicação do protocolo* avaliou-se a E/S em

matrizes contendo contaminantes e aglomerantes. E finalmente, no Capítulo 8, apresentar as conclusões e recomendações.

### 1.3. Premissas e hipóteses

#### *Premissas*

- A diluição de um resíduo em um aglomerante (ou outro material) não o estabiliza;
- A estabilização e a solidificação são conceitos distintos, entretanto, a solidificação pode atuar como um processo de estabilização;
- Os resíduos industriais classificados como perigosos, Classe I podem ser E/S com a finalidade de reduzir o potencial de toxicidade destes resíduos;
- No ensaio de lixiviação em que há trituração da amostra (partículas menores que 9,5 mm) a concentração dos contaminantes no lixiviado será maior do que aquela em que não há trituração da amostra.

#### *Hipóteses*

- Hipótese Básica: É possível estabelecer um conjunto restrito de procedimentos e ensaios relacionados a critérios de avaliação, com a capacidade de avaliar o processo de estabilização por solidificação de resíduos;
- Hipótese Secundária: A massa dos contaminantes e aglomerantes e a concentração do lixiviado no material tratado (após a estabilização por solidificação) e bruto (antes da estabilização por solidificação) influenciam na eficiência de retenção dos contaminantes.

### 1.4. Objetivos

#### *Objetivo geral*

Propor, desenvolver e validar um protocolo contendo um conjunto de ensaios relacionados a critérios que permitam avaliar a estabilização por solidificação de resíduos.

#### *Objetivos específicos*

- Definir um conjunto de critérios que avaliem a integridade/durabilidade e a imobilização dos contaminantes em materiais estabilizados por solidificação,
- Estabelecer limites máximos permissíveis para as rotas de destinação do material estabilizado por solidificação em termos de utilização, armazenamento e disposição;
- Determinar a eficiência de retenção dos contaminantes considerando as massas e as concentrações dos contaminantes e aglomerantes utilizados na estabilização por solidificação.

# CAPÍTULO 2

---

## 2. ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO: ASPECTOS BÁSICOS

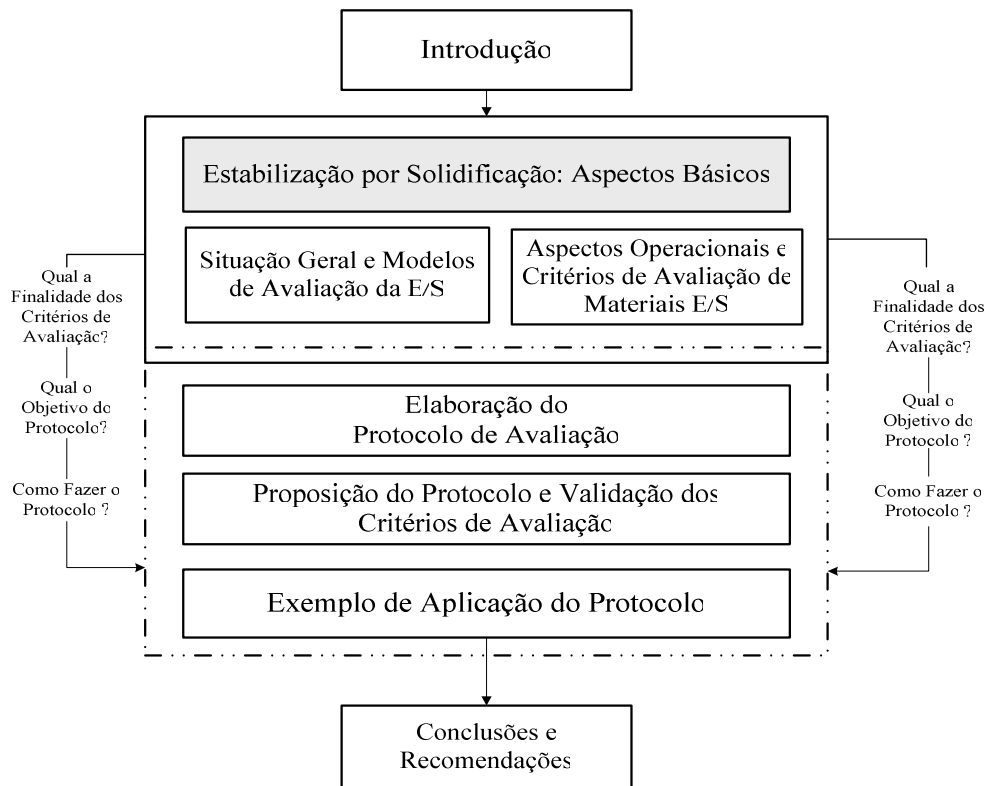


FIGURA 2 - Plano de tese com ênfase nos aspectos básicos da E/S

Neste capítulo estão apresentados conceitos relacionados a E/S e aos aspectos gerais como: tipos de processos, tipos de aplicação e eficiência de retenção dos contaminantes. Os resíduos sólidos perigosos recebem tratamento por meio da E/S por requererem cuidados especiais quanto à coleta, ao acondicionamento, ao transporte e ao destino final devido a sua substancial periculosidade à saúde humana e aos organismos vivos. A FIG. 2 mostra o plano de tese com ênfase nos aspectos básicos da E/S.

### 2.1. Terminologia

Dentre os diversos termos usados neste trabalho merecem destaque os termos apresentados a seguir:

**Adsorção:** É um fenômeno que pode ser definido como um aumento na concentração de um determinado componente na superfície ou na interface entre duas fases. O material que está sendo concentrado ou adsorvido denominado adsorbato e a fase que o adsorve é denominada adsorvente. (NEDER, 1998).

**Agglomerante:** Material ligante, geralmente pulverulento que promove a união de materiais (DORTA, 2004). Neste trabalho o aglomerante será o insumo utilizado na mistura com o contaminante para obtenção do produto final E/S.

**Contaminação:** Introdução no meio ambiente de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou outros elementos, em concentrações que possam afetar a saúde humana (CARVALHO, 1981). Neste trabalho o termo contaminante refere-se aos metais pesados classificados segundo a União Internacional Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1987) e contaminantes orgânicos segundo a Portaria n. 518 do Ministério da Saúde (MS, 2004).

**Lixiviabilidade:** É a capacidade de transferência dos contaminantes do resíduo E/S para uma determinada solução lixiviante que pode ser a água ou ácido (CONNER, 1990).

**Lixiviação:** Processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator (NBR ABNT 10.005, 2004<sub>b</sub>). Neste trabalho a lixiviação é a operação que visa separar substâncias contidas nos resíduos, por meio de lavagem em meio ácido.

**Matriz:** Neste trabalho o termo matriz refere-se ao aglomerante propriamente dito. P. ex. cimento ou hidróxido de cálcio;

**Molde:** Embalagem confeccionada com material de composição variada (madeira, metal ou polímero) utilizada para realizar a moldagem dos agentes solidificantes (DORTA, 2004).

**Precipitação:** É a transformação química de poluentes em suas formas insolúveis, do qual resulta uma forma mais estável dos componentes dentro do resíduo. Precipitados como hidróxidos, sulfetos, silicatos, carbonatos e fosfatos ficam contidos dentro da massa estabilizada como parte da estrutura do material (CONNER, 1990).

**Resíduos sólidos:** Resíduos no estado sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água (ABNT NBR 10.004, 2004<sub>a</sub>).

**Resíduos perigosos:** Segundo o RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) são aqueles que apresentam características de ser inflamável, corrosiva, tóxica, reativa e de fácil ignição que causa efeito negativo ao meio ambiente e/ou à saúde humana (RCRA, 1995).

**Resíduos não perigoso: Classe II A (não-inerte):** Aqueles que não se enquadram nas classificações perigosos ou de resíduos inertes. Os resíduos não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (ABNT NBR 10.004, 2004<sub>a</sub>).

**Resíduo não perigoso: Classe II B (inerte):** Qualquer resíduo que, quando amostrado de uma forma representativa, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, não tiver nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água (ABNT NBR 10.004, 2004<sub>a</sub>).

**Solubilização:** Neste trabalho, a solubilização será a operação que tem o objetivo de separar substâncias contidas nos resíduos industriais, por meio de lavagem em meio aquoso. Na E/S a solubilização dos contaminantes ocorrerá por meio de sua transferência para o meio líquido (ABNT NBR 10.006, 2004<sub>c</sub>).

**Toxicidade:** Propriedade potencial que o agente tóxico possui de provocar, em maior ou menor grau, um efeito adverso em consequência de sua interação com o organismo (ABNT NBR 10.004, 2004<sub>a</sub>).

## 2.2. Aspectos gerais da E/S

A E/S é empregada como uma opção de pré-tratamento ou tratamento propriamente dito de resíduos sólidos perigosos que não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente em que foram gerados (STEGEMANN e BUENFELD, 2003) e na sua condição original. Dentre os agentes aglomerantes destacam-se o cimento Portland comum, hidróxido de cálcio, asfalto, argilas, polietileno, asfalto e outros polímeros orgânicos.

Nos EUA foi realizada uma pesquisa com o objetivo de fazer avaliação em escala real dos processos viáveis e inovadores para o tratamento de resíduos sólidos industriais perigosos. Ela foi executada pela United States Environmental Protection Agency (U.S EPA) e pelo *Superfund Innovative Technology Evaluation* (SITE). Do total de 59 projetos investigados, 94% utilizaram misturas inorgânicas (cimento, cinza, calcário e silicatos solúveis), 3% utilizaram misturas orgânicas (asfalto, argilas organofílicas e polietileno) e 3% combinação de materiais orgânicos e inorgânicos (U.S EPA, 2000). Os grupos de materiais orgânicos, geralmente são usados para solidificar resíduos radioativos ou compostos orgânicos perigosos específicos.

A TAB. 2 mostra os percentuais referentes ao grupo de materiais usados na E/S, segundo o banco de dados do ScienceDirect em setembro de 2005 e 2006, utilizando as palavras chaves *stabilization* e *solidification* (ScienceDirect, 2006).

TABELA 2 - Porcentagem de grupo de materiais usados na E/S

Grupo de Materiais Usados Na E/S	Setembro de 2005 (%)	Setembro de 2006 (%)
Baseado em Cimento	71,53	87,65
Hidróxido de Cálcio (cal)	13,19	13,58
Material pozolânico	5,49	6,20
Termoplástico	0,56	4,90
Bentonita	2,10	4,90
Materiais Vítreos	2,24	2,50
Asfalto	-	1,20
Carvão Ativado	-	1,20
Encapsulamento (macro/micro encapsulamento)	4,89	7,00

Os dados da TAB. 2 comprovam a pesquisa da U.S EPA (2000), em que o percentual de materiais inorgânicos (cimento, cal e pozolanas) têm se destacado no tratamento de resíduos quando se utiliza a E/S. Os dados da ScienceDirect estão publicados nos seguintes periódicos *Journal of Hazardous Materials*, *Wastes Management*, *The Science of Total Environmental*, *Cement and Concrete Research e Crit. Environ. Sci. Technol.*

### 2.3. Análise conceitual da estabilização por solidificação

Segundo a U.S EPA (2000) e SPENCE & SHI (2005) o processo de E/S é empregado há aproximadamente 50 anos como uma alternativa de tratamento para resíduos industriais. Neste período alguns termos foram criados ou adaptados ao processo.

A **fixação química** é um processo que transforma constituintes perigosos para uma forma não perigosa, visando fixar o contaminante e evitar a sua solubilidade (WILES, 1987).

O **encapsulamento** é o processo que envolve completamente uma partícula ou resíduo perigoso por um revestimento ou invólucro com a utilização de uma nova substância tal como aditivos ou aglomerantes (WILES, 1987; MALONE et al. 1980). No **microencapsulamento** os contaminantes presentes no resíduo perigoso são aprisionados (retidos) numa matriz com partículas menor ou igual a 2 mm ou ainda em nível microscópico. No **macroencapsulamento** os contaminantes são encapsulados na sua globalidade em grandes blocos ou *container* de resíduos. A FIG. 3 apresenta o exemplo de micro e macroencapsulamento de resíduos perigosos num invólucro à base de polímeros.

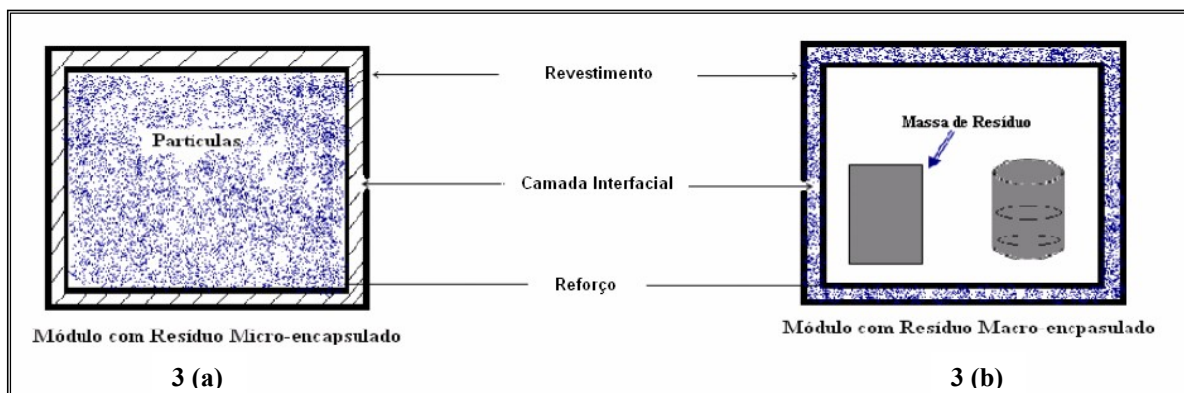


FIGURA 3 - Micro e macroencapsulamento de resíduos numa matriz polimérica  
 FONTE: WILES, 1987.



Na FIG. 3 (a) está apresentada exemplo de uma matriz a base de resina polimérica. O resíduo perigoso (representada pela área sombreada) é microencapsulado no interior do invólucro da resina polimérica em nível microscópico. O microencapsulamento dos contaminantes ocorre devido à formação de partículas microscópicas entre os contaminantes e a resina polimérica, em que as mesmas ficam retidas no interior da matriz (WILES, 1987).

Na FIG. 3(b) é exemplificado o macroencapsulamento de resíduos sólidos industriais perigosos num invólucro à base de resina polimérica. O contaminante está colocado no interior do recipiente que apresenta um revestimento à base de fibra de vidro, que impede a migração dos contaminantes para o meio externo. Os contaminantes presentes no resíduo estão retidos numa estrutura maior que apresentam um revestimento a base de fibra de vidro que evita a liberação para o meio externo. Com o macroencapsulamento os resíduos são encapsulados e revestidos superficialmente com materiais, por exemplo, a base de poliuretano, resinas de fibra de vidro ou misturas de resinas com fibras de vidros.

A **estabilização** refere-se à conversão do resíduo perigoso em uma forma quimicamente mais estável. Nesta conversão é dado condições para diminuir a solubilidade, mobilidade e periculosidade do componente perigoso (MEANS et al. 1995; CONNER e HOEFFNN, 1998; ADASKA et al. 1998; LIU, 1999; SPENCE e SHI, 2005). Segundo SPENCE e SHI (2005) a natureza e a característica física dos resíduos não precisam ser necessariamente modificadas pela estabilização.

Na **inertização** o resíduo continua contendo contaminantes em um estado insolúvel e não lixiviável (WILLES, 1989). Neste trabalho, o material estabilizado será considerado inertizado.

A **solidificação** é uma técnica para encapsular o resíduo formando um material sólido, que não necessariamente envolve interação química entre contaminantes e aglomerantes. O produto da solidificação pode ser um bloco monolítico, partículas de resíduos e outras formas consideradas sólidas (SPENCE e SHI, 2005; MALONE et al. 1980; MEANS et al. 1995; CONNER e HOEFFNN, 1998). A mistura entre o resíduo e o aglomerante é de primordial importância no processo sendo realizada em equipamentos específicos (BARTH et al. 1989).

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

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 (FIG. 4).

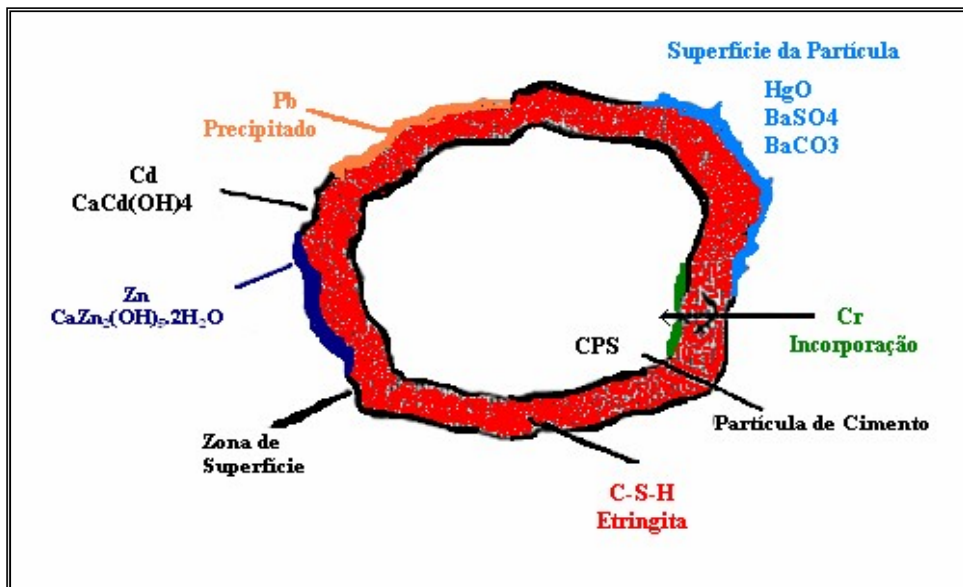


FIGURA 4 - Hidratação do cimento e o aprisionamento de contaminantes  
FONTE: CONNER (1990)

A FIG. 4 retrata a definição de E/S, pois, os contaminantes estão retidos ou aprisionados no interior da partícula de cimento, além de ocorrer reações químicas entre os contaminantes e aglomerantes e/ou processos de retenção física dos contaminantes.

Na FIG. 4 o chumbo ( $Pb^{2+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ) e zinco ( $Zn^{2+}$ ) são precipitados na zona de superfície do composto hidratado, enquanto que o cromo ( $Cr^{3+}$ ) pode ser incorporado no interior do composto, especialmente no interior do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que apresenta a fórmula molecular  $CaO.2SiO_2.3H_2O$  (CONNER, 1990).

Os íons cádmio ( $Cd^{2+}$ ) e zinco ( $Zn^{2+}$ ) foram precipitados na matriz, reagindo com a *portlandita* –  $Ca(OH)_2$ , resultando na substituição dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  e gerando um duplo composto de  $CdCa(OH)_4$  e  $CaZn_2(OH)_5.2H_2O$ . Segundo CONNER (1990) quando se utiliza

cimento Portland comum (CPC) para E/S resíduos sólidos industriais perigosos o pH da matriz favorece a conversão de cátions em hidróxidos, óxido e carbonatos insolúveis, incorporando íons metálicos à estrutura cristalina da matriz de cimento. O óxido de mercúrio e os sais de Bário permanecem na superfície da partícula de cimento, pois com a elevação do pH os cátions de bário ( $Ba^{2+}$ ) e mercúrio ( $Hg^{2+}$ ) são convertidos para a forma de óxido (HgO) e carbonatos insolúveis ( $BaSO_4$  e  $BaCO_3$ ).

#### 2.4. Classificação da estabilização por solidificação

A classificação da E/S pode ser em função do local da realização do processo e do tipo de aglomerante utilizado.

Com relação ao local de realização da E/S, os procedimentos que podem ser aplicados para E/S resíduos podem-se dividir em 04 categorias principais, *in situ*, *mobile plant*, *in plant* e *in drum* (WILES, 1987):

- *in situ*, a aplicação dos aglomerantes é realizada diretamente em lagoas ou por meio de injeção de materiais solidificantes ou estabilizantes no subsolo;
- *mobile plant* (instalação móvel) o processo é realizado em equipamento móvel ou facilmente transportado de um local para outro;
- *in plant* (instalação fixa) a E/S é realizada numa planta de tratamento projetada especificamente para solidificar e estabilizar um determinado volume de resíduo;
- *in drum*, os agentes solidificantes são adicionados aos resíduos estocados em recipientes plásticos. Após a mistura e o tempo de cura estabelecido o resíduo solidificado é disposto em aterro ou no próprio recipiente plástico.

No GRAF., 1 são apresentados os diferentes locais de realização dos processos para o tratamento de resíduos nos EUA, após análise de 167 projetos.

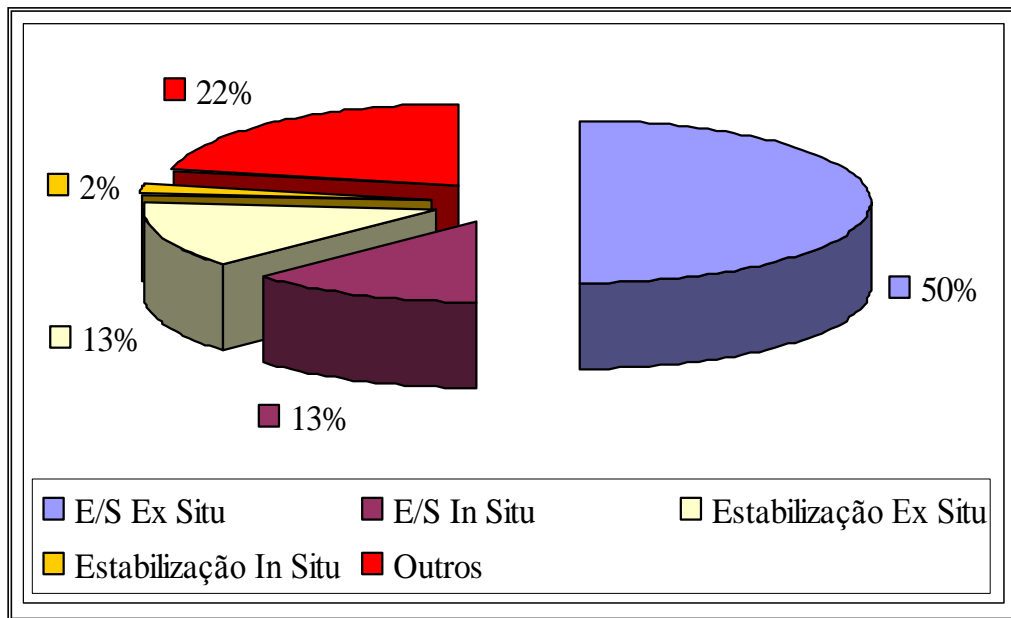


GRÁFICO 1 - Classificação segundo local da realização do processo  
 FONTE: U.S EPA (2000)

No GRAF., 1 é mostrado que a E/S por tipo de aplicação inclui além do citado por WILES (1987) os seguintes processos: E/S *ex situ* (similar ao *mobile plant*) e estabilização *ex situ*. As E/S *in situ* (13%) e *ex situ* (50%) representam 63% dos projetos usados nos EUA, tendo maior percentagem de aplicação para o tratamento de solos contaminados e imobilização de metais pesados.

A E/S pode ser também classificada em função dos agentes aglomerantes ou característica do produto resultante E/S. Os principais grupos são os grupos orgânicos e inorgânicos. Pertencente ao grupo inorgânico destaca-se a utilização de hidróxido de cálcio, materiais vítreos (térmica, elétrica e plasma), pozolonas, cimento, vermiculita e silicatos solúveis.

Pertencente ao grupo orgânico, destacam-se sistemas baseados em asfalto/betume, poliéster, polietileno, polibutadieno, epoxy e uréia/formaldeído (LIU, 1999 e U.S EPA, 2000).

No QUADRO 1 é mostrado a classificação da E/S segundo o tipo de aglomerante utilizado, com destaque para divisão das duas categorias de materiais: inorgânicos e orgânicos.

QUADRO 1 - Classificação da E/S segundo tipos de aglomerantes

Tipo de Aglomerante	Resíduo a ser Tratado
<sup>1</sup> Silicatos Solúveis (Polímeros, Hidróxido e Carbonato de Cálcio)	Resíduos sólidos industriais: metais pesados, Sais (cloreto de ferro), Resíduos oleosos, petróleo, galvanização, refino de metais, efluente ácido.
<sup>1</sup> Sorbentes e Tensoativos	Lixiviado ácido da mineração, lodos inorgânicos e lodos com baixa concentração de compostos orgânicos.
<sup>1</sup> Cimento	Cinzas de incineração, solos contaminados e lodo com metais pesados, rejeito radioativo de baixa e média atividade
<sup>1</sup> Pozolanas	Lodo da galvanização, borras oleosas e metais pesados como alumínio, níquel, cobre, chumbo, cromo e arsênio.
<sup>1</sup> Fosfatos Solúveis	Cinzas de resíduos médicos, resíduos de materiais de isolamento, solos e lodos contaminados
<sup>1</sup> Materiais Vítreos (plasma, térmica e <i>in situ</i> ).	Metais pesados, resíduos: radioativos, orgânicos, metálicos não-voláteis, médicos, lodos metálicos contaminados, solos contaminados, cinzas de resíduos sólidos urbanos e de incineradores.
<sup>2</sup> Betumem/Asfalto	Solução de resíduos com baixo nível de radioatividade e lodo de galvanoplastia, Solos contaminados, óleos e gasolinas, resíduos de: fundição, pintura e acabamento de metais.
<sup>2</sup> Polietileno	Resinas de troca iônica, sais de nitrato e cinzas de incineradores
<sup>2</sup> Polímeros Orgânicos (Uréia e formaldeído)	Resíduos orgânicos (lodos contaminados com acetona e fenol), borra de tinta, cianetos, arsênio, lodo da galvanização, resíduos de bateria.

Nota:

<sup>1</sup> - Inorgânicos; <sup>2</sup> - Orgânicos.

FONTE: Adaptado de LIU (1999), COLOMBO (1994), U.S EPA (2000)

## 2.5. Mecanismos da estabilização por solidificação

A seguir são apresentados os processos de E/S mostrando as principais reações, resíduos industriais, aglomerantes e aplicações do processo de acordo com os tipos de aglomerantes utilizados, segundo a classificação da U.S EPA (2000).

O QUADRO 2 mostra a autoria de vários trabalhos realizados no Brasil que utilizaram diferentes tipos de resíduos e aglomerantes. Merece destaque a origem dos ensaios de avaliação que são usados no país como a norma da França, procedimentos dos EUA e ensaios de lixiviação da ABNT (AFNOR X31 211, 1998; U.S EPA, 1986<sub>a</sub>; ABNT NBR 10.005, 2004).

QUADRO 2 - Trabalhos publicados no país e aplicação de ensaios

<b>Autor</b>	<b>Aglomerantes e Resíduos</b>	<b>Ensaio (agência)</b>
MARAGNO et al. (1996)	Cimento e Areia de Fundição, Cinzas Volantes	Ensaio de Granulometria (NBR) Ensaio Resistência à Compressão (NBR)
AMARAL, (2001)	Cimento e Lodo galvânico	Norma Francesa – (AFNOR)
LANGE, (2001)	Cimento/Alumínio Silicato e Cinzas volantes	Norma Americana (U.S EPA)
SILVA, (2001)	Resíduo sintético (metais pesados) e Polietileno de baixa densidade (PEBD)	Norma Francesa (AFNOR)
PINTO et al. (2002)	Cimento e Lodo da indústria de curtume	Ensaio de Resistência a Compressão (NBR) Ensaio de Porosidade (NBR) Ensaio de Lixiviação (NBR)
CAUDURO, (2003)	Cimento e resíduo sintético contendo Metais Pesados	Norma Francesa (AFNOR) Norma Brasileira (NBR) Norma Americana (ASTM e TCLP)
FILHO, (2003)	Silicato e Resíduo de galvanostegia (indústria de bijuteria)	Ensaio de Lixiviação (NBR)
RUIZ, (2003)	Resina Epoxy, cimento, resíduo de galvanoplastia	Lixiviação (NBR)
MONTEIRO et al. (2003)	Cimento/Hidróxido de cálcio e Borra de tinta e Resina polimérica	Norma Francesa (AFNOR)
OLIVEIRA et al. (2003)	Hidróxido de Cálcio, Argila, bentonita e Borra de petróleo.	Ensaio de pH, Umidade, Densidade, Óleos e Graxas (CETESB) Ensaio de Lixiviação (NBR)
PRADO et al. (2004)	Cimento e Resíduos metalúrgicos.	Norma Holandesa (NEN)
PIETROBON et al. (2004)	Cimento e Lodo têxtil	Ensaio de Finura, Lixiviação e Tempo de Pega, Resistência à Compressão (NBR)

Nota:

TCLP: Toxicity Characteristics Leaching Procedure; PEBD: Poli Etileno de Baixa Densidade; ASTM: American Society for Testing and Materials; U.S EPA: United States Environmental Protection Agency; NBR Norma Brasileira; NEN: Netherlands Normalization; AFNOR: Agence Française de Normalization.

### 2.5.1. Grupo de aglomerantes inorgânicos usados na estabilização por solidificação

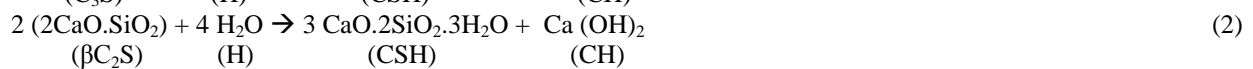
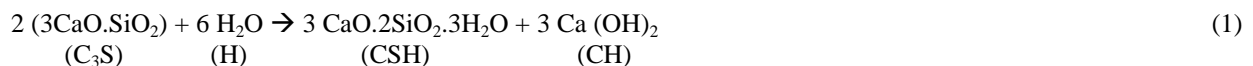
Segundo classificação da U.S EPA (2000) destacam-se a E/S com cimento Portland comum, argilas organofílicas, bentonita sódica, materiais pozolânicos e processos de vitrificação.

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

O termo cimento Portland é usado para descrever um material produzido pela calcinação a 1450 °C de uma mistura de argila e material calcário, o qual endurece quando misturado com água (LANGE et al. 1998). A fabricação do CPC envolve as etapas de britagem, moagem de cru, clinquerização, moagem de cimento e ensacamento.

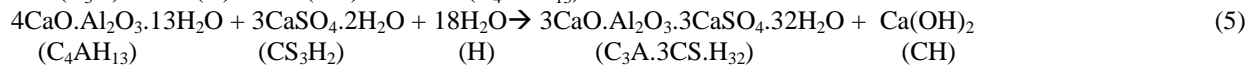
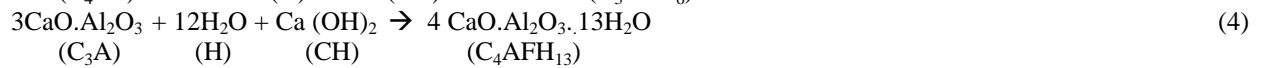
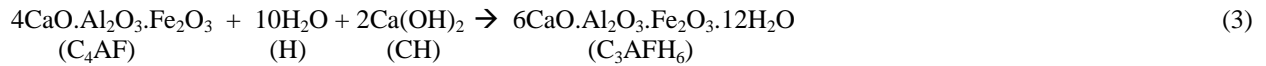
A E/S em matriz de cimento se caracteriza com reações entre os agentes de solidificação para formar um sólido estável que é capaz de desenvolver resistência mecânica. Nos sistemas baseados em cimento, com a adição da água ocorre a formação de uma pasta resistente que terá como função solidificar (com possível estabilização) os resíduos contaminados (ADASKA et al. 1998; CONNER, 1990; ALBA et al. 2001).

O clínquer possui 04 fases principais, consistindo de vários compostos de cálcio, mas, os resultados de análises químicas de rotina são expressos em termos de óxidos dos elementos presentes. De acordo com LANGE et al. (1998) as quatro fases principais são denominadas: *alita* (C<sub>3</sub>S, 50 a 70%), *belita* (βC<sub>2</sub>S, 15 a 30%), aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A, 5% a 10%) e ferro aluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF, 5% a 15%), em que: C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, H = H<sub>2</sub>O, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os principais produtos da hidratação são a *portlandita* (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino e de estequiometria variável como apresentado nas Expressões (1) e (2) de hidratação do CPC de acordo com LANGE et al. (1998) e SPENCE e SHI (2005):

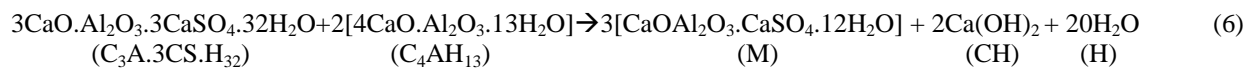


Na Expressão 1, o silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) após hidratação, forma silicato de cálcio hidratado (CSH) mais hidróxido de cálcio (CH, *Portlandita*). Do mesmo modo, na Expressão 2, o silicato de dicálcico (βC<sub>2</sub>S) após hidratação forma também silicato de cálcio hidratado (CSH) mais hidróxido de cálcio (CH, *Portlandita*).

Nas expressões de 3 a 5, os aluminatos reagem rapidamente e requer a adição de um agente regulador como o sulfato de cálcio (CS<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) para o controle do endurecimento do cimento:



Os aluminatos formam inicialmente produtos hidratados, poucos estáveis, os quais são convertidos rapidamente para  $\text{C}_3\text{AH}_6$  também conhecido, como *hidrogarnet*. Na presença da *Portlandita* o  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  é produzido (Expressão 4), ou seja, o aluminato tricálcico ao reagir com a *Portlandita* produz o  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ . Na Expressão 5, o  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  reage com o gesso para formar o sulfoaluminato de cálcio, conhecido como *etringita* ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot \text{H}_{32}$ ). A formação da *etringita* ocorre até o consumo total do gesso. É nesse estágio que um excesso de  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  reage com a *etringita* para formar o monosulfatoaluminato de cálcio ou monosulfatos (M) (Expressão 6).



Portanto, na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. A E/S tem início quando a água é adicionada. Com a adição da água o aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) se hidrata provocando o endurecimento da mistura. A Análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou que a presença da *etringita* foi detectada no primeiro dia de cura. Na FIG. 5 é mostrada a estrutura da pasta de CPC após o primeiro dia de cura (ou preparação do material) com a formação da *etringita* ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot \text{H}_{32}$ ).

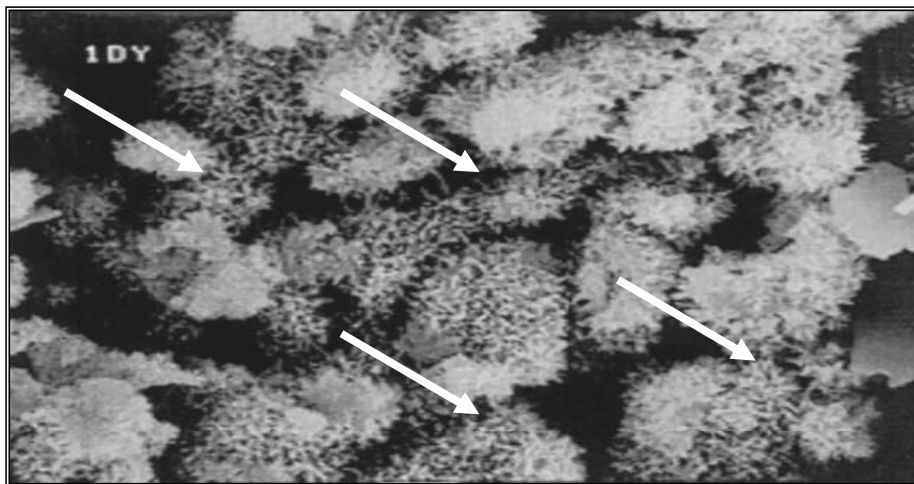


FIGURA 5 - Estrutura da pasta de CPC com formação da *etringita*  
 FONTE: PARK (2000)



Segundo HALIM et al. (2004) o cimento é caracterizado pela presença do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Estas partículas contêm aproximadamente 20% de cálcio, 15% de silício e 40% de oxigênio, com razão de Ca:Si:O de aproximadamente 1,3:1:2,7.

A FIG. 6 (a) mostra que a elevada quantidade de cálcio e silício na composição da estrutura indica a presença de hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e partículas de óxido de silício não hidratado. Esta razão é semelhante à composição do  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  na forma de gel (C-S-H gel) que é de aproximadamente 1,4:1:2,3 (HALIM et al. 2004). Imagens de partículas de CPC por dispersão de elétrons são mostradas nas FIG. 6(a) e FIG. 6(b).

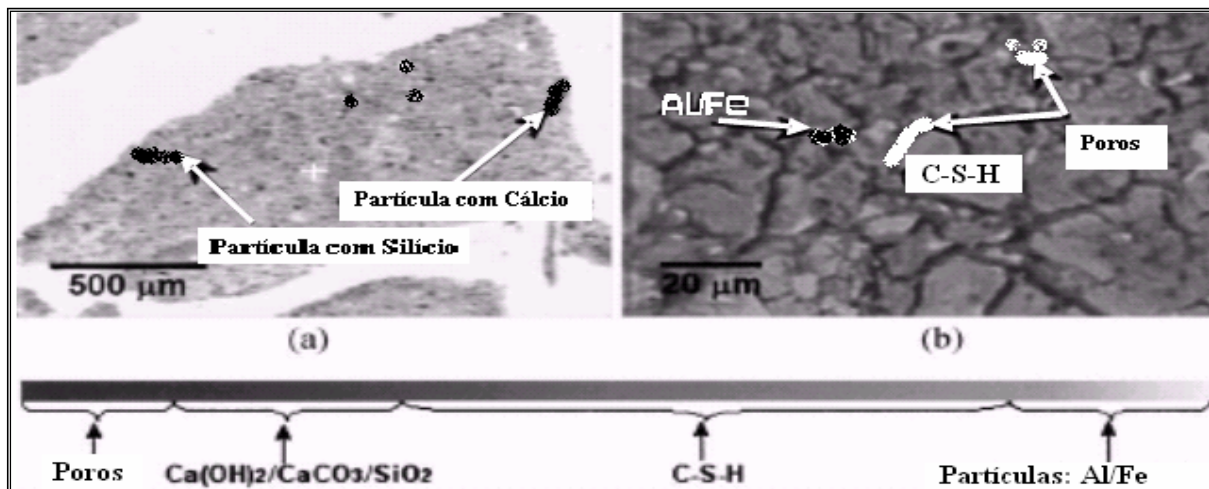


FIGURA 6 - Imagem por dispersão de elétrons em amostras de CPC  
 FONTE: HALIM et al. (2004)

Na FIG. 6(b) rachaduras brancas presentes na estrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) representa os poros da matriz solidificada. A FIG. 6(b) mostra ainda, pequenos pontos dispersos ao longo de toda estrutura do C-S-H. Nestes pontos foi encontrado conteúdo elevado de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) e ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) na forma de *etringita* e outros compostos de cálcio hidratado.

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

### Utilização de argilas organofílicas:

São também denominadas de Complexo Argilo-Mineral (CAM) e têm como característica a afinidade com as moléculas orgânicas. São tipos especiais de argilo-silicatos minerais ou outros minerais do solo que foram alteradas pela substituição de cátions inorgânicos intercambiáveis adsorvidos nas superfícies do mineral por cátions inorgânicos de cadeia longa, geralmente são usados sais quaternários de amônia, convertendo os minerais organofílicos.

Para explicar o mecanismo de obtenção das argilas, na FIG. 7 é mostrada a estrutura do complexo antes e após a troca dos cátions inorgânicos. A estrutura mineral de um argilo-silicato mostrada na FIG. 7 retrata o mineral como uma camada tetraédrica de cada lado formando uma camada octaédrica. Os componentes desta estrutura 2:1(família 2:1 Dioctaédrica) são ligados estreitamente por laços covalentes. Contudo, como resultado de substituições isomorficas (mesma forma), o mineral tem uma carga negativa líquida, que é equilibrada pelos cátions intercambiáveis na região intercrystalina.

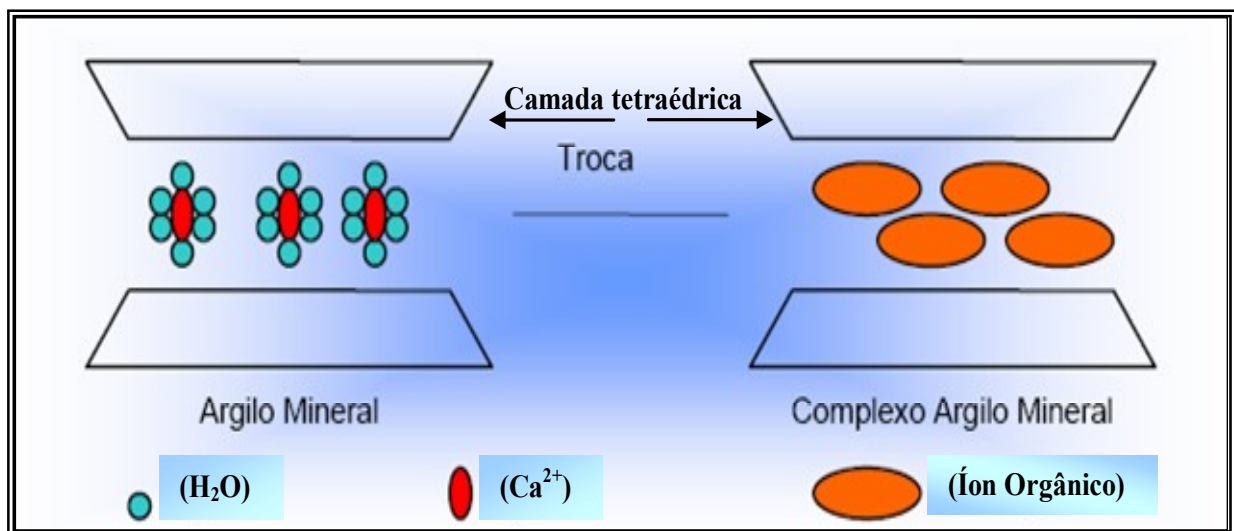


FIGURA 7 - Estrutura do complexo argilomineral antes e depois da troca  
 FONTE: Adaptado de NEDER, (1998) e La GREGA et al. (1994).

Na produção dos complexos argilominerais, os cátions inorgânicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ) intercambiáveis mostrados na região intercrystalina foram substituídos por cátions orgânicos. O resultado é a obtenção de uma estrutura mineral quase idêntica ao CAM em que cátions orgânicos ocupam a região intercrystalina. Estes íons orgânicos aderidos ao mineral adsorvem prontamente outras espécies orgânicas  $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ . A eficácia dos complexos argilominerais na E/S de resíduos

contendo orgânicos é devida à adsorção de poluentes orgânicos ao complexo, como mostrado genericamente na Expressão 7, em que os poluentes (B) são retidos na superfície sólida do adsorvente (A).



Em que: A: Substância adsorvente, B: Substância adsorvida e A.B: Compostos adsorvidos.

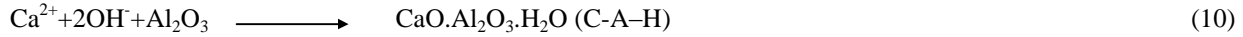
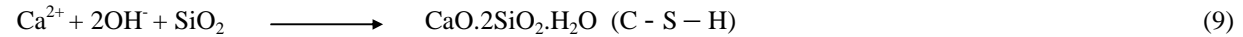
Para determinados tipos de contaminantes, os complexos argilominerais são acrescentados ao resíduo para interagir com os componentes orgânicos. Cimento e hidróxido de cálcio podem ser acrescentados em seguida para fornecer uma resistência e solidificar o material numa massa monolítica. Para alguns resíduos (como os radioativos), as normas legais exigem a formação de uma massa monolítica visando a segurança no transporte e também no seu manuseio e armazenamento.

A utilização de CAM na E/S de resíduos orgânicos caracteriza-se como um processo de adsorção. A principal vantagem do processo com o uso de argila é a capacidade de reter compostos orgânicos. Segundo La GREGA et al. (1994), os complexos argilominerais foram recentemente empregados em conjunto com outros agentes de estabilização, de modo a aprisionar a parte orgânica do resíduo que não são retidos, quando se usam pozolanas, hidróxido de cálcio (cal) e cimento como aglomerante.

***E/S baseado em materiais pozolânicos:***

Pode-se citar como exemplos de materiais pozolânicos comuns, a escória de alto-forno, cinzas volantes e pedra-pomes (rocha vítrea, apresentando na sua composição quartzo e feldspatos). As publicações de BARTH (1990) e REDDY e INYANG (2000) mostram que vários resíduos são E/S com agentes pozolânicos, destacando-se lodo de galvanização, resíduos ácidos, borras oleosas e metais pesados como alumínio, níquel, cobre, chumbo, cromo e arsênio. O processo que utiliza materiais pozolânicos envolve silicatos e aluminossilicato, ocorrendo reações que aprisionam o contaminante na matriz pozolânica. Na E/S ocorrem reações entre o contaminante, agentes solidificantes e água. Geralmente, as reações pozolânicas são mais lentas, quando comparadas com o processo com cimento (REDDY e INYANG, 2000).

Uma representação qualitativa de algumas reações típicas do material pozolânico a base de calcário é resumida a seguir, em que há formação de silicato de cálcio hidratado (CSH,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e aluminato de cálcio (CAH,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ):



Nas expressões 8, 9 e 10 com a formação do silicato de cálcio (CSH) e aluminato de cálcio (C-A-H), eles são os responsáveis pela elevação da resistência à compressão do resíduo tratado, ou seja, quando se utilizam materiais pozolânicos ocorre a formação do aluminato e silicato de cálcio hidratado, promovendo a solidificação dos contaminantes presentes no resíduo (DERMATAS e MENG, 2003).

Segundo MALONE et al. (1980) os aglomerantes a base de pozolanas na presença de solventes orgânicos, óleos e halogênios retardam o tempo de cura e são facilmente lixiviados, porém na presença de resina e alcatrão melhoram a durabilidade e apresentam compatibilidade com ácidos, oxidantes, sulfatos, metais pesados e rejeitos radioativos.

### 2.5.2. Grupo de aglomerantes orgânicos usados na estabilização por solidificação

O grupo de materiais orgânicos pode ser dividido em termoplásticos (asfalto, betume, polietileno) e termofixos (butadieno, poliéster e polímeros orgânicos e os sistemas uréia-formaldeído - UF) (BARTH et al. 1989; REDDY e INYANG, 2000; SPENCE e SHI, 2005).

Neste grupo o material solidificante não reage quimicamente com o resíduo tratado, pois, ocorre a formação de uma camada sobre ele. O processo requer alguns equipamentos especiais para aquecer a matriz e misturar o resíduo. Geralmente, a razão entre resíduo industrial/aglomerante varia entre 1:1 ou 1:2 para incorporar o resíduo perigoso na matriz termoplástica ou termofixa. No processo usando termoplástico o material orgânico pode ser aquecido e misturado a um material residual seco ou ser aplicado com uma mistura fria. Em último caso, a compactação é usada para remover água adicional das partículas dos resíduos. Os termoplásticos podem ser usados na E/S de solos contaminados por óleo e gasolina, usando

betume, por exemplo, para tratar lodos de galvanização e cinza de incinerador (BARTH et al. 1989).

### ***E/S baseado em material termofixo***

Os termofixos são obtidos pela adição de um catalisador a um pré-polímero, sendo preparado em batelada em que os resíduos são misturados a um pré-polímero e em seguida ao catalisador da reação (como por exemplo, o pentóxido de vanádio). Neste processo ocorre o encapsulamento superficial do contaminante na matriz termofixa, ou seja, os resíduos são encapsulados com materiais como poliuretano e resinas de fibra de vidro.

Os principais produtos usados são a uréia e o formaldeído formando um sistema uréia-formaldeído (UF). A polimerização é usada para E/S resíduos radioativos, mas pode também, ser aplicada no tratamento de resíduos perigosos como resíduo orgânico, fenol, borra de tinta, cianetos e arsênio. O processo utilizando polímeros orgânicos, também pode ser usado no tratamento de lodo da galvanização, resíduos de bateria e lodos contaminados com acetona (BARTH et al. 1989). Ele foi desenvolvido para facilitar o transporte de resíduos perigosos. O material polimerizado não combina necessariamente com o resíduo, mas forma uma massa de partículas sólidas que aprisiona os contaminantes no interior da matriz.

Segundo MALONE et al.(1980) os polímeros orgânicos apresentam como fatores limitantes na E/S a capacidade de vaporizar-se na presença de calor, solventes orgânicos e óleos. Na presença de ácidos pode ocorrer à neutralização e na presença de halogênios (flúor, cloro e bromo) há desidratação do material. Quando se realiza a E/S com polímeros orgânicos não há a necessidade de estabelecer tempo de cura (ou tempo de preparação das amostras), pois, a amostra sólida é obtida quando ocorre a mistura entre os agentes de solidificação.

### ***E/S utilizando material termoplástico***

Segundo MALONE et al. (1980), o polietileno apresenta como vantagens a compatibilidade com metais pesados e rejeitos radioativos, além da combinação com resinas e alcatrão.

Dentre os termoplásticos sobressai o polietileno. SILVA (2001) utilizou o polietileno para solidificar metais pesados e fez observações, destacando que a matriz polimérica funcionava como uma barreira de retenção dos metais pesados. A retenção total em uma matriz seria o ideal e a imobilização é algo que deve ser alcançada, mas, a imobilização completa ainda não é uma realidade para a maioria dos resíduos e também para o meio imobilizante.

SILVA (2001) evidencia em sua pesquisa que no processo de solidificação de metais pesados em polietileno ocorre uma solidificação física, pois, o polietileno por ser um material inerte possibilitou a imobilização de metais pesados por meio de processos físicos impedindo a migração dos contaminantes para o meio ambiente. A TAB. 3 apresenta o percentual de retenção para os metais pesados cádmio, chumbo e zinco.

TABELA 3 - Cálculo da porcentagem da retenção de metais pesados em matriz de polietileno

Mistura (%)	Entrada (mg.kg <sup>-1</sup> )	Saída (Lixiviação - mg.kg <sup>-1</sup> )			% Retenção		
		Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
10	33,333	0,731	3,389	1,174	99,997	99,989	99,996
30	100,000	27,272	9,091	6,430	99,972	99,990	99,993
50	166,666	27,910	10,919	8,262	99,804	98,928	98,622

FONTE: SILVA (2001)

Analisando o trabalho de SILVA (2001), ela considera apenas concentrações dos contaminantes e aglomerantes para determinar a eficiência da retenção dos contaminantes. Neste caso, apesar da eficiência de retenção dos contaminantes ser bastante elevada, pode-se fazer o seguinte questionamento: houve uma diluição dos contaminantes em relação aglomerante? Foram consideradas as massas dos aglomerantes e contaminantes?

Nesta situação, o ideal seria determinar a eficiência de retenção dos contaminantes sob dois aspectos:

- 1: Considerando na determinação da eficiência de retenção, as massas e concentrações dos aglomerantes e contaminantes; e,
- 2: Considerando apenas as massas e concentrações dos contaminantes e aglomerantes.

Em seguida, realizar a comparação das duas situações para verificar o comportamento da eficiência do tratamento.

Neste trabalho, será considerado para fins de avaliação dos materiais E/S, a determinação da eficiência de retenção dos contaminantes considerando as massas e as concentrações dos aglomerantes e contaminantes. U.S EPA (1986<sub>b</sub>) publicou documento intitulado: *Guide to the Disposal of Chemically Stabilized Solidified Waste* para avaliar a eficiência de retenção dos poluentes (ver Capítulos 5, 6 e 7).

## 2.6. Conclusão

Neste trabalho um material é considerado estabilizado por solidificação quando apresentar duas características: i) redução da periculosidade, mobilidade e solubilidade dos contaminantes e ii) garantia de resistência à compressão e resistência às variações de temperatura obtendo melhoria da integridade/durabilidade.

Antes de aplicar a E/S deve-se ter o conhecimento das restrições quanto à disposição e do tipo de tratamento a ser aplicado ao resíduo, definindo: o objetivo do tratamento, a característica do resíduo a ser tratado e os tipos de aglomerantes a serem aplicados. Quanto ao objetivo, deve-se realizar o tratamento para atender aos parâmetros de disposição, transformando o resíduo classificado como perigoso em um material com menor lixiviabilidade e solubilização.

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

A E/S pode ser entendida como duas etapas que se completam e ocorrem no momento em que os agentes aglomerantes entram em contato com os contaminantes. Uma etapa denominada de solidificação, que visa encapsular o resíduo formando um material sólido, que não necessariamente envolve interação química entre contaminantes e aglomerantes, e outra

denominada de estabilização, que confere aos elementos poluentes alteração das características perigosas fixando os mesmos na matriz e reduzindo sua migração para o meio ambiente.

Finalmente na TAB. 4 estão apresentados, resumidamente, os compostos presentes nos resíduos e a compatibilidade com os aglomerantes usados.

TABELA 4 - Tipos de E/S e compatibilidade dos resíduos

<b>Compostos no Resíduo</b>	<b>Cimento</b>	<b>Pozolanas e Hidróxido de Cálcio</b>	<b>Termoplásticos</b>	<b>Termofixos</b>
Solventes orgânicos e Óleos	Retardam o tempo de cura e escapam na forma de vapor	Retardam o tempo de cura e escapam na forma de vapor	Solventes orgânicos podem vaporizar-se com o calor	Retarda o endurecimento do polímero
Resinas e alcatrão	Melhoram a durabilidade	Melhoram a durabilidade	Possível uso com agente ligante	Retarda o endurecimento do polímero
Ácidos	São neutralizados	Compatíveis	Neutralizado antes da incorporação	Compatíveis
Sulfatos	Retardam a cura do cimento	Compatíveis	Desidratação e hidratação, causando divisão ou quebra do material.	Compatíveis
Halogênios	Facilmente lixiviado e retardam a cura do cimento	Facilmente lixiviados	Pode desidratar	Compatíveis
Metais pesados	Compatíveis	Compatíveis	Compatíveis	pH ácido solubiliza metais e hidróxidos
Materiais radioativos	Compatíveis	Compatíveis	Compatíveis	Compatíveis

FONTE: MALONE et al. (1980)



# CAPÍTULO 3

## 3. SITUAÇÃO GERAL E MODELOS DE AVALIAÇÃO DA E/S

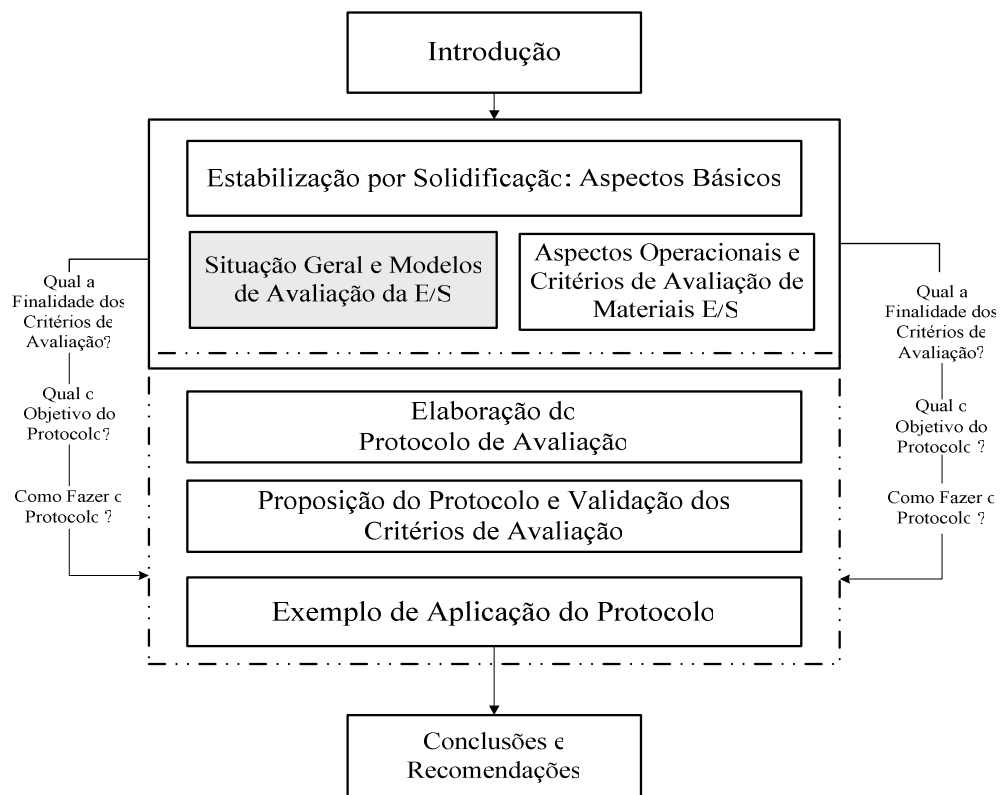


FIGURA 8 - Plano de tese com ênfase à situação geral e modelos de avaliação da E/S

Este capítulo tem o objetivo de analisar como é efetuada a avaliação da E/S. Geralmente ela é associada a ensaios elaborados por órgãos Federal, Estadual e Municipal além de agências reguladoras. Neste trabalho o termo *norma* refere-se a um determinado ensaio elaborado por agências de normalização e utilizado por pesquisadores, centros de pesquisas e indústrias. Por outro lado, o termo *protocolo* se refere ao conjunto de especificações técnicas que regem determinado assunto. A diferença para norma é que no protocolo existe um conjunto de ensaios ou métodos, enquanto que a norma considera apenas um ensaio ou método para avaliar o mesmo produto.

### **3.1. Situação geral da avaliação de materiais E/S**

No Brasil, quando se faz a comparação acerca do tratamento e gerenciamento de resíduos E/S em relação aos EUA, Canadá e França, percebem-se que existe forte carência de informações atualizadas sobre a quantidade de resíduos sólidos industriais gerados, tratados e não tratados pela E/S. A nosso ver, os órgãos de proteção ambiental ainda trabalham basicamente na linha de controle, ou seja, entendem que não cabe a eles a responsabilidade de desenvolvimento de tecnologias para tratamento e avaliação do produto resultante, mas apenas o controle das indústrias potencialmente poluidoras.

Não existe no Brasil legislação regulamentar sobre a E/S ou protocolo de avaliação de materiais E/S. Todavia, por não existir protocolo de avaliação no Brasil, os materiais E/S são avaliados de forma diferenciada em todas as circunstâncias.

Entretanto, apesar de existir modelos de avaliação, como o protocolo da França e Canadá e o modelo de avaliação dos EUA, os mesmos necessitam de adequação à realidade do Brasil em termos de ensaios e parâmetros de avaliação. Os modelos existentes apresentam as seguintes características: (i) ordenação lógica e seqüencial dos ensaios, (ii) consideram importância diferenciada em relação aos critérios de avaliação, (iii) não determinam a eficiência de redução dos contaminantes em função das massas dos contaminantes/aglomerantes e das concentrações do material bruto e tratado e (iv) seguem a legislação de seus países de origem como, áreas de destinação, parâmetros de avaliação e classificação dos resíduos.

Neste contexto, apesar dos modelos existentes avaliarem de forma satisfatória os materiais E/S, eles necessitam de adequação e aprimoramentos em função dos parâmetros de avaliação, dos locais de destinação e em função dos aspectos legais, ou seja, em consonância com a Política Nacional de Resíduos Sólidos e da Legislação de resíduos adotadas no Brasil.

### **3.2. Modelos de Avaliação da E/S**

Os principais documentos que são usados para avaliar materiais E/S são os protocolos do Canadá e França e o modelo dos EUA. Entretanto existem normas de outros países que são usados para avaliar materiais E/S.

### 3.2.1. Protocolo canadense – WTC

O protocolo do Canadá foi elaborado por um programa cooperativo coordenado pelo Waste Technology Center (WTC). O programa tem os seguintes objetivos: (i) desenvolver uma lista de ensaios para avaliar resíduos solidificados, (ii) validar uma série de ensaios utilizando resíduos industriais e (iii) obter dados sobre as propriedades físicas e químicas de resíduos E/S à base de aglomerantes hidráulicos. A FIG. 9 mostra o fluxograma de avaliação do protocolo canadense para avaliar materiais E/S. No protocolo proposto pelo Canadá destacam-se dois tipos de cenários de utilização (A e B) e dois cenários de disposição (C e D).

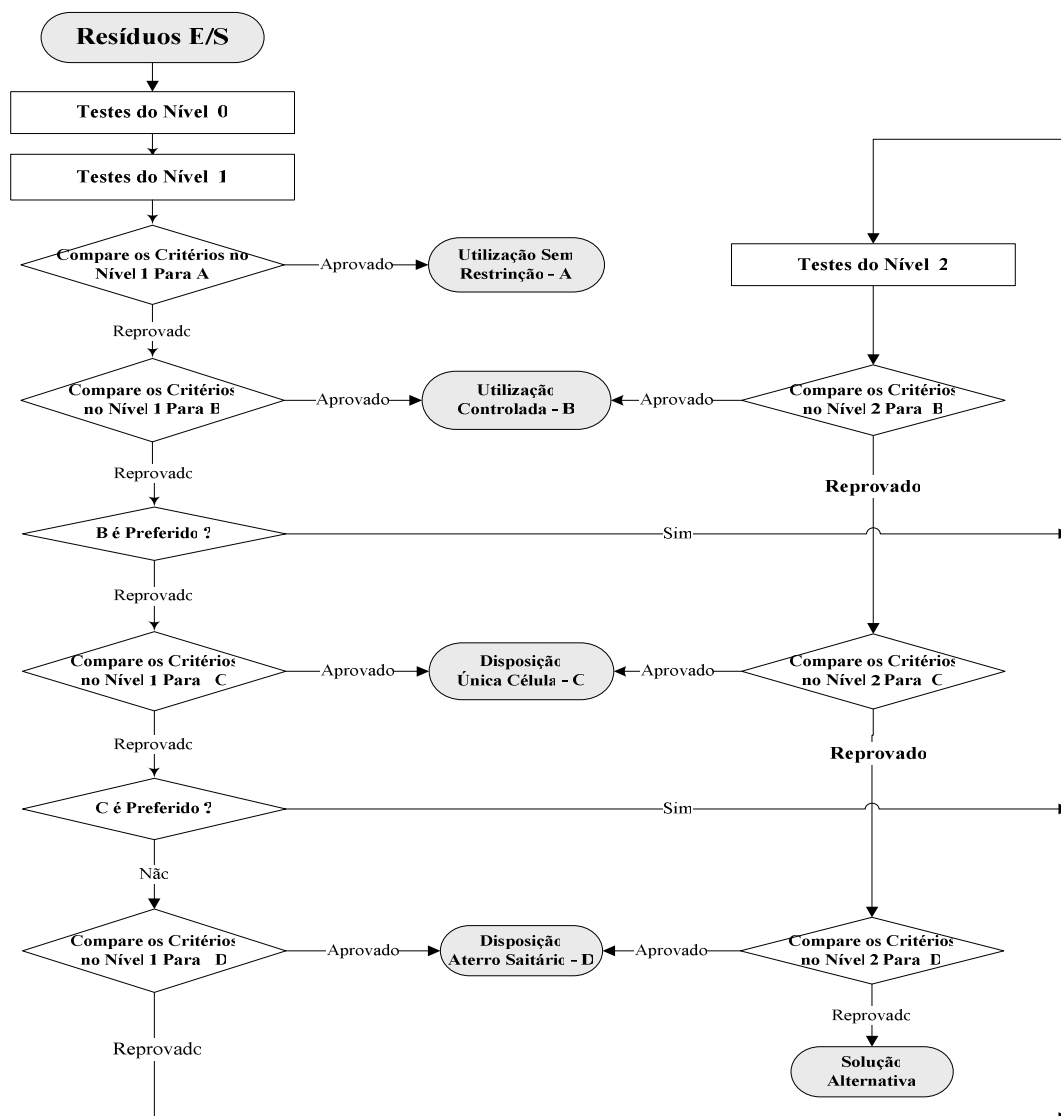


FIGURA 9 - Fluxograma de avaliação da E/S proposto pelo protocolo do Canadá  
 FONTE: STEGEMANN e CÔTÉ (1996); WTC (1991)

De acordo com o WTC (1991) e STEGEMANN e CÔTÉ (1996) no protocolo do Canadá existem três níveis de ensaios para avaliar resíduo E/S no Canadá: No nível 0, as propriedades referem-se à massa do resíduo, porosidade/saturação e dosagem dos aglomerantes. No nível 1, as propriedades estão relacionadas com o ensaio de lixiviação e a capacidade de neutralização ácida e no nível 2, com a permeabilidade, resistência à compressão/temperatura e biodegradabilidade. A TAB. 5 apresenta resumidamente os ensaios com seus parâmetros.

TABELA 5 - Principais ensaios e limites de disposição do protocolo canadense

NÍVEL	Ensaio	Unidade	Utilização		Disposição	
			Sem Restrição	Controlada	Única Célula	Aterro
			A	B	C	D
0	Dosagem do Aglomerante	p/p	N/A	N/A	N/A	N/A
0	Poros/Saturação	v/v	N/A	N/A	N/A	N/A
0	Massa/Volume	Razão	N/A	N/A	N/A	N/A
1	Concentração do Lixiviado	mg.L <sup>-1</sup> (p/v)	LQA/100	LQA/20	LQA/10	Obtido a partir do LQA
1	Capacidade de Neutralização Ácida	Eq.kg <sup>-1</sup>	N/A	> 1 (para pH: 9)	> 1 (para pH: 9)	> 3 (para pH: 9)
2	Permeabilidade	m.s <sup>-1</sup>	N/A	< 10 <sup>-9</sup>	< 10 <sup>-8</sup>	< 10 <sup>-8</sup>
2	Variação à Temperatura <sup>1</sup>	% (Perda de peso)	N/A	Após 12 ciclos com perda < 10%	Após 12 ciclos com perda < 10%	Após 12 ciclos perda < 10%
2	RC <sup>2</sup>					
	Antes Imersão	kPa	N/A	440	440	4400
	Após Imersão			350	350	3500
Contaminante			Sem Restrição	Controlada	Única Célula	Aterro
Unidade			A	B	C	D
Limites Máximos Permissíveis - LMP						
	Arsênio	mg.kg <sup>-1</sup>	1	5	10	100
	Bário	mg.kg <sup>-1</sup>	20	100	200	2000
	Cádmio	mg.kg <sup>-1</sup>	0,2	1	2	20
	Cromo	mg.kg <sup>-1</sup>	1	5	10	100
	Chumbo	mg.kg <sup>-1</sup>	1	5	10	100
	Mercúrio	mg.kg <sup>-1</sup>	0,04	0,2	0,4	4

Nota:

<sup>1</sup>: Umidificação/secagem e Congelamento/descongelamento; <sup>2</sup>: Resistência à Compressão; N/A: Não Aplicável; LQA: Limite de Qualidade Água da cidade de Ontário (Canadá); p/p: relação peso/peso; v/v: relação volume/volume e p/v: relação peso/volume  
 FONTE: Adaptado de STEGEMANN e CÔTÉ (1996).

Para compreender os limites máximos permissíveis da TAB. 5, é importante o entendimento do limite de qualidade da água (LQA) da cidade de Ontário no Canadá e a relação líquido/sólido (L/S) do ensaio de lixiviação. Em Ontário o limite de qualidade da água (LQA) são respectivamente 0,05 mg.L<sup>-1</sup>; 1,0 mg.L<sup>-1</sup>; 0,01 mg.L<sup>-1</sup>; 0,05 mg.L<sup>-1</sup>; 0,05 mg.L<sup>-1</sup> e 0,002 mg.L<sup>-1</sup> para o arsênio(As<sup>3+</sup>), bário(Ba<sup>3+</sup>), cádmio(Cd<sup>3+</sup>), cromo(Cr<sup>3+</sup>), chumbo(Pb<sup>3+</sup>) e mercúrio(Hg<sup>3+</sup>). Estes valores multiplicados por 100 corresponderão aos valores dos limites máximos permissíveis adotados no protocolo e que serve para avaliar o resultado da lixiviação, ou seja, segundo o *Code Federal Register* (CFR) os limites máximos permissíveis para avaliar a concentração da lixiviação são respectivamente 5 mg.L<sup>-1</sup>; 100 mg.L<sup>-1</sup>; 1 mg.L<sup>-1</sup>; 5 mg.L<sup>-1</sup>; 5 mg.L<sup>-1</sup> e 0,2 mg.L<sup>-1</sup> para o As<sup>3+</sup>, Ba<sup>3+</sup>, Cd<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>3+</sup> e Hg<sup>3+</sup> (CFR, 2003).

Para apresentar o resultado de lixiviação em termos de mg.kg<sup>-1</sup> basta apenas multiplicar o valor do limite de qualidade da água por 20, que corresponde a relação 1:20 do ensaio de lixiviação usado no ensaio da TCLP 1311. Neste caso, os valores máximos permissíveis para os metais arsênio, bário, cádmio, cromo, chumbo e mercúrio, em mg.kg<sup>-1</sup>, corresponde respectivamente a 100 mg.kg<sup>-1</sup>, 2000 mg.kg<sup>-1</sup>, 20 mg.kg<sup>-1</sup>, 100 mg.kg<sup>-1</sup>, 100 mg.kg<sup>-1</sup> e 4 mg.kg<sup>-1</sup> conforme apresentado na última coluna da TAB. 5 (para disposição em aterro sanitário industrial).

**Memória de cálculo: Exemplo para o contaminante Cromo:**

**Exemplo para o Cromo:**

O limite máximo permissível (LMP) para avaliar o resultado da lixiviação em miligrama (mg) por litro (L) é igual 5,0 mg. L<sup>-1</sup>. Este valor é multiplicado pelo valor referente à relação líquido/sólido do ensaio de lixiviação (1:20), que corresponde a massa de 0,1 kg do resíduo diluído em 2 litros de água):

$$LMP \times \text{Relação } 1:20 (\text{Lixiviação}) \Rightarrow 5,0 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{2\text{L}}{0,1\text{kg}} = 100 \text{mg.kg}^{-1}$$

→ O valor obtido, refere-se à conversão de mg.L<sup>-1</sup> para mg.kg<sup>-1</sup>:

→ Logo, o parâmetro de avaliação para o cromo em mg.L<sup>-1</sup> é 5 mg.L<sup>-1</sup>. Este valor corresponde a 100 mg.kg<sup>-1</sup> para avaliar o material E/S.

O protocolo canadense é influenciado pelas agências americanas ASTM, U.S EPA e ANS 16.1. O governo do Canadá e grupos de pesquisas fizeram a organização e direcionamento dos procedimentos em termos de definição dos moldes, tempo de cura e ordenação de ensaios.

O protocolo apresenta como ponto positivo o avanço na proposição de ensaios de avaliação, pois propôs parâmetros e limites de disposição de resíduos solidificados para a realidade do Canadá. Este protocolo ao propor testes para avaliar a solidificação de resíduo com materiais hidráulicos examina separadamente os contaminantes como um resultado de sua especificação química e do potencial para liberação dos elementos baseado na mobilidade dos contaminantes e da durabilidade no produto solidificado.

No protocolo do Canadá o aspecto limitante da avaliação, são ensaios de lixiviação e capacidade de neutralização ácida (nível 1). O resíduo solidificado deve atender os parâmetros destes ensaios de forma a ser qualificado para o cenário de destinação. Entretanto, apesar do resíduo solidificado obrigatoriamente atender os ensaios do nível 1, não é necessário atender aos critérios de desempenho do nível 2. Os ensaios químicos são obrigatoriamente efetuados.

### **3.2.2. Protocolo francês – AFNOR**

O protocolo francês é específico para resíduos sólidos de estrutura maciça (monolítica) ou gerada por um processo de solidificação (AFNOR NF X31-211, 1994).

O protocolo francês apresenta as seguintes seções:

- Na seção I, é proposto teste de pré-seleção dos resíduos sólidos maciços ou solidificados. Nesta seção o objetivo é realizar a primeira seleção dos resíduos para verificar a consistência física do material solidificado quando em contato com água em condições não penalizantes (sem agitação do meio), além de quantificar o grau de solubilização e a degradação em termos de modificação granulométrica;
- Na seção II, é proposto teste de verificação da integridade e da perenidade da estrutura física. O objetivo é verificar se o estado físico do sólido maciço é suficientemente estável, para evitar uma posterior desagregação do resíduo, em condições do ambiente natural e, por conseguinte, aumento da lixiviação dos poluentes em contato com água;
- Na seção III, é proposto teste de lixiviação nos resíduos E/S. O objetivo é avaliar a retenção dos contaminantes. O ensaio é realizado após os mesmos terem cumprido os critérios de seleção das seções I e II respectivamente.

A FIG. 10 mostra o protocolo da França para avaliar resíduo solidificado.

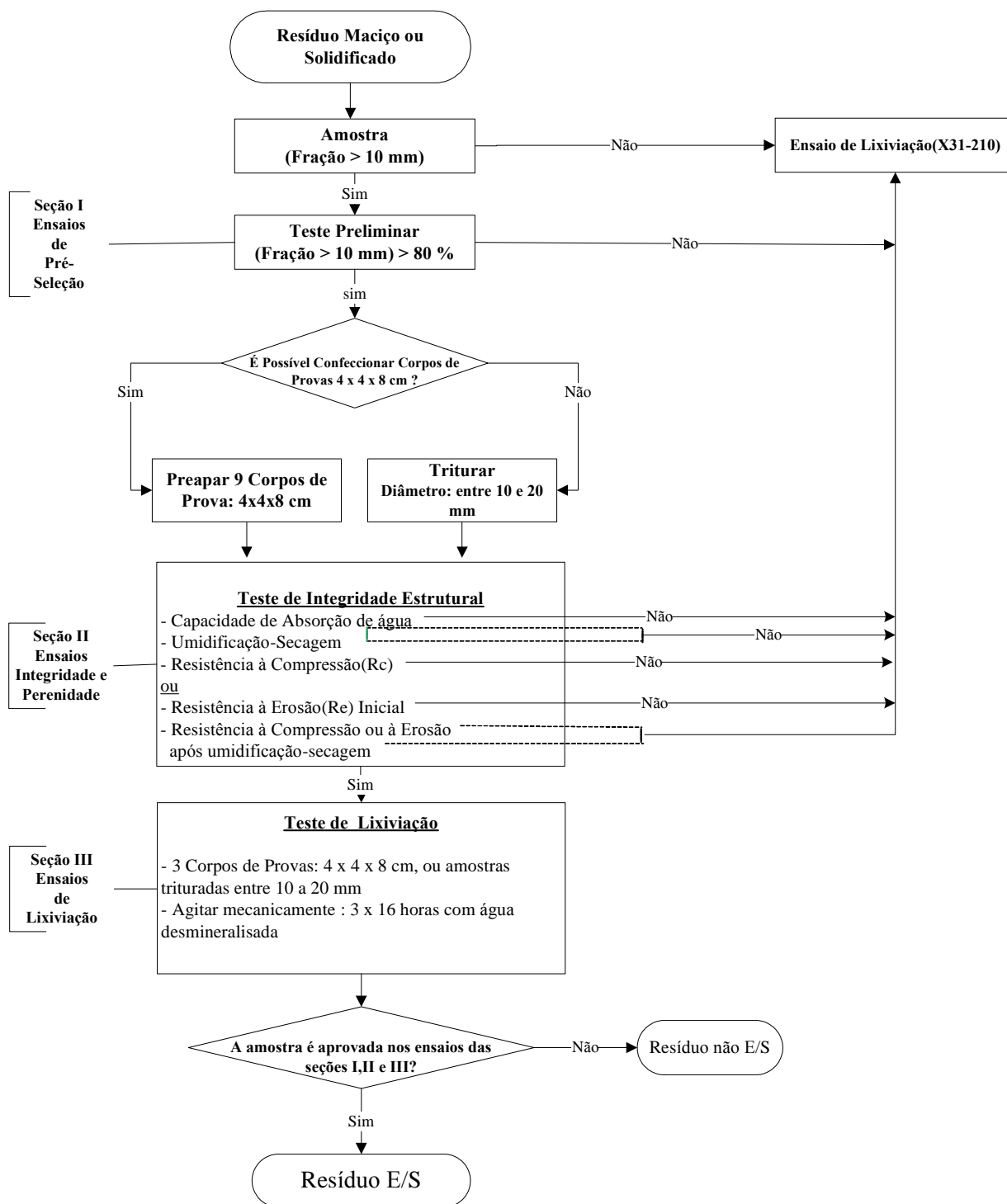


FIGURA 10 - Fluxograma para avaliar resíduo E/S na França  
 FONTE: AFNOR NF X31-211 (1994)

Na TAB. 6 estão apresentados os ensaios propostos pela AFNOR e os limites de aceitação segundo a legislação da França: Journal Officiel de la République Française (JORF).

TABELA 6 - Ensaio e limites de aceitação propostos pela agência francesa

Ensaio	Limites de Aceitação
Resistência à Compressão	$> 0,1 \text{ kN.cm}^{-2}$
Absorção de Água	$< 40\%$
Umidificação/Secagem	$< 15\%$
Fração de Fragmentos Superior a 10 mm	$> 80\%$
Parâmetro: Ensaio de Lixiviação	Limites de Aceitação
pH	$4 < \text{pH} < 13$
DQO	$< 2\,000 \text{ mg.kg}^{-1}$
Fenol	$< 100 \text{ mg.kg}^{-1}$
Cromo Hexavalente e Mercúrio	$< 5 \text{ mg.kg}^{-1}$
Cromo Trivalente, Chumbo e Níquel	$< 50 \text{ mg.kg}^{-1}$
Arsênio	$< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$
Cádmio	$< 25 \text{ mg.kg}^{-1}$
Zinco	$< 250 \text{ mg.kg}^{-1}$

Nota:

1 MPa =  $0,1 \text{ kN.cm}^{-2}$ ; DQO: Demanda química de oxigênio

FONTE: AFNOR NFX31-211 (1994); JORF (1994).

De acordo com a TAB. 6 resíduos solidificados cuja amostra contiver menos que 80% em massa de fragmentos iniciais, de tamanho superior a 10 mm, serão excluídos da aplicação da seqüência do protocolo. Já para a absorção de água, o limite definido pelo protocolo, deve ser menor que 40%, permitindo avaliar a porosidade aparente da matriz solidificada. O ensaio que avalia a absorção de água pode ser relacionado com a porosidade das matrizes, enquanto que o critério que mede a resistência à compressão indica a possibilidade de disposição em aterro sanitário. O ensaio de umidificação-secagem requer um valor menor que 15% para ser considerado solidificado.

O ensaio de resistência à compressão é realizado para avaliar a resistência do resíduo nos estados iniciais e finais, referentes a ciclos de umidificação-secagem, ou seja, o ensaio avalia a perenidade da estrutura do resíduo solidificado. O valor recomendado para a resistência à compressão inicial deve ser maior ou igual a  $0,1 \text{ kN.cm}^{-2}$  (1 MPa). O teste de lixiviação é



igualmente efetuado para comparar os valores das frações lixiviáveis dos resíduos solidificados com os valores fixados pela legislação.

O protocolo francês apresenta como ponto positivo a recomendação de disposição do em centro de estocagem e aterros sanitários. O protocolo é específico para avaliar resíduos solidificados e diferentemente do que ocorre com o Canadá, o protocolo da França, divide os ensaios em três seções. O resíduo é considerado E/S quando atender aos critérios de seleção impostos pelas seções I, II e III, ou seja, deve atender sucessivamente aos seguintes testes: fragmentos de fração, absorção de água, umidificação e secagem, resistência à compressão ou resistência à erosão e ao teste de lixiviação. Logo, no protocolo da França à medida que as amostras atendem aos limites de aceitação elas são avaliadas por novos ensaios, ou seja, há uma seqüência lógica na realização dos ensaios.

### **3.2.3. Modelo de avaliação dos EUA**

O processo de E/S originou-se nos EUA na década de 50 e a legislação em que ela se baseia é constituída por leis e normas daquele país para o gerenciamento de resíduos (U.S EPA, 1988 e U.S EPA, 1989). Na França este processo já era usado antes de 1980 para rejeitos radioativos. Os instrumentos legais que favoreceram o aperfeiçoamento da E/S foram os seguintes:

- *Ocupational Safety and Health Act/Código de Saúde e Segurança Ocupacional (OSHA)*: Publicado em 1970, estabeleceu os valores máximos permissíveis para a exposição de substâncias voláteis tóxicas no local de trabalho. Os critérios estabelecidos nesta legislação foram adotados para a disposição de substâncias químicas e indústria perigosas que representam riscos à saúde do trabalhador;
- *Resource Conservation and Recovery Act/Código de Recuperação e Conservação de Recursos (RCRA)*: Implantado em 1976 teve a função de estabelecer normas para a localização, projeto e operação de equipamentos para a disposição. Constitui-se no mais abrangente programa de disposição de materiais que causam danos à saúde humana e o meio ambiente;
- O programa *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act/Código de Resposta Ambiental, Compensação e Responsabilidade (CERCLA)*: Lançado em 1980 é o segundo maior instrumento legal nos EUA para o manejo de resíduos perigosos. O CERCLA regulamenta todas as operações de descontaminação por derramamento contaminantes ou de locais de disposição de resíduos perigosos;

- *Superfund Innovative Technology Evaluation/Avaliação de Tecnologias Inovativas (SITE)*: Implantado em 1986 com o objetivo de validar as novas tecnologias de tratamento de resíduos perigosos;
- *Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste: Guia de Disposição de Resíduos Estabilizado e Solidificado*: Documento elaborado em 1988 faz recomendações para utilização da E/S e os critérios adotados pela EPA para sua aprovação.

A FIG. 11 mostra o fluxograma para auxiliar na tomada de decisão da E/S nos EUA.

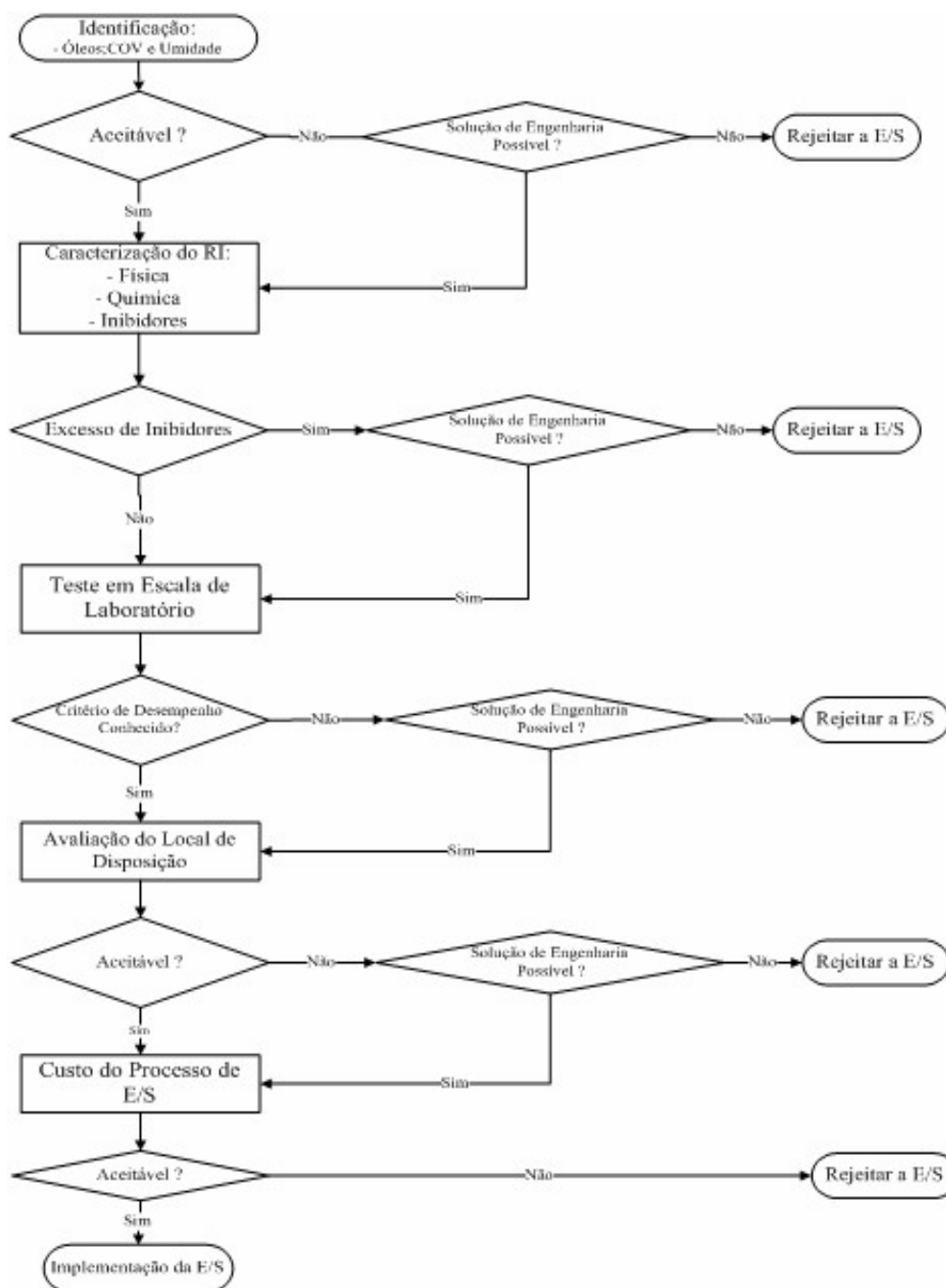


FIGURA 11 - Fluxograma do processo de E/S para tomada de decisão nos EUA  
 FONTE: U.S EPA (1989)

Com base na FIG. 11 podem-se fazer comentários relacionados com: i) a identificação inicial do resíduo, ii) caracterização do resíduo, iii) realização de testes em laboratórios, iv) definição do local de disposição e v) custo de aplicação do processo.

#### ***i - Identificação inicial do resíduo***

Nesta etapa o resíduo é avaliado em termos da presença de óleos, graxas, dioxinas e umidade, que podem tornar inviável a E/S. As presenças destas substâncias afetam o tempo de pega, tempo de cura, características do resíduo E/S e o custo da aplicação da E/S.

#### ***ii - Caracterização do resíduo***

O resíduo é avaliado em termos de suas características iniciais como massa específica, teor de sólidos, tamanho das partículas, umidade, pH e viscosidade. Nesta etapa é avaliada a presença de interferentes no processo, pois, estas características podem afetar as propriedades físicas dos aglomerantes usados para realizar a E/S.

#### ***iii - Realização de teste de laboratórios***

Avalia a praticidade dos ensaios com o a definição da relação entre resíduo industrial/aglomerante, disponibilidade de equipamentos, tempo de cura, tipos de ensaios de lixiviação e os ensaios para avaliar a integridade do produto final.

#### ***iv - Definição do local de disposição***

A avaliação das condições de disposição do resíduo E/S, tais como: a área do local de disposição, permeabilidade do solo, possibilidade de contaminação do lençol freático, proximidade com a população urbana e possibilidade de remediação do local de disposição.

#### ***v - Custo da aplicação da E/S***

A avaliação do custo de aglomerantes e aditivos, custo do pré-tratamento a ser realizado, escavação do solo e movimentação de equipamentos, mão de obra e o custo da disposição final do resíduo.

A FIG. 12 mostra os testes usados nos EUA para avaliar materiais E/S contidos no modelo de avaliação segundo a U.S EPA (1988).

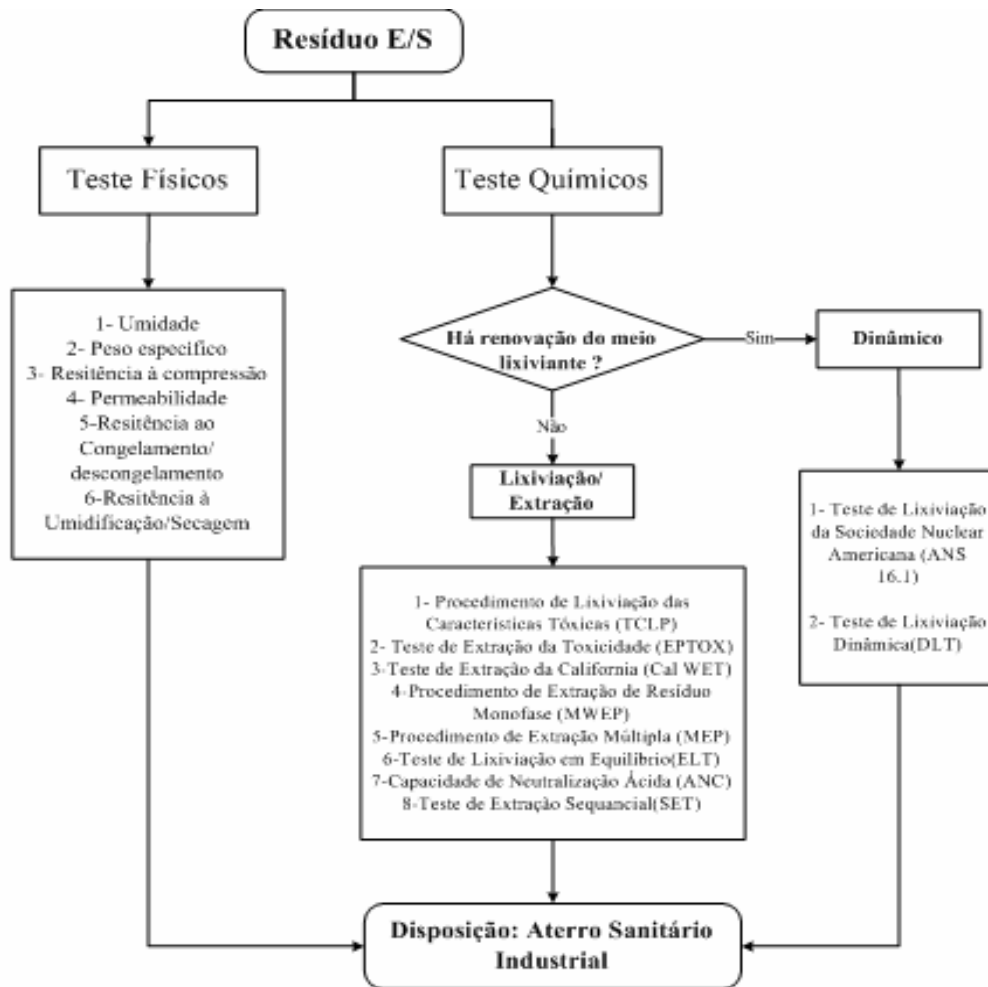


FIGURA 12 - Testes propostos pelo protocolo dos EUA para avaliar materiais E/S  
 FONTE: Adaptado da U.S EPA (1988)

Os ensaios usados nos EUA apresentados na FIG. 12 são provenientes de várias agências ambientais como a ASTM, U.S EPA e ANS. Os testes podem ser de origem física e química (ASTM, 2004; ASTM D854, 1958; ASTM D2216, 1980; ASTM C109, 2003;; ASTM D4842-90, 2003; ASTM D4843-88, 2003; ANS 16.1, 2003; U.S EPA 1310, 1992<sub>a</sub>; U.S EPA 1311, 1992<sub>b</sub>; U.S EPA 1320, 1986<sub>a</sub>; U.S EPA, 1988 e U.S EPA, 1989).

De acordo com a CFR procedimentos de extração simples e de extração múltipla eram apenas testes, para diferenciar os resíduos quanto a sua periculosidade (CFR, 2003). A partir da

segunda metade dos anos 80, o teste de lixiviação foi o ensaio mais utilizado para avaliar resíduos solidificados.

Os principais testes usados nos EUA para caracterizar resíduo E/S são os ensaios de lixiviação denominado TCLP e de resistência à compressão. Pesquisa realizada pela U.S EPA em 2000 mostrou que os mesmos representam respectivamente, 86 e 50% dos ensaios usados em 67 projetos nos EUA para caracterizar o produto E/S (U.S EPA, 2000).

Os ensaios com características químicas são usados para medir o potencial do resíduo em liberar contaminantes para o meio ambiente, verificar a composição do resíduo e avaliar o desempenho dos agentes usados na E/S. Os ensaios físicos utilizados são provenientes da ASTM, destacando-se a massa específica, teor de umidade, permeabilidade (condutividade hidráulica), resistência à compressão, resistência ao congelamento e descongelamento, além da resistência à umidificação e secagem (ASTM, 2004).

Para a massa específica é utilizado o método picnométrico, podendo ser o método a seco e a úmido (ASTM, 2004; ASTM D854, 1958). A massa específica é usada para caracterizar o processo de E/S e fornecer informações sobre a massa do produto solidificado em locais de disposição. Com a massa específica, pode-se fazer a estimativa da relação entre a massa do resíduo e o volume a ser ocupado do local de disposição.

A determinação da umidade de resíduos E/S é efetuada aplicando o ensaio da ASTM (ASTM D2216, 1980), com a finalidade de determinar o percentual de água presente na estrutura E/S. Para a permeabilidade é utilizada o ensaio da ASTM D5084 - 03. Nele é determinado o coeficiente de permeabilidade ou coeficiente de Darcy, representado por  $k$ . O ensaio é importante, pois, a permeabilidade é um parâmetro que mede a velocidade aparente de percolação em meio poroso, ou seja, mede a capacidade da matriz E/S em reter o líquido percolado (ASTM, 2004). Para o aspecto de durabilidade utiliza-se o ensaio da ASTM – C109, visando determinar a resistência à compressão de argamassas solidificadas (ASTM C109, 2003).

Em relação à integridade/durabilidade dos materiais E/S, é aplicado o ensaio de resistência à compressão para determinar a perda e a desintegração de constituintes de materiais solidificados, depois de repetidos ensaios de umidificação e secagem (ASTM D4843-88, 2003) e

congelamento e descongelamento (ASTM D4842-90, 2003). Estes ensaios foram revisados nos EUA, pela ASTM, respectivamente em 1999 e 1996 (ASTM 2004). A TAB. 7 mostra testes físicos e químicos e parâmetros de avaliação que são usados para avaliar a qualidade do produto solidificado nos EUA.

TABELA 7 - Ensaio de qualidade para produto E/S

Testes Físicos	Parâmetro (mg.L <sup>-1</sup> )
Umidade	Em função do material
Massa específica	Em função do material
Permeabilidade	$< 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$
Resistência à Força de Compressão	$> 350 \text{ kPa}$
Teste de Lixiviação	Parâmetro (mg.L <sup>-1</sup> )
Arsênio, Cromo, Piridina, Prata, Chumbo e Zinco	5,0
Bário, Clorobenzeno, Pentaclorofenol	100,0
Benzeno, Tetra cloreto de carbono, 1,2 – Dicloroetano, Hexacloro- 1,3 Butadieno, Tricloroetileno	0,5
Cádmio, Selênio	1,0
Cloreto de vinila, Mercúrio	0,2
Clorofórmio	6,0
Cresol, o-Cresol, m-Cresol, p-Cresol	200,0
2,4-Diclorobenzeno	7,5
1,1 – Dicloroetileno, Tetracloroetileno	0,7
2,4 – Dinitrotolueno, Hexaclorobenzeno	0,13
Eldrin	0,02
Heptacloro (como hidróxido)	0,008
Hexacloroetano	3,0
Nitrobenzeno, 2,4,6 – Triclorofenol	2,0
2,4,5 – Triclorofenol	400,0

FONTE: CONNER, (1990); U.S EPA 1311(1992<sub>b</sub>)

Portanto o modelo dos EUA prevê uma avaliação integral do processo de E/S. Antes de aplicar o processo de E/S é recomendado que seja realizado um estudo sobre as características do resíduo a ser tratado, seja efetuada uma avaliação econômica da aplicação do processo e avaliação das rotas de disposição. Posteriormente, após atender aos requisitos iniciais, o resíduo E/S é avaliado por meio de ensaios físicos e químicos, conforme os testes da U.S EPA, ASTM e ANS. A U.S EPA (1986<sub>b</sub>) publicou documento intitulado: *Guide to the Disposal of Chemically Stabilized Solidified Waste* para avaliar a eficiência de retenção dos poluentes.

#### **3.2.4. Avaliação em outros países europeus**

Parte da Europa utiliza para avaliar materiais E/S, normas da Comunidade Européia (CE) da agência *European Committee for Standardization/Comitê Europeu de Padronização*(CEN). As principais normas que são utilizadas são as seguintes: lixiviação (CEN 12457/1-4, 2002) e determinação da resistência à compressão (CEN 196-1, 1994). Na Espanha, por exemplo, o ensaio de lixiviação utilizado é oriundo da Comunidade Européia como observado no trabalho de COZ et al. 2004.

Na Holanda, dentre as normas utilizadas para avaliar materiais E/S destaca-se a norma de lixiviação para avaliar resíduo E/S. A norma holandesa, NEN 7345 (Tank Leaching Test) permite fazer uma avaliação do material solidificado em diferentes estágios, sem realizar a trituração da amostra solidificada, ou seja, na forma de corpo monolítico (NEN 7345, 1995).

Na Alemanha, a norma utilizada para avaliar resíduo E/S é estabelecida pela *Deutsches Institut Für Normung/Instituto de Normas da Alemanha* (DIN). A norma padrão alemã apresenta como característica, a capacidade de avaliar o material E/S por meio do ensaio de lixiviação com renovação e sem renovação da solução lixiviante (DIN 38 414 S4, 1984).

As normas utilizadas na Espanha são baseadas na *Asociación Española de Normalizacion y Certificacion/Associação Espanhola de Normalização e Certificação* (AENOR 80.101,1985<sub>a</sub> e AENOR, 1985<sub>b</sub>). As normas são aplicadas para determinar a resistência à compressão de materiais E/S e as condições operacionais para preparação dos corpos de provas como tempo de

moldagem, tempo de cura (para materiais hidráulicos), dimensões dos moldes e condições de laboratório como temperatura e umidade relativa do ambientes. Na Itália, materiais E/S são avaliados por meio de procedimentos do *Istituto di Ricerca Sulle e Acqua (IRSA)* e por norma italiana específica (*ITALIAN LAW*), destacando-se as normas de resistência à compressão e lixiviação, os quais mesmos fornecem informações para preparação de corpos de provas e climatização do laboratório (*IRSA/UNICIMENTO, 1991 e ITALIAN LAW, 1984*).

### **3.2.5. Normas usadas na Oceania e países asiáticos**

As normas usadas na Austrália e aplicadas na avaliação de materiais E/S foram elaboradas pelo *Australian Standard Institute (AS)*. A norma se caracteriza em indicar o tempo mínimo de preparação dos materiais E/S para em seguida realizar o ensaio de resistência à compressão. A norma também recomenda a relação líquido/sólido na preparação das misturas a serem solidificadas (*AS 4439-3, 1997*).

A norma que é usada na China é denominada *China TCLP Standard*. Como exemplo de sua utilização destaca-se o emprego para avaliar a E/S de cinzas provenientes de incineradores utilizados no tratamento de resíduos sólidos municipais (*YOUCAI et al. 2002*). Ela apresenta as seguintes características: i) o peso da amostra é 100 g e a solução lixiviante é em torno de 1900 ml, com uma relação L/S 19:1; ii) o pH do meio lixiviante é ajustado com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico entre 5,8 a 6,3; iii) é utilizado aparelho rotacional com frequência de oscilação de  $110 \pm 10 \text{ min}^{-1}$ , por um período de tempo de 8 horas e com temperatura ambiente de  $25^{\circ}\text{C}$  e iv) após o período de 8 horas de operação na rotação indicada, o meio lixiviante permanece em repouso por 16 horas para em seguida realizar a filtração do sobrenadante (*China TCLP, 1989*).

Na Coreia do Sul, os resíduos sólidos urbanos são dispostos em aterro sanitário, mas nos últimos anos, devido à falta de área para disposição, eles estão sendo incinerados, como alternativa para o tratamento dos mesmos. A norma da Coreia do Sul foi elaborada pelo *Korea Standard* e destaca-se o ensaio de lixiviação *Korea Standard Leaching Test (KSLT)* que realiza a lixiviação/extração com apenas uma etapa de agitação com duração de seis horas. A



granulometria do resíduo varia de 0,5 a 2 mm e o meio lixiviante é composto de água deionizada, procurando-se manter o pH próximo do neutro durante a realização do ensaio. A norma recomenda utilizar uma massa igual a 10 gramas, com uma relação L/S igual a 10:1 (SHIM et al. 2005).

No Japão, centros de pesquisas como *Kioto University* e *Japan Waste Research Foundation* (JWRF) e grupos de trabalhos como o *International Ash Working Group* (IAWG) têm elaborado e testado normas para avaliar resíduos sólidos urbanos quanto à capacidade de lixiviação. Em trabalhos publicados em periódicos internacionais, destaca-se o teste de lixiviação do Japão, que foi elaborado em 1973 pelo *Japanese Standard Batch Leaching Test for Granular Waste* (JLT). A norma apresenta como característica uma única extração com duração de seis horas (JLT 13, 1973). O ensaio utiliza massa da amostra igual a 50 gramas e a relação L/S é igual a 10:1.

### **3.2.6. Avaliação da E/S utilizada no Brasil**

No Brasil os trabalhos em geral, utilizam ensaios de lixiviação e resistência à compressão para avaliar materiais E/S (AMARAL, 2001; CAUDURO, 2003; PINTO et al. 2002; LANGE, 2001; MARAGNO et al. 1996; PRADO et al. 2004; MONTEIRO et al. 2003; OLIVEIRA et al. 2003; SILVA, 2001). Os ensaios de lixiviação são oriundos dos EUA (U.S EPA 1310, 1992<sub>a</sub>; U.S EPA 1311, 1992<sub>b</sub>) entretanto, estes ensaios não são suficientes para avaliar o material E/S, necessitando de outros que avaliem integralmente o material E/S em termos de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.

De uma forma geral, os ensaios de resistência à compressão são oriundos dos setores de cimento, concreto e cerâmico e são usados de forma não sistemática para avaliar o material E/S. O ensaio define parâmetros para o material ser utilizado em função do uso específico para seu respectivo setor, mas não informa se o material E/S pode ser disposto em aterro sanitário ou células de disposição de resíduos perigosos. Observa-se também que não há no país ensaios para

verificar a resistência do material E/S quando submetido à repetidas mudanças de estado físico (umidificação e secagem) e em contato com água (absorção de água).

Quanto aos ensaios de lixiviação e solubilização, para avaliar material E/S, são usadas normas da ABNT (ABNT NBR 10.005, 2004<sub>b</sub> e ABNT NBR 10.006, 2004<sub>c</sub>). O ensaio de lixiviação utilizado no Brasil é específico para avaliar resíduos sólidos de qualquer natureza e classificá-lo como perigoso ou não. O ensaio de solubilização avalia se o material não perigoso é inerte ou não inerte. As normas apenas comparam os resultados finais das concentrações do lixiviado e solubilizado. Elas não indicam as rotas de destinação a serem seguidas, como também, os respectivos parâmetros de disposição, utilização ou armazenagem para o material final.

O ensaio de lixiviação proposto pela ABNT NBR 10.005 de 2004 é uma adaptação do método TCLP dos EUA e utilizado por diversos pesquisadores (YOUCAI et al. 2002; REDDY e INYANG, 2000; POON et al. 2003; MINOCHA et al. 2003; CAUDURO, 2003; HALIM et al. 2004 e SHIM et al. 2005). No QUADRO 3 estão apresentadas algumas normas brasileiras de resíduos que são usadas na avaliação e destinação de resíduos perigosos ou materiais E/S.

QUADRO 3 - Normas de resíduos aplicadas na E/S

<b>Norma</b>	<b>Ano</b>	<b>Título</b>
NBR 8.418	1983	Apresentação de Projetos de Aterro de Resíduos Industriais Perigosos
NBR 10.157	1987	Aterro de Resíduos Perigosos – Critérios para Projeto, Construção e Operação
NBR 11.174	1990	Armazenamento de Resíduo Classe II Não Inertes e III inertes.
NBR 8.419	1992	Apresentação de Projetos de Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos
NBR 13.896	1997	Aterros de Resíduos Não Perigosos - Critérios para Projeto, Implantação e Operação
NBR 13.221	2000	Transporte de Resíduos
NBR 10.004	2004 <sub>a</sub>	Resíduos Sólidos – Classificação
NBR 10.005	2004 <sub>b</sub>	Procedimentos para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos
NBR 10.006	2004 <sub>c</sub>	Procedimentos para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos
NBR 10.007	2004 <sub>d</sub>	Amostragem de Resíduos Sólidos
NBR 15.113	2004 <sub>e</sub>	Resíduos sólidos da construção civil e resíduos inertes. Aterros - Diretrizes para projeto, implantação e operação

FONTE: ABNT NBR 8.418 (1983 a); ABNT NBR 10.157 (1987 a); ABNT NBR 11.174 (1990); ABNT NBR 8.419 (1992); ABNT NBR 13.896 (1997); ABNT NBR 13.221 (2000); ABNT NBR 10.004 (2004 a); ABNT NBR 10.005 (2004 b); ABNT NBR 10.006 (2004 c); ABNT NBR 10.007 (2004 d) e ABNT NBR 15.113 (2004 e)

Além dos dispositivos legais apresentados no QUADRO 3 cada Agência Estadual de controle ambiental possui, de acordo com a política do Sistema Nacional de Meio Ambiente – (SISNAMA) a função normativa, o que lhes permite ter regulamentação própria, complementando as Normas Federais. Na FIG. 13 está apresentado o fluxograma para caracterizar e classificar um material como perigoso ou não perigoso no Brasil.

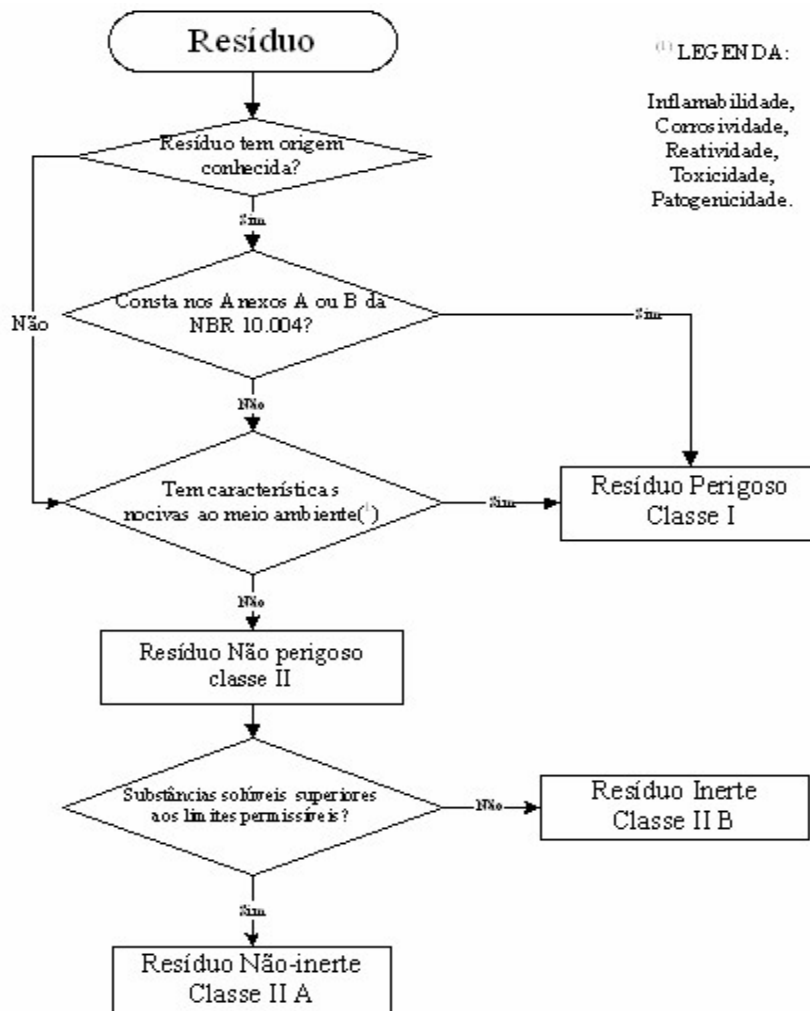


FIGURA 13 - Caracterização e classificação de resíduos sólidos no Brasil  
FONTE: NBR ABNT 10.004 (2004<sub>a</sub>)

Na FIG. 13 o ensaio de lixiviação, proposto pela ABNT, utiliza ácido acético e solução tampão de acetato, como meio lixiviante. O ensaio simula ácidos orgânicos, resultantes da decomposição da matéria orgânica em aterro sanitário presente em líquidos percolados, quando entram em contato com resíduos E/S. O ensaio de lixiviação usado no Brasil utiliza uma faixa ácida de pH, pois, em faixa ácida de pH a maioria dos contaminantes tem lixiviação máxima.

### 3.2.7. Conclusão

O protocolo canadense apresenta duas formas de utilizar e duas formas de dispor os resíduos E/S, que, dependendo da avaliação química ou física a que foram submetidos, serão dispostos ou utilizados. No caso da disposição, os resíduos podem ser dispostos em aterro sanitário industrial enquanto que para a utilização pode-se citar a utilização como material de pavimentação.

No protocolo da França a amostra do resíduo E/S é avaliado inicialmente em função dos aspectos físicos. Se as amostras dos resíduos apresentarem os resultados dentro dos limites de aceitação em termos de durabilidade e perda de massa, elas serão avaliadas quimicamente por meio do teste de lixiviação. Se não liberarem os contaminantes acima dos valores especificados, elas serão consideradas E/S. Por outro lado se o resíduo E/S não atender aos limites propostos nas seções I e II do protocolo, o resíduo não é considerado estabilizado e solidificado, sendo recomendado a realização do ensaio de lixiviação. Nesta situação, mesmo se for aprovado no ensaio de lixiviação o resíduo não é considerado E/S nas condições do protocolo, ou seja, a amostra estará estabilizada, mas não solidificada.

Com relação ao modelo dos EUA pode-se concluir que ele é amparado por vários instrumentos legais. Para a E/S a legislação de resíduos industriais normatiza a forma de projetar e operar as áreas de disposição de tais resíduos. Nos EUA, para dispor resíduo E/S é necessário avaliar o local de disposição em termos de área disponível, qualidade do solo, efeito da disposição do resíduo no lençol freático e efeito da disposição na população.

Com relação à avaliação do processo de E/S utilizado no Brasil, constata-se que não há um conjunto de ensaios na forma de um protocolo de avaliação para avaliar a E/S. Porém, existem ensaios não específicos para rejeitos e de forma não sistemática como o ensaio lixiviação, solubilização e absorção de água que avaliam o material E/S, mas não compara o desempenho do material de forma conjunta com critérios essenciais na avaliação.

# CAPÍTULO 4

## 4. ASPECTOS OPERACIONAIS E CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS E/S

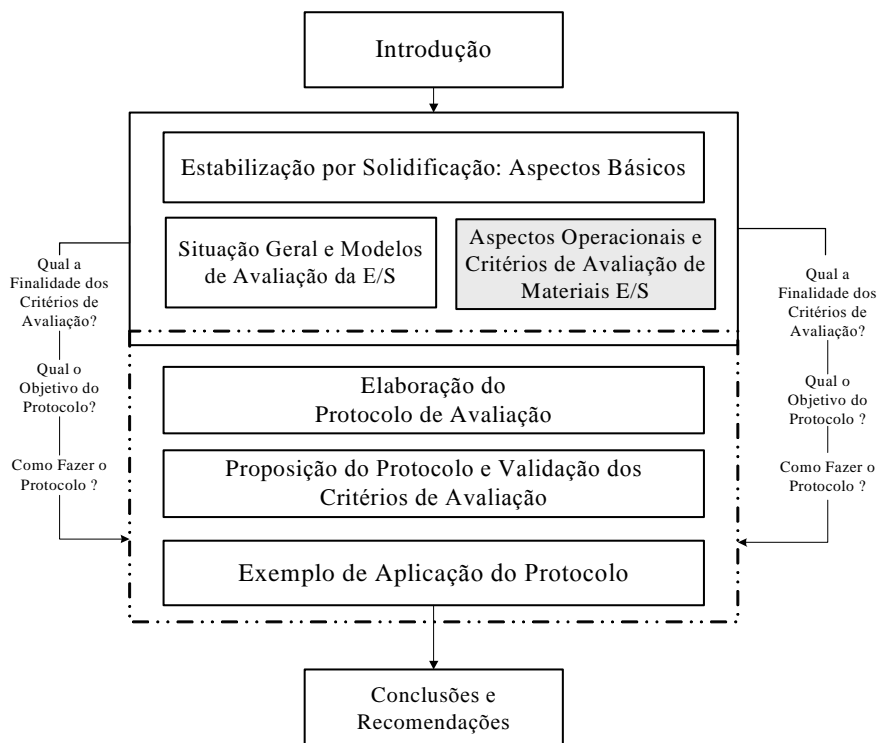


FIGURA 14 - Plano de tese com ênfase aos critérios de avaliação de materiais E/S

Neste capítulo, baseado em protocolos e normas utilizadas para avaliar materiais E/S é apresentada a relação dos aspectos operacionais e critérios de avaliação das principais agências (FIG. 14).

Vale ressaltar, que a maioria das agências não propõe aspectos e critérios de avaliação exclusivamente para materiais E/S, como é o caso do Brasil. Outras agências e Centros de pesquisas, como a AFNOR, U.S EPA e WTC adaptaram aspectos e critérios de avaliação a partir de normas do setor da construção civil, setor cerâmico e setor de cimento/concreto para fins de avaliação de materiais E/S.

Neste trabalho, busca-se a proposição de um protocolo de avaliação visando: (i) preparar amostras a serem E/S, tais como tipo de molde, tempo de moldagem e preparação das amostras para análise, umidade relativa e temperatura do laboratório e (ii) avaliar a E/S por meio de

critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes de amostras, quando for possível obtenção de corpos-de-prova com dimensões conhecidas e na forma de partícula entre 10 a 20 mm.

No QUADRO 4 destacam-se os aspectos operacionais como dimensão do molde, tempo de moldagem e preparação dos corpos de provas, umidade relativa e temperatura do laboratório, além dos critérios de avaliação (integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes).

QUADRO 4 - Aspectos e critérios de avaliação

ASPECTOS e CRITÉRIOS	PREPARAÇÃO e ENSAIOS	AGÊNCIA														
		AFNOR	WTC	U.S.EPA	NEN	CEN	AS	IRSA	JST	AENOR	ANS	ASTM	ABNT*	CHINA	DIN	KSLT
Aspecto Operacional	Dimensão Molde	X	X	-	X		-	X	-	X	X	-	X	X	X	-
	Tempo de Moldagem	-	X	-	-	X	-	-	-	X	X	-	X	X	X	-
	Tempo de Preparação dos CP	-	X	-	X	X	X	X	-	X	X	-	X	X	X	-
	Umidade Relativa (LAB)	-	-	-	-	X	-	X	-	X	X	-	-	-	X	-
	Temperatura (LAB)	X	X	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	-
	Resistência à Compressão	X	X	-	-	X	-	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	Absorção de Água	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	
	Umidificação/ Secagem	-	X	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	
Caracterização (auxílio)	Umidade	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	
	Massa Específica	-	X	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	
Imobilização dos Contaminantes	Lixiviação-Dinâmico <sup>1</sup>	X	-	X	X	-	-	-	-	-	X	X	-	-	-	
	Solubilização	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	
	Lixiviação-Extração <sup>2</sup>	X	X	X	-	-	X	X	X	X	-	-	X	X	X	X

Nota:

LAB: Laboratório, CP: Corpos de Provas, CNA: Capacidade de Neutralização Ácida; <sup>1</sup>: Lixiviação com renovação do meio lixivante, <sup>2</sup>: Lixiviação sem renovação do meio lixivante.

\* No Brasil, as normas existentes e os trabalhos publicados não se caracterizam como trabalhos formais para avaliar materiais E/S

#### 4.1. Aspectos operacionais

Os aspectos operacionais estão relacionados com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório. Os principais aspectos operacionais são os seguintes: idade das amostras, tipo e dimensão do molde, tempo de moldagem, temperatura e umidade relativa do ambiente (TAB. 8)

TABELA 8 - Resumo dos aspectos operacionais de diversas agências

Agência	1	2	3	4	5	6
	Idade das amostras (dias)	Tipo de Molde	Dimensão do Molde	Tempo de Desmoldagem	T (°C)	UR (%)
CEN - Bloco Europeu	2, 7 e 28	<sup>1</sup> Par	4 x 4 x 16 cm	24 h	20 ± 1	> 90
AFNOR-França	-	Par	4 x 4 x 8 cm	24 h	20 ± 5	-
ABNT*-Brasil	28	<sup>2</sup> Cil	5 cm (d) e 10 cm (h)	24 h	24 ± 4	50 a 100
DIN-Alemanha	2, 7 e 28	Par	4 x 4 x 16 cm	24 h	20 ± 1	> 90
AENOR-Espanha	2, 7 e 28	Par	1 x 1 x 6 cm	24 h	25	Até 100
ANS -EUA	1	Cil	Diâmetro mínimo: 3,0 cm (d) e 10 cm (h)	24 h	30,5 ± 3,5	92
CHINA TCLP – China	28	Cubo	7,7 x 7,7 x 7,7 cm	24 h	20 ± 5	-
AS – Austrália	28	-	-	-	-	-
WTC-Canadá	56 e 84	-	<sup>3</sup> 7,6 cm(d)x7,6 cm(h), <sup>4</sup> 5x5x5 cm <sup>3</sup> , <sup>5</sup> 4,5cm (d)x7,4 cm(h)	7 dias	22 ± 3	-
IRSA/Unicimento (Itália)	7, 28 e 90	Par	4 x 4 x 16 cm	-	20 ± 1	> 90

Nota:

<sup>1</sup>Paralelepípedo; <sup>2</sup>Cil: Cilindro; <sup>3</sup>Condutividade Hidráulica; <sup>4</sup>Resistência à Compressão; <sup>5</sup>Resistência à secagem/umidificação; (d) Diâmetro, (h): Altura; UR: Umidade relativa; T: Temperatura.

\* No Brasil, as normas existentes e os trabalhos publicados não se caracterizam como trabalhos formais para avaliar materiais E/S.

##### 4.1.1. Idade das amostras

A idade das amostras está relacionada com o tempo compreendido entre a adição da água aos aglomerantes (no caso de cimento, hidróxido de cálcio e pozolanas por exemplo) e contaminantes e a realização dos ensaios. O tempo de preparação das amostras é importante por

influir na resistência à compressão de materiais E/S. Com a elevação da idade das amostras há aumento da resistência à compressão (PARK, 2000).

Investigando a hidratação/solidificação de resíduos contendo metais pesados, usando matrizes contendo aglomerante hidráulico PARK (2000) encontrou uma resistência à compressão de 6,37; 17,85; 22,50 e 33,24 MPa para 1, 3, 7 e 28 dias respectivamente em matrizes, mostrando que com a elevação da idade das amostras há aumento na resistência à compressão. Por outro lado, para materiais a base de polímeros modificados o tempo de preparação e o tempo de moldagem de 24 horas no interior do molde é suficiente para adensamento do corpo de prova no interior dos moldes (LIN et al.1995).

A TAB. 8 mostra que ocorre variação do tempo de preparação das amostras de diferentes normas. Comparando as diversas agências observa-se que no tempo de preparação das amostras há bastante variação. O tempo pode variar de 1 até 90 dias, com intervalos de tempo iguais a 2, 7, 28, 30, 56 e 84 dias para iniciar a realização dos ensaios.

Resultados de pesquisas sobre a E/S em matriz de cimento, mostram que no período de preparação compreendido entre 07 e 28 dias ocorre a formação dos principais produtos de hidratação na composição final dos produtos quando se emprega cimento Portland comum. Segundo ALBA et al. (2001), NEVILLE, (1997) e POLLETINE et al. (2001), os principais produtos da hidratação : (i) *Alita*, na faixa entre 60 a 67% e (ii) *Belita* na faixa entre 17 a 25%, são obtidos no período compreendido entre 7 e 28 dias).

Dentre as agências apresentadas, os maiores períodos de preparação em que os resíduos E/S são submetidos são respectivamente 84 e 90 dias, oriundos das normas do Canadá (WTC) e Itália (IRSA). Por exemplo, o protocolo do Canadá (WTC) recomenda períodos de preparação (cura) diferentes conforme o teste a ser realizado, ou seja, para ensaios como densidade aparente, umidade e resistência à compressão o tempo de cura é aproximadamente  $56 \pm 7$  dias. Para os ensaios de lixiviação e capacidade de neutralização ácida o tempo é de 84 dias após a preparação da amostra (WTC, 1991 e STEGEMANN e CÔTÉ, 1991). Para disposição do material em aterro sanitário é adotado uma resistência igual a 0,44 MPa antes dos corpos de provas serem imersos em água, e 0,35 MPa após os corpos serem imersos em água.



A norma da Itália, após diferentes períodos de preparação dos corpos de provas (7, 28 e 90 dias), eles são submetidos ao ensaio de resistência à compressão, sendo o valor de 2,94 MPa usado para avaliar o material após 28 dias de preparação. Na Comunidade Européia e Alemanha, inicia-se a avaliação com apenas dois dias e com o tempo de preparação de no máximo de 28 dias (CEN 1961-1, 1994; DIN 1164, 1994).

Na Espanha o tempo para realização dos ensaios são 2, 7 e 28 dias (AENOR 80.101,1985<sub>a</sub>). A norma da Itália, o produto E/S é avaliado até aos 90 dias.

Para preparar corpos de provas, o procedimento da Austrália (AS) recomenda o uso de uma relação sólido/água deionizada entre 0,30 a 0,44. Na Austrália os corpos de provas são preparados por um período de 28 dias. Após este período, os corpos de provas são triturados para se obter partículas menores que 2,4 mm (AS 4439-3, 1997). Na China a norma para avaliar o resíduo solidificado recomenda o tempo de 28 dias à temperatura de  $20 \pm 5$  °C (YOUCAI et al. 2002).

O ensaio comumente usado no Brasil é aquele preconizado pela ABNT NBR 7215 para o setor de cimento, que recomenda que os corpos-de-prova sejam preparados por períodos de 28 dias, sob uma temperatura de  $24 \pm 4$ °C e umidade relativa superior a 50% (ABNT NBR 7215, 1996).

#### **4.1.2. Tipo do molde**

O tipo de molde é importante para padronizar a preparação das amostras e avaliar equitativamente os materiais E/S. A TAB. 9 mostra as diferenças existentes entre os tipos de moldes e o volume dos corpos-de-prova (cm<sup>3</sup>) estabelecidos por diversas normas. Os moldes são podem ser confeccionados com materiais do tipo polimérico, madeira ou metal (WTC, 1991 e STEGEMANN e CÔTÉ, 1991).

Há variação significativa entre os volumes das normas, podendo variar entre 6,00 cm<sup>3</sup> a 456,53 cm<sup>3</sup>. Quanto aos tipos de moldes, em diversos trabalhos publicados na área de E/S, são usados moldes na forma de paralelepípedo, cubo e de cilindro reto (AFNOR NF X31-211, 1994;

WTC, 1991; ABNT NBR 7215, 1996; NEN 7345, 1995; AENOR, 1985<sub>b</sub>; AS 4439/3, 1997; IRSA/UNICIMENTO, 1991; YOUCAI et al. 2002; ANS 16.1, 2003).

TABELA 9 - Volume do molde e tipo de sólido de protocolos e normas de avaliação

Protocolos e Normas	Volume (cm <sup>3</sup> )	Tipo de Sólido
Agence Française de Normalization - AFNOR	128,000	Paralelepípedo
Wastewater Technology Center - WTC	344,770 <sup>1</sup> 125,000 <sup>2</sup> 145,300 <sup>3</sup>	Cilindro Cubo Cilindro
Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT*	196,360	Cilindro
European Committee for Standardization - CEN	256,000	Paralelepípedo
Asociación Española de Normalizacion y Certificacion - AENOR	6,000	Paralelepípedo
China TCLP Standard	456,530	Cubo
Deutsches Institut Für Normung - DIN	256,000	Paralelepípedo
American Nuclear Society - ANS 16.1	70,690	Cilindro
Australian Standards Institute - AS	-	Qualquer tipo
Istituto di Ricerrca Sulle e Acqua - IRSA/UNICIMENTO	256,000	Paralelepípedo

Nota:

<sup>1</sup>Para o ensaio de condutividade hidráulica; <sup>2</sup>Para os ensaios de resistência à compressão, congelamento/descongelamento, secagem/umidificação; <sup>3</sup>Para o ensaio de Lixiviação, capacidade de neutralização ácida e massa específica.

\* No Brasil, as normas existentes e os trabalhos publicados não se caracterizam como trabalhos formais para avaliar materiais E/S

O protocolo do Canadá utiliza moldes no formato com diferentes dimensões de acordo com o ensaio a ser realizado e com base no critério de avaliação. Ele estabelece ainda que para o ensaio de condutividade hidráulica o volume seja igual a 344,77 cm<sup>3</sup> e que seja usado molde cilíndrico. Para o ensaio de resistência à compressão o volume do molde é 125,00 cm<sup>3</sup> em formato de cubo. Para o ensaio de resistência à secagem/umidificação o volume é de 145,30 cm<sup>3</sup> e o formato é cilindro. O enchimento do molde deve ser realizado lentamente com aplicação de uma leve pressão para assegurar o enchimento uniforme da mistura (WTC, 1991 e STEGEMANN e CÔTÉ, 1991).

Na norma da Espanha, o volume do molde é de aproximadamente  $6,00 \text{ cm}^3$  e o formato do corpo de prova do tipo paralelepípedo. O ensaio recomenda que as pastas a serem solidificadas, sejam moldadas em corpos de provas com dimensões de  $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}$ . Neste caso, o molde é usado para o ensaio de resistência à compressão (AENOR, 1985<sub>b</sub>).

A norma da Austrália não especifica as dimensões do molde apenas especifica a relação entre líquido/sólido e o volume da solução extratora em relação à massa do corpo de prova no ensaio de lixiviação (AS 4439-3, 1997).

As agências da Alemanha (DIN) Comunidade Européia (CEN) e Itália (IRSA) são idênticas em termos de dimensões e tipo de molde. Os corpos de provas são preparados utilizando moldes com as seguintes dimensões  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$  e são específicas para o setor de cimento/concreto.

Na França os corpos de provas são confeccionados nas dimensões  $4 \times 4 \times 8 \text{ cm}$  (formato paralelepípedo) e os ensaios são realizados em triplicata para os testes de absorção de água, umidificação e secagem, resistência à compressão, fração de fragmentos e lixiviação. (AFNOR NF X31-211, 1994). O teste da Sociedade Nuclear Americana (ANS 16.1, 2003) utiliza cilindro nas dimensões de no mínimo  $3 \text{ cm}$  de diâmetro e  $10 \text{ cm}$  de altura, com uma relação entre altura/diâmetro  $3 \text{ cm}$ , sendo o corpo de prova indicado para o teste de lixiviação.

No Brasil não existe especificação para o tipo de molde, quando se deseja preparar materiais E/S. Baseado em referências, (YOUCAI et al. 2002; PINTO et al. 2002) e em normas (AFNOR NF X31-211, 1994; WTC, 1991; NEN 7345, 1995), constatou-se que o tipo de molde apresenta variações no formato, tais como: molde cilíndrico, cúbico e paralelepípedo. Esta variação é em função de cada agência. Por outro lado, PINTO et al. (2002) e OLIVEIRA et al. (2002) utilizaram moldes cilíndricos com  $5 \text{ cm}$  de diâmetro e  $10 \text{ cm}$  de altura, baseado em molde do setor cimento/concreto.

#### 4.1.3. Tempo de desmoldagem

No caso do Brasil, não existe especificação para o tempo de desmoldagem quando se deseja preparar materiais E/S. O tempo de moldagem é importante para preparação das amostras sob dois aspectos: i) para dar o formato desejado ao corpo de prova ii) e para garantir a ocorrência das reações iniciais entre os aglomerantes e os contaminantes (ALBA et al. 2001; NEVILLE, 1997; POLLETINE et al. 2001). O GRAF., 2 apresenta a diferença do tempo de desmoldagem adotado pelo WTC quando comparado com diversas agências.

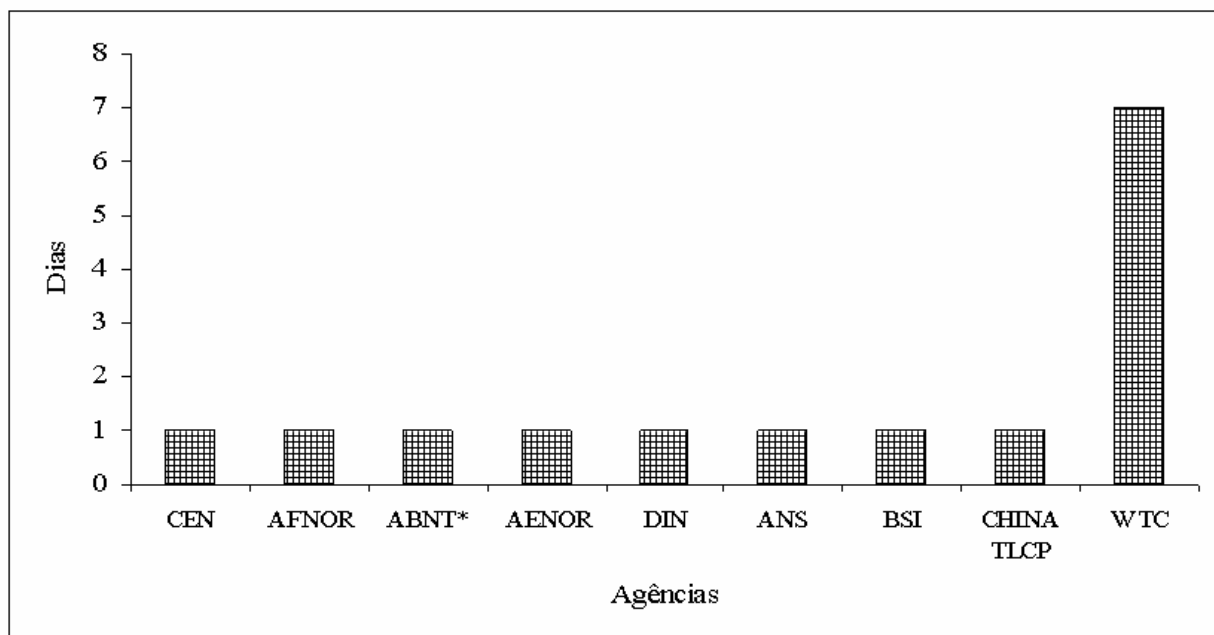


GRÁFICO 2 - Relação de agências e tempo de desmoldagem

Comparando o tempo de desmoldagem das diversas agências, apenas o protocolo do Canadá (WTC) recomenda a permanência no molde por sete dias. Nas demais, como a Comunidade Européia (CEN), França (AFNOR), Brasil (ABNT), Espanha (AENOR), Alemanha (DIN), EUA (ANS), Reino Unido (BSI) e China (CHINA TLCP) o período de 24 horas é o mais indicado para que os corpos de provas permaneçam no interior do molde. Vale ressaltar ainda que, as normas citadas são originárias dos setores de cimento e concreto e adaptadas para avaliar materiais E/S.

#### 4.1.4. Temperatura e umidade relativa

Segundo STEGEMANN e BUENFELD (2003) a temperatura e umidade relativa do ambiente em que se realiza a preparação dos corpos de provas, são importantes por influenciar na resistência à compressão, além de contribuir para que os corpos de provas sejam avaliados uniformemente.

Esses autores realizaram trabalho e concluíram que a resistência à compressão apresentou comportamento diretamente proporcional em função da elevação da temperatura e umidade relativa, pois na faixa de temperatura compreendida entre - 8 a + 82°C ocorreram aumento da resistência à compressão, ou seja, na medida em que a temperatura do ambiente aumentava a resistência à compressão também aumentava.

Na TAB. 8 a temperatura e umidade relativa do ambiente (laboratório) em que são elaborados os corpos de provas variam respectivamente entre 15 a 34°C e 50 a 100%. No GRAF., 3 a temperatura média situa-se na faixa de 20°C, que é proposta pela norma da França (AFNOR), China (CHINA TCLP), Comunidade Européia (CEN), Alemanha (DIN), IRSA (Itália). Ela é a temperatura média que aparece mais vezes. A maior temperatura está na faixa de 34 °C EUA (ANS), enquanto as menores estão na faixa de 15 °C (AFNOR e CHINA TCLP).

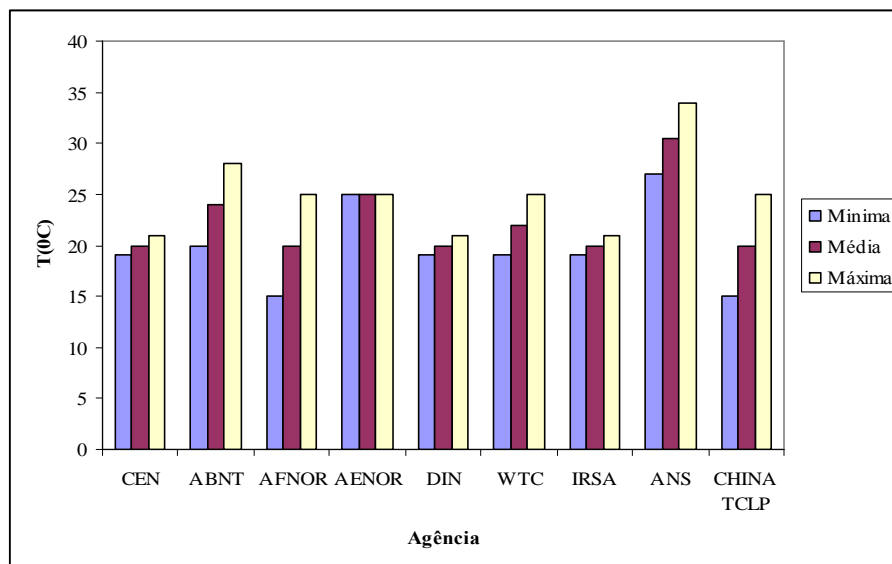


GRÁFICO 3 - Relação de agências e temperatura do ambiente de cura

A umidade relativa do ambiente varia entre 50 e 100%. Os procedimentos da Comunidade Européia (CEN) e da Itália (IRSA) utilizam valores maiores que 90% sem especificar o limite máximo. A umidade relativa utilizada pela agência ANS é na ordem de 92%. As normas da Espanha (AENOR) e do Brasil (ABNT) recomendam trabalhar numa faixa entre 50 a 100% de umidade relativa. No caso do Brasil, a norma que recomenda esta faixa é aquela do setor de cimento (ABNT NBR 7215,1996).

## **4.2. Critérios relacionados à integridade/durabilidade**

Os critérios de integridade/durabilidade estão relacionados com os ensaios de permeabilidade, congelamento e descongelamento, resistência à compressão, absorção de água, umidificação/secagem.

### **4.2.1. Resistência à compressão**

O ensaio de resistência à compressão é comumente utilizado por vários autores como meio para avaliar a integridade de materiais E/S, quando submetidos a determinadas condições de compressão (STEGEMANN e BUENFELD 2003 e MINOCHA et al. 2003).

A resistência à compressão é influenciada pela idade dos corpos de prova, temperatura do ambiente em que as amostras são preparadas e pela relação líquido/sólido. Em trabalhos realizados para avaliar materiais E/S constatou-se que: i) na medida em que se eleva a temperatura do ambiente em que as amostras estão sendo preparadas a resistência à compressão também aumenta, ii) em relação a idade dos corpos-de-prova, a resistência à compressão aumenta na medida em que se eleva o período de preparação e iii) na relação entre água e agentes solidificantes, constata-se que a resistência à compressão decresce na medida em que aumenta a relação água e agentes solidificantes. O ideal é usar L/S entre 0,48 a 0,60. A relação água/cimento (g/g), apresenta importante efeito na resistência em matrizes de cimento, ocorrendo diminuição da resistência à compressão com o aumento da relação água/cimento (PARK, 2000).

O protocolo do Canadá (WTC, 1991) e a norma do Reino Unido utilizam no ensaio de resistência à compressão moldes no formato cúbico com dimensões de 50 mm. No protocolo do Canadá o resultado é expresso em MPa (megapascal) e os corpos de provas a serem submetidos à resistência à compressão permanecem no ambiente em que estão preparados por um período de  $56 \pm 7$  dias (STEGEMANN e CÔTÉ, 1996). Por outro lado o protocolo da França avalia o material em  $\text{kN.cm}^{-2}$ .

No Brasil a resistência à compressão é usada para avaliar materiais E/S com base na norma brasileira de diversos setores como: o setor de cimento e concreto conforme a NBR 7215 que é específica para avaliar cimento Portland (ABNT NBR 7215, 1996) e o setor cerâmico para alvenaria conforme NBR 7170 que é específica para avaliar materiais maciços (ABNT NBR 7170, 1986).

Os parâmetros usados para avaliar materiais E/S variam em função do uso final. Para materiais a base de aglomerantes hidráulicos a U.S EPA recomenda o valor de 350 kPa que corresponde a 0,35 MPa para ser disposto em aterro sanitário. Na Holanda e na França o valor limite para disposição em aterro é igual a 1 MPa. O WTC (Canadá) recomenda resistência à compressão igual a 3,5 MPa para disposição em aterro sanitário industrial e 0,35 MPa para aterro de resíduos urbanos (SPENCE e SHI, 2005). Na Itália o valor mínimo para resistência à compressão é igual a  $30 \text{ kg.cm}^{-2}$  (2,94 MPa) para avaliar material E/S, sem especificar a utilização ou disposição. Na Holanda é estipulado valor entre 3 a 5 MPa para aplicação do resíduo E/S como material de camada de base em rodovias. No Reino Unido o resíduo E/S pode ser usado como material de camada de base e cobertura apresentando um valor de referência para a resistência à compressão entre 4,5 a 7 MPa e 10 a 15 MPa respectivamente.

Para materiais termoplásticos como o polietileno os resultados da resistência à compressão são geralmente  $\geq$  a 14 MPa, enquanto que para aglomerantes a base de betume a resistência à compressão situa-se na faixa de 0,9 a 1 MPa (SPENCE e SHI, 2005).

PABLOS (1995) corrobora a afirmação de OLIVEIRA (1992), em que a resistência à compressão é importante para utilização ou disposição de resíduos E/S para informar sobre a possível fragmentação durante a utilização ou disposição.

Dependendo da resistência mecânica do material E/S o mesmo pode ser usado como: material para execução de obras de alvenaria sem função estrutural, como material de cobertura pavimentação em obras de rodovias, uso em cerâmica vermelha (tijolos maciços, blocos cerâmicos e telhas) e fabricação de artefatos de concreto. Da mesma forma o mesmo pode ser disposto em aterro sanitário industrial, em uma célula especial (mono-disposição) ou em co-disposição com resíduos sólidos urbanos.

#### **4.2.2. Absorção de água**

A absorção de água exerce influência na lixiviação e resistência à compressão. O aumento da absorção de água diminui a resistência à compressão e conseqüentemente aumenta a lixiviação. STEGEMANN e CÔTÉ (1990) relatam a importância do ensaio de absorção de água para avaliar o material resultante da E/S.

O protocolo da França (AFNOR), NF X31 211 estabelece procedimentos e parâmetros para o ensaio de absorção de água relacionando-o à porosidade aparente da matriz solidificada. A norma recomenda que se deva trabalhar com corpos de provas condicionados em estufa a 103 °C, relação L/S 10:1 e duração do ensaio igual a dezesseis horas. É especificado o emprego de água desmineralizada com resistividade maior que 0,2 M $\Omega$ .cm (AFNOR NF X31-211, 1994).

No Brasil, alguns trabalhos realizados para avaliar produtos E/S utilizam a norma da ABNT NBR 9778, que avalia a absorção de água em material sólido. No ensaio a absorção de água é avaliada a porosidade do material endurecido ou E/S (ABNT NBR 9778, 1987<sub>b</sub>).

A TAB. 10 associa valores para a resistência à compressão e a capacidade de absorção de água para a E/S de lodo de indústria de curtume utilizando seis diferentes composições [40]: i) cimento/resíduo; ii) cimento/bentonita/argila organofílica/resíduo; iii) cimento/argila organofílica; iv) cimento; v) cimento/bentonita/argila organofílica e vi) cimento/bentonita.



TABELA 10 - Influência da absorção de água na resistência à compressão

Tratamento <sup>1</sup>	Resistência à Compressão (MPa)	Absorção de Água (%)
Tratamento 1	17,1	37,5
Tratamento 2	28,9	32,2
Tratamento 3	31,6	29,9
Tratamento 4	33,2	29,8
Tratamento 5	35,7	28,6
Tratamento 6	37,0	28,1

<sup>1</sup> Tratamento de resíduos de curtume com emprego de cimento Portland comum, argila organofílica e betonita  
 FONTE: Adaptado de PINTO et al. 2002

Baseado nos valores da TAB. 10 a resistência à compressão é influenciada pela absorção de água (porosidade), ou seja, na medida em que a absorção de água diminui a resistência à compressão se eleva.

#### 4.2.3. Umidificação/secagem

O ensaio de umidificação/secagem 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, ou seja, umidificação do material com água a  $22 \pm 3$  °C e secagem a  $105 \pm 5$  °C, visando avaliar a durabilidade ao longo prazo e a perda de massa após sucessivos períodos de umidificação/secagem. Neste caso, a amostra é umidificada com água e posteriormente submetida à secagem.

No protocolo da França o material E/S é avaliado após 06 ciclos de umidificação e secagem e geralmente após 28 dias da preparação da amostra. Neste caso após 06 ciclos de secagem e umidificação a perda em peso não deve ser superior a 15% (AFNOR X31- 211, 1994). No Canadá o teste de resistência à umidificação/secagem é iniciado entre  $56 \pm 7$  dias após preparação da amostra, utilizando resíduo solidificado em moldes de 4,5 cm de diâmetro e 7,4 cm de altura. O ensaio de resistência à umidificação/secagem é realizado a temperatura igual a

$105 \pm 5$  °C, em que após sucessivos ciclos de umidificação e secagem (12 ciclos) é avaliada a perda de peso em relação à massa inicial (WTC, 1991).

Em trabalho realizado por STEGEMMAN E CÔTÉ (1990) utilizando o ensaio de umidificação/secagem na avaliação de materiais E/S, os resultados mostraram que do total de materiais avaliados, 73% foram aprovados no ensaio, ou seja, os materiais avaliados apresentaram no final de 12 ciclos de umidificação/secagem, perda de massa não superior a 15% da massa inicial.

### **4.3. Critérios relacionados à imobilização dos contaminantes**

O ensaio de lixiviação é o ensaio mais comum para avaliar a imobilização dos contaminantes. Ele avalia o potencial do material lixiviado em liberar determinados tipos de contaminantes e conseqüentemente fornece informações sobre a classificação do resíduo, além de avaliar se o mesmo deve ser submetido a um processo de tratamento (REDDI e INYANG, 2000).

Quando um resíduo é posto em contato com a água partes de seus constituintes são dissolvidos. Este processo é chamado de lixiviação. O solvente pode ser a água ou ácido, chamado de meio lixivante e o produto resultante da lixiviação, é denominado de lixiviado.

A imobilização dos contaminantes em resíduos tratados pela E/S é usualmente avaliada por meio do teste de lixiviação (CATALAN et al. 2002). Os métodos de lixiviação existentes são classificados em função da renovação da solução extratora, podendo ser do tipo dinâmico (com renovação) e estático (sem renovação), ou seja, lixiviação/extração (SPENCE e SHI, 2005).

#### 4.3.1. Lixiviação com renovação do meio lixiviante: Método Dinâmico

No método dinâmico o lixiviante é continuamente renovado em intervalos de tempo pré-determinados. O GRAF., 4 mostra as principais características dos ensaios dinâmicos, referentes aos testes de lixiviação da ANS (EUA), da NEN (Holanda) e da AFNOR (França).

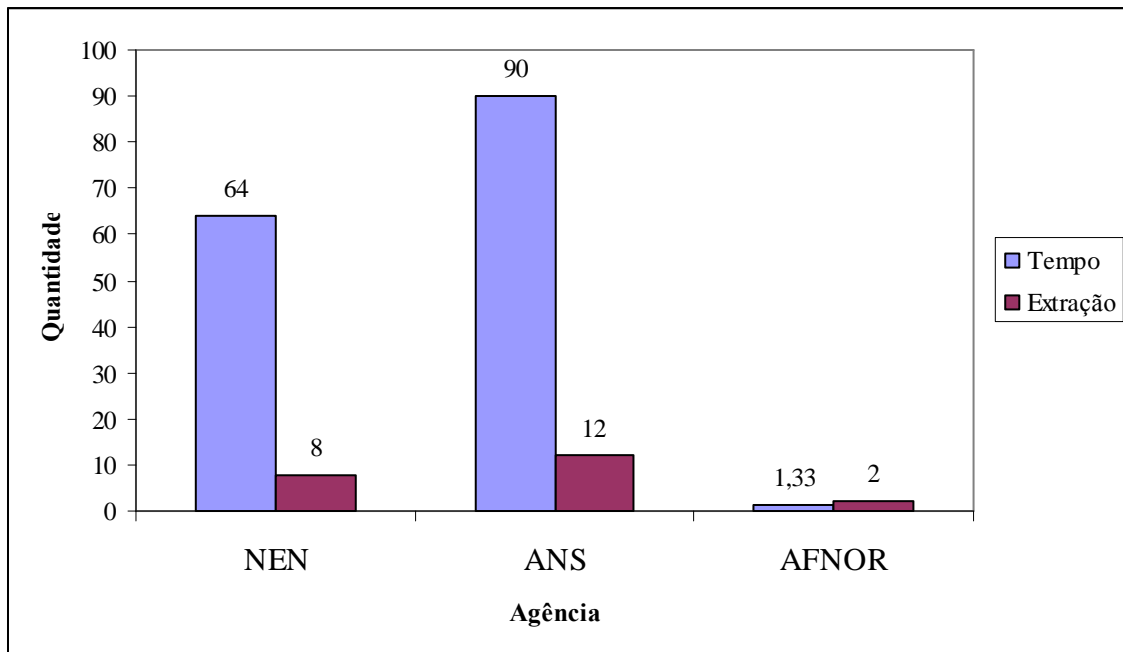


GRÁFICO 4 - Ensaios de lixiviação dinâmicos: NEN x ANS x AFNOR

Os ensaios no GRAF., 4 são realizados com a amostra na forma de um corpo monolítico, ou seja, sem trituração da amostra. O Teste de Lixiviação da ANS 16.1, assemelha-se ao teste de lixiviação da Agência Internacional de Energia Atômica. O ensaio foi desenvolvido para determinar a lixiviabilidade de resíduos radioativos solidificados. Ele foi designado para uso em um bloco sólido, não podendo ser aplicado a materiais pulverizados ou na forma de pequenas partículas (ANS 16.1, 2003).

O teste da ANSI 16.1 requer um cálculo acurado da área superficial do corpo de prova (forma monolítica) de modo que a difusibilidade possa ser determinada, e então a velocidade de perda de poluentes para quantidades maiores do resíduo possa ser prevista. No teste ANS 16.1, uma amostra de resíduo solidificado é enxaguado num meio lixiviante de água desmineralizada. Seguindo-se ao enxágüe de 30 segundos, a amostra é deixada em repouso em um recipiente

(béquer) com característica não reativa (usualmente vidro) por intervalos de tempo específicos. O meio lixiviante é removido e substituído após cada extração (GRAF., 4). O teste produz um número denominado índice de lixiviabilidade que pode ser relacionado com o coeficiente de difusão.

O ensaio proposto pela norma holandesa NEN 7345 (*Tank Leaching Test*) permite uma avaliação do material em diferentes estágios de uso, sem que para isto seja necessária a trituração da amostra solidificada. A norma holandesa é realizada num corpo de prova monolítico (ensaio não destrutivo do corpo de prova) com dimensões mínimas de 40 mm, devendo ficar imerso em água acidificada durante o período de 64 dias, dividido em 08 etapas (NEN 7345, 1995). O ensaio NEN 7345 está sendo normalizado como padrão para a Comunidade Européia para avaliar materiais E/S sob o nome de *Dynamic Monolithic Leaching test* (DML Test).

Este procedimento permite verificar também se a lixiviação ocorre pelo mecanismo de difusão. No GRAF., 4 o líquido lixiviado é avaliado durante um período de 64 dias distribuídos em 8 extrações, em que a lixiviação de um determinado componente é calculada para cada uma das oito etapas, por meio da relação entre a massa do lixiviado num dado volume de solução pela área do corpo de prova. Logo, a lixiviação é calculada cumulativamente em função da área do corpo de prova monolítico. O ensaio consiste em imergir as amostras numa solução de água acidificada mantendo-se um pH igual a  $4 \pm 0,2$ , utilizando ácido nítrico (1 N). A razão líquido/sólido é de aproximadamente 4:1 a 5:1 e o extrato é avaliado durante oito etapas correspondendo a: 0,25; 1,0; 2,25; 4,0; 9,0; 18,0; 36,0 e 64,0 dias de imersão do corpo de prova.

O ensaio da França (AFNOR) pode ser do tipo dinâmico e estático. Do tipo dinâmico, a norma recomenda que a massa do corpo monolítico tenha no mínimo em torno de 100g, seja usada água desmineralizada como meio lixiviante e a relação L/S em torno de 10:1, utiliza-se agitador na forma de vibracional ou orbital e o número de extrações seja maior que duas extrações, com o tempo de contato do corpo monolítico com a solução extratora de 16 horas para cada extração (AFNOR X31-210, 1998).

#### 4.3.2. Lixiviação sem renovação do meio lixiviante: Método Estático (lixiviação/extração)

No método de lixiviação estático, a solução lixiviante fica em contato com o material por um período de tempo específico, sem haver renovação, ou seja, é realizada apenas uma extração (principal característica e que a diferencia do método dinâmico). No GRAF., 5 as principais características dos ensaios estáticos referentes aos testes de lixiviação da TCLP, ABNT e AFNOR.

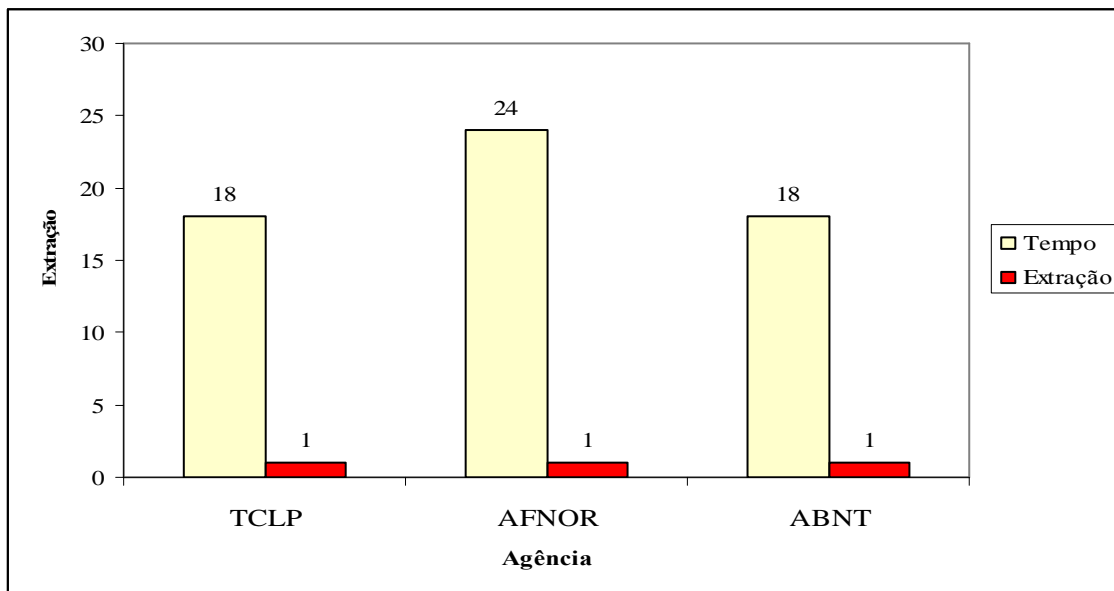


GRÁFICO 5 - Lixiviação/extração: TCLP x ABNT x AFNOR

O ensaio de lixiviação do tipo estático, da U.S EPA (TCLP) e AFNOR, recomendados respectivamente pelas agências americana e francesa, simulam diferentes cenários de disposição, como por exemplo, em aterro sanitário industrial (AFNOR X31-210, 1998) e aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos (U.S EPA 1311, 1992<sub>b</sub>). No Brasil, é utilizado o ensaio de lixiviação conforme a NBR 10.005 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que é baseada na U.S EPA 1311 dos EUA. O método TCLP é um método estático de lixiviação/extração com agitação. Foi proposto pelos EUA em 1986 e simula o potencial de lixiviação de um resíduo quando este é disposto em aterro sanitário ou disposto na forma de co-disposição com resíduos sólidos urbanos.

O ensaio de lixiviação do Brasil (ABNT NBR 10.005) é um método de extração do tipo estático com agitação. Foi proposto em 2004, e como nos EUA simula o potencial de lixiviação de um resíduo quando este é disposto em aterro sanitário ou disposto na forma de co-disposição com resíduos sólidos urbanos.

A norma de lixiviação do Brasil apresenta como características: i) na preparação da amostra utilizam-se 100 g de resíduo, sendo feito o corte/trituração e moagem (com tamanho máximo de partícula 9,5 mm) além da separação sólido/líquido sem a realização do teste de integridade estrutural, ii) o meio usado como lixiviante é o ácido acético 0,1N com pH inicial de 4,93 e posteriormente regulado a 2,88, iii) a razão líquido/sólido é de 20:1 e a agitação do lixiviante da amostra triturada é efetuada em agitador rotacional do tipo end-over-end e iv) o período do ensaio é de 18 horas (para apenas uma lixiviação) e a filtração é realizada com fibra de vidro a base de boro silicato 0,6 a 0,8  $\mu\text{m}$  (ABNT NBR 10.005, 2004<sub>b</sub>).

No ensaio da NBR 10.005, procedimentos especiais são utilizados para testar na amostra a presença de componentes orgânicos voláteis dentro do extrato. Eles utilizam um aparelho de extração com vedação especial composto por um recipiente cilíndrico com um selo hermético em cada extremidade. A extração ocorre em extrator de espaço zero (*headspace*) hermeticamente fechado, que mantém a concentração dos orgânicos voláteis dentro do fluido a ser testado. Na França quando se utiliza o ensaio do tipo lixiviação/extração deve-se usar: amostra com partículas menores que 9,4 mm, massa igual a 100 g, meio lixiviante a base de água deionizada e apenas uma extração com tempo igual a 24 horas.

O QUADRO 5 mostra as características de diversos ensaios de lixiviação, tais como: agitação, massa da amostra, relação Líquido:Sólido (L/S), solução extratora, tempo do ensaio e tamanho da amostra (granulometria). Pode-se citar como ensaios: EP 1310 (EUA), Method Wet (EUA), MEP 1320 (EUA), CEN 12.457 (Europa), JIS 73 (Japão). AS 4439-3 (Austrália) e DIN 38.415 S4 (Alemanha).

QUADRO 5 - Características de diversos ensaios de lixiviação

Ensaio	Agitação	Massa (g)	L/S	Solução Extratora	Tempo (h)	Tamanho da Amostra
EP-1310	Agitação (Vibracional)	100	20:1	Água Destilada Acético 0,5 N	24 a 28	Não Monolítica
Method WET	Extrator rotacional	50	10:1	Citrato de sódio 0,2 M	48	Triturada com partículas até 0,45 µm
ASTM D3987	Agitação (Vibracional)	700	4:1	Água Destilada	48	Como recebida
MEP 1320	Agitação (Vibracional)	100	20:1	Ácido Acético Ácido Sulfúrico Ácido Nítrico	24 a 28	Não Monolítica e com Redução do tamanho
CEN 12457	Rotação 0,5 rpm	-	10:1	Água destilada	24	-
JIS 73	Agitação horizontal (200 rpm)	50	10:1	Água deionizada HCl a 10%	6	Menor que 2 mm
AS 4439-3	Rotacional (30 rpm)	-	10:1	Ácido Acético	18	Partículas menores que 2,4 mm
DIN 38415 S4	Leve rotação inicial do frasco	100	10:1	Água deionizada	24	Reduzir para valores menores que 10 mm

#### 4.3.3. Solubilização

Esta Norma fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10004 como classe II A: não-inertes e classe II B: inertes. Esta Norma não se aplica a resíduos ou materiais no estado líquido (ABNT NBR 10.006, 2004).

Segundo CONNER (1990) a faixa de pH alto é desejável para que os contaminantes tenham solubilidade mínima, principalmente na faixa entre 7,5 e 11. MASSARDIER et al. (1997), afirma que a solubilidade do contaminante está relacionada à variação de pH em que é submetido.

Segundo LU et al. (1985), o pH do extrato solubilizado de determinado material ou resíduo afeta a especiação dos contaminantes, influenciando na precipitação e dissolução dos mesmos. Em condições baixas de pH: i) ocorre aumento da solubilização dos constituintes químicos e ii) diminui a capacidade dos contaminantes de se ligarem com o aglomerante utilizado.

#### 4.5. Conclusão

Com base no que foi analisado sobre os critérios de avaliação de materiais E/S pode-se concluir que eles apresentam como objetivos principais, realizar uma avaliação crítica do produto solidificado em termos de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. As principais características dos critérios relacionados à integridade/durabilidade e o porquê da sua aplicação estão apresentadas a seguir:

- Resistência à compressão: A resistência à compressão de materiais hidráulicos é influenciada da seguinte forma: i) aumenta na medida em que se eleva a temperatura do ambiente em que as amostras estão sendo preparadas (aglomerantes hidráulicos) ii) aumenta na medida em que se eleva a idade das amostras antes de realizar os ensaios iii) decresce na medida em que aumenta a relação entre a água e agentes solidificantes e iv) Para materiais termofixos e termoplásticos, a resistência à compressão pode ser influenciada por aspectos operacionais (tempo de moldagem e preparação);
- Absorção de água: Influencia na lixiviação e resistência à compressão. Em produtos E/S (geralmente a base de cimento, hidróxido de cálcio, pozolanas e argilas), o aumento da absorção de água diminui a resistência à compressão e favorece o aumento da lixiviação das matrizes E/S;
- Resistência à umidificação/secagem: No ensaio, a mudança do estado físico em que é submetida a amostra, ou seja, o contato do material na presença de água à  $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$  e posteriormente secagem em estufa a  $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , é importante para verificar a integridade e durabilidade do material, e sobretudo simular as condições de disposição do material a intempéries.

Em relação ao critério de imobilização dos contaminantes, o ensaio de lixiviação é usado devido a sua capacidade de verificar a estabilidade química de resíduos submetidos a E/S. O teste de lixiviação avalia o potencial do resíduo em liberar determinados tipos de contaminantes, mostrando se o resíduo atende às normas estabelecidas.

Além de critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, que existem ensaios que auxiliam na avaliação, mas não são decisivos ou essenciais para avaliar o material E/S. Dentre estes ensaios destacam-se: a umidade e a massa específica do corpo de prova.

A umidade em excesso pode separar agentes solidificantes e formar água livre dificultando as reações entre agentes solidificantes e contaminantes. A massa específica informa a quantidade do produto final por volume de área ocupada no local de disposição e/ou armazenagem.



Finalmente, baseado nas referências, será proposto a utilização de normas de diversos setores para: (i) preparar as amostras a serem E/S tais como: tipo de molde, tempo de moldagem e preparação das amostras para análise, umidade relativa e temperatura do laboratório e (ii) avaliar os produtos E/S com critérios de integridade/durabilidade (resistência à compressão, absorção de água e umidificação e secagem) e imobilização dos contaminantes (lixiviação e solubilização).

Portanto, como a ABNT e a maioria das agências citadas não propõem aspectos e critérios de avaliação exclusivamente para rejeitos/resíduos E/S, neste trabalho serão propostas adaptações dos setores da construção civil, setor cerâmico e setor de cimento/concreto para fins de avaliação e destinação de materiais E/S.

# CAPÍTULO 5

## 5. ELABORAÇÃO DO PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO

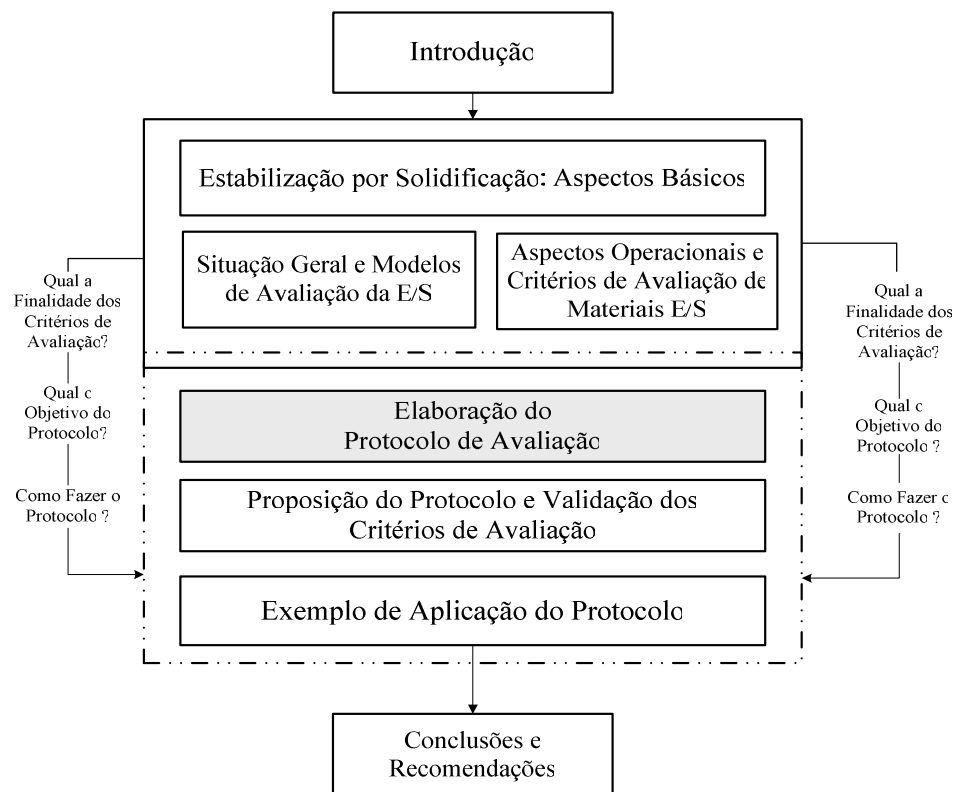


FIGURA 15 - Plano de tese com ênfase na elaboração do protocolo de avaliação

Neste capítulo está apresentado o procedimento científico adotado para elaboração do protocolo de avaliação. Para atingir os objetivos estabelecidos quatro etapas foram realizadas (FIG. 16):

- Pesquisa bibliográfica: aspectos básicos sobre a E/S, modelos de avaliação e critérios de avaliação (ver Capítulos 2, 3 e 4);
- Concepção do protocolo (ver Capítulos 5 e 6);
- Validação dos ensaios relacionados aos critérios de avaliação (ver Capítulos 5 e 6);
- Exemplo de aplicação do protocolo (ver Capítulo 7).

A FIG. 16 mostra resumidamente as etapas realizadas neste trabalho.

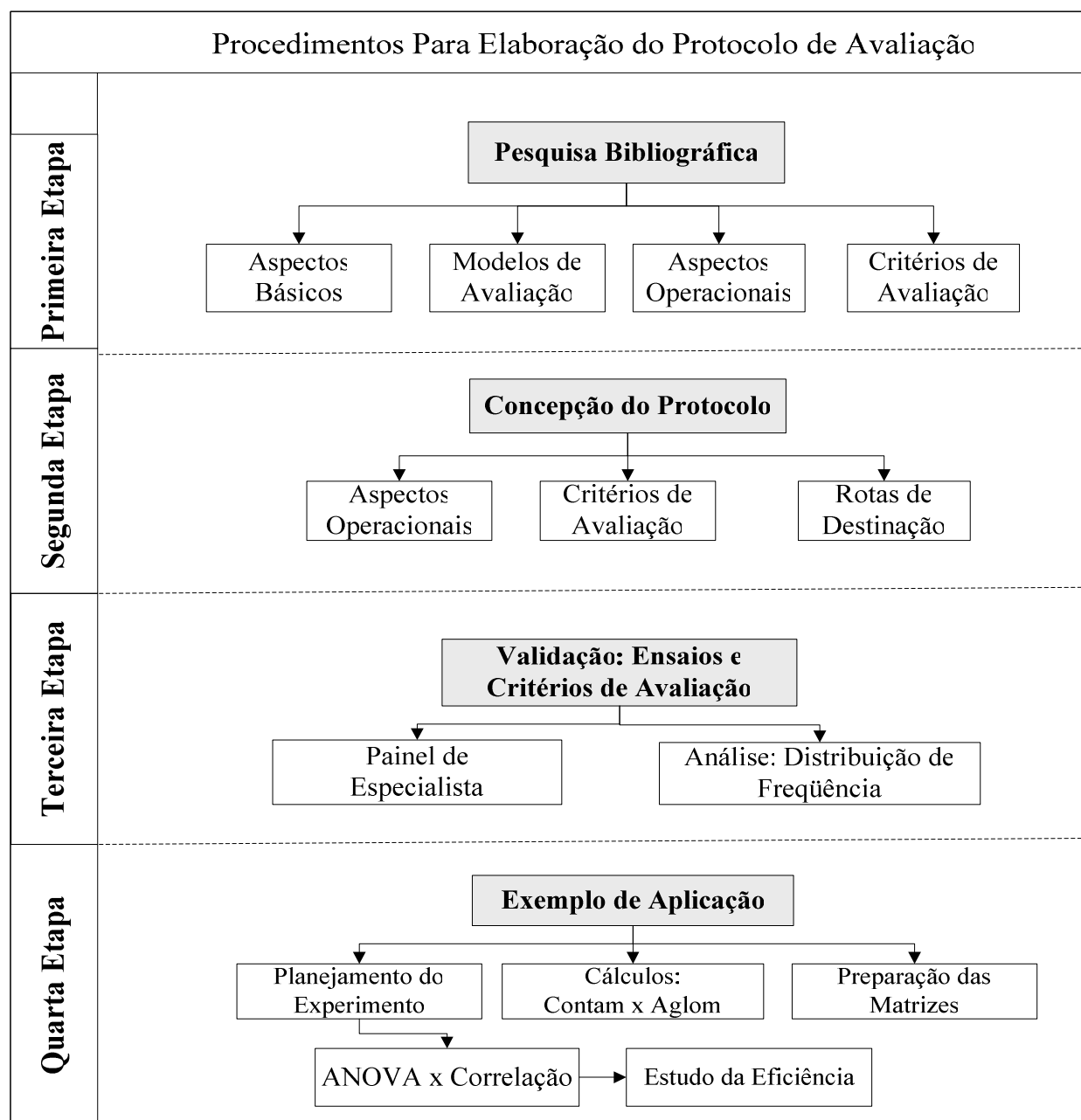


FIGURA 16 - Fluxograma com as etapas realizadas

### 5.1. Pesquisa bibliográfica: aspectos básicos, modelos e critérios de avaliação

Nesta etapa foi realizada a fundamentação teórica que baseou-se na revisão da bibliografia abordando conceitos, aplicações do processo de E/S, eficiência de retenção dos poluentes, critérios de avaliação, estudo de protocolo e modelos existentes. Estes temas foram contextualizados e agrupados visando transmitir uma visão global do tema abordado.

Foram analisados os protocolos da França (AFNOR NF X31-211, 1994), do Canadá (STEGEMANN e CÔTÉ, 1991; WTC, 1991) e o modelo de avaliação dos EUA (U.S EPA, 1988; U.S EPA, 1989).

Foram analisados ensaios utilizados pela Comunidade Européia (CEN 196-1, 1994; AENOR 80.101, 1985<sub>a</sub>; AENOR, 1985<sub>b</sub>; IRSA/UNICIMENTO, 1991; NEN 7345, 1995; CEN 12457, 2002; DIN 38414 S4, 1984; AFNOR NF X31- 210, 1998; DIN 1164, 1994), Oceania (AS 4439 -3, 1997) e Ásia (YOUCAI et al. 2002; China TCLP, 1989; JLT 13, 1973; SHIM et al. 2005).

Dos EUA foram analisados os ensaios da U.S EPA 1320, 1986<sub>a</sub>; U.S EPA 1310, 1992<sub>a</sub>; U.S EPA 1311, 1992<sub>b</sub>; ANSI/ANS 16.1, 2003; ASTM D84, 1958; ASTM D2216 1980; ASTM C-109, 2003; ASTM D 4842-90,2003; e ASTM 4843, 2003.

A seleção dos países e de suas respectivas normas e protocolos residiram na possibilidade de acesso aos originais das legislações, obtidos via internet diretamente junto a órgãos governamentais ou instituições de ensino e pesquisa.

## **5.2. Concepção do protocolo de avaliação**

Os fundamentos teóricos para a concepção do protocolo foram relativos aos aspectos operacionais e modelos de avaliação existentes, além dos critérios que são utilizados para avaliar a E/S. Assim o conhecimento do tema permitiu delimitar o alcance do protocolo com ensaios, parâmetros de avaliação e rotas de destinação. O protocolo se caracteriza por apresentar aspectos operacionais e critérios de avaliação. Eles foram considerados em três seções assim denominadas: Seção 1: Aspecto operacional, Seção 2: Critério de avaliação de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes e Seção 3: Rotas de destinação do material E/S.

### **5.2.1. Seção 1: Aspecto operacional**

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

***Idade das amostras:***

A idade das amostras que aparece com mais frequência para avaliar materiais E/S, pelas diversas agências (DIN 1164, 1994; ABNT NBR 7215, 1996; CEN 196-1, 1994; AS 4439/3, 1997) e autores (MINOCHA et al. 2003; POON et al. 2003; PARK, 2000) é de 28 dias. Neste caso foi adotado o tempo de 28 dias. Portanto, foi adotado a norma da ABNT NBR 7215 que recomenda que os corpos-de-prova sejam preparados ou curados por período de 28 dias para materiais hidráulicos (ABNT NBR 7215, 1996). No caso de emprego de materiais à base de polímeros a idade de 24 horas foi adotada para avaliar matérias E/S(LIN et al.1995). O tempo de preparação, comumente é chamado de tempo de cura.

***Tipo de Molde:***

No Brasil, autores como PINTO et al. (2002) e OLIVEIRA, (2002) utilizaram moldes cilíndricos (setor de cimento) com dimensões iguais a 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura (ABNT NBR 7215, 1996). Portanto foi adotado a norma da ABNT NBR 7215 que recomenda que os corpos-de-prova sejam preparados em moldes cilíndricos (ABNT NBR 7215, 1996). Estes corpos de provas foram utilizados para os ensaios de resistência à compressão, absorção de água, umidificação/secagem, lixiviação e solubilização.

***Tempo de Desmoldagem:***

Neste caso foi adotado, o tempo de desmoldagem igual a 24 horas para avaliar materiais E/S. Foi utilizada a norma da ABNT NBR 7215 que recomenda que os corpos-de-prova permaneçam nos moldes por 24 horas antes de completar o tempo. Portanto, será adotada a norma da ABNT NBR 7215 que recomenda que os corpos-de-prova permaneçam por 24 horas no molde (ABNT NBR 7215, 1996).

***Temperatura e Umidade Relativa do Ambiente:***

Foi adotada a norma da ABNT NBR 7215 que recomenda que os corpos-de-prova sejam acondicionados sob uma temperatura de  $24 \pm 4^{\circ}$  C e umidade relativa superior a 50% (ABNT NBR 7215, 1996).

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

Os ensaios relacionados aos critérios de avaliação foram definidos em função da análise e estudo dos documentos normativos.

Os documentos analisados e estudados no Brasil foram baseados em normas que são usadas pelas indústrias de cimento, concreto e agregados (ABNT NBR 9778, 1987<sub>b</sub>; ABNT NBR 7215, 1996; ABNT NBR 6508, 1984), além de ensaios da indústria de cerâmica (ABNT NBR 6460, 1983<sub>b</sub>; ABNT NBR 8947, 1983<sub>c</sub>). Quanto às normas de resíduos sólidos foram estudadas as normas de classificação, lixiviação e solubilização aprovadas em novembro de 2004 pela ABNT (ABNT NBR 10.004, 2004<sub>a</sub>; ABNT NBR 10.005, 2004<sub>b</sub>; ABNT NBR 10.006, 2004<sub>c</sub>).

No APÊNDICE A estão apresentados detalhadamente os procedimentos relacionados aos critérios propostos no protocolo de avaliação:

- ABNT NBR 7.215 - Determinação da Resistência à Compressão:

A sua determinação foi feita em corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, que foram postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa de maneira que ficassem rigorosamente centrados em relação ao eixo de carregamento. A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo-de-prova, foi equivalente a  $0,25 \pm 0,05$  MPa/s. Em seguida o cálculo da resistência à compressão, em megapascal, foi realizado dividindo a carga de ruptura pela área da seção do corpo-de-prova (ABNT NBR 7215, 1996).

- ABNT NBR 9.778 - Determinação da Absorção de Água, Índice de Vazios e Massa Específica:

O ensaio recomenda que se deva trabalhar com corpos de provas condicionados em estufa a 103 °C e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1, utilizando água desmineralizada com resistividade maior que 0,2 MΩ.cm. Após pesagem das amostras elas foram enviadas para estufa a 103 °C por 24 horas. Posteriormente as amostras foram imersas em água a 23 °C por períodos de 24, 48 e 72 horas. O resultado foi expresso em % conhecendo-se a massa do corpo de prova após saturação em água e a massa do corpo de prova seca em estufa.

- Determinação da Resistência à Umidificação/secagem - WTC - 3/HA/9(WTC, 1991):

Neste ensaio, a amostra foi submetida a seis (06) ciclos de umidificação com água a  $22 \pm 0,5$  °C e secagem em estufa sob temperatura de  $105 \pm 5$  °C e umidificação por 24 horas.

- ABNT NBR 10.005 - Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos:

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

Para o ensaio de lixiviação I, as amostras foram aquelas preparadas em moldes com dimensões de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Para o ensaio de lixiviação II que é uma adaptação dos ensaios da ABNT 10005 e da TCLP 1311, o corpo de prova não foi triturado, ou seja, foi utilizado o corpo de prova na forma de um sólido monolítico com massa igual a 100 g.

- Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos (ABNT NBR 10.006, 2004):

No ensaio, uma amostra representativa de 250 g (base seca) do material foi colocada em frasco de 1500 mL. Em seguida foi adicionado 1000 mL de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos. Os metais foram analisados após repouso por 7 dias, em temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ .

Além dos ensaios relacionados aos critérios de avaliação, o protocolo apresenta ensaios que ajudam na caracterização, mas, não têm a função de avaliar criticamente o material E/S. estes ensaios são os seguintes (ver ANEXO A):

- U.S EPA, SW 846 - Umidade: Test Methods for Evaluating Solids Waste: Physical/Chemical Methods.
- WTC - 3/HA/9 - Determinação da Massa Específica.

A FIG., 17 mostra o equipamento para realização do ensaio de resistência à compressão, apresentando as seguintes características: velocidade igual a  $0,25 \pm 0,05 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$  e capacidade de carga igual a 40 a 2000 kN.



FIGURA 17 - Equipamento de resistência à compressão – Marca Shimadzu ®

A FIG., 18 mostra o espectrômetro de absorção atômica do Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente (LIMA), usado para determinação dos metais pesados (cádmio, chumbo e cobre).



FIGURA 18 - Espectrômetro de absorção atômica - Marca Varian®

A FIG., 19 mostra o agitador rotatório de frascos utilizado no ensaio de lixiviação. O equipamento tem a função de evitar a estratificação da amostra durante a agitação, submeter todas as partículas da amostra em contato com o líquido extrator e garantir a agitação homogênea de  $30 \pm 2$  rpm.





FIGURA 19 - Agitador rotatório de frasco

### 5.2.3. Seção 3: Classificação e rotas de destinação do material E/S

O material E/S poderá ser utilizado, armazenado ou disposto para um dos cinco cenários assim denominados: utilização sem restrição, armazenagem em locais de resíduos não inertes, utilização controlada, disposição em aterro de resíduo não perigoso e disposição em aterro de resíduos industriais perigosos. Quanto às normas de destinação destacaram-se as normas de aterro e armazenagem de resíduos (ABNT NBR 8.418 1983<sub>a</sub>; ABNT NBR 10.157, 1987<sub>a</sub>; ABNT NBR 11.174, 1990; ABNT NBR 8.419, 1992; ABNT NBR 13.896, 1997; ABNT NBR 13.221, 2000 e ABNT NBR 15.113, 2004).

### 5.3. Validação dos ensaios e critérios de avaliação

Para validação dos critérios de avaliação foi realizada pesquisa, por meio de um questionário, composta por um grupo de especialistas que realizam trabalho na área da estabilização por solidificação. O objetivo foi validar e verificar a adequação dos ensaios propostos no protocolo em termos de importância em ser ou não ser essencial para avaliar materiais E/S.

A FIG., 20 mostra a seqüência metodológica utilizada para validação dos ensaios relacionados aos critérios de avaliação a partir do painel de especialistas.

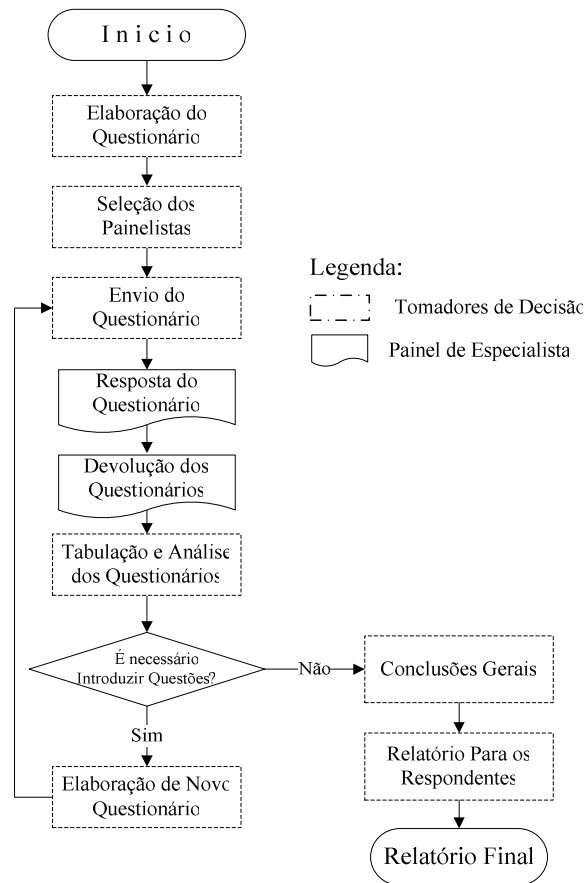


FIGURA 20 - Seqüência metodológica para validação dos ensaios e critérios

### ***Procedimento da pesquisa: Painel de especialista***

A metodologia empregada compreendeu a revisão de literatura e a consultas a especialistas, utilizando a técnica Delphi, que consiste no estabelecimento de um processo de discussão entre um grupo de especialistas, visando chegar-se a um consenso confiável, por meio de troca de informações. A técnica do método Delphi prevê a formação de grupos de indivíduos, como o dos tomadores de decisão e dos especialistas.

No APÊNDICE B encontra-se o modelo de questionário enviado ao painel de especialista, em que os mesmos responderam e dissertaram sobre as seguintes questões:

- Qual (is) critério (s) é (são) *imprescindível (eis)* para avaliar a integridade/durabilidade de materiais estabilizados por solidificação,
- Qual (is) critério (s) é (são) *imprescindível (eis)* para avaliar a imobilização dos contaminantes resultante da estabilização por solidificação;

- Qual (is) critério (s) é (são) importante (s) para *auxiliar* na avaliação da estabilização por solidificação.

A TAB. 11 mostra a formação e a quantidade de especialistas que responderam o questionário.

TABELA 11 - Formação e origem do painel de especialista

Formação	Europa	América do Sul	América do Norte	Ásia	Total
Engenheiro Sanitarista e Ambiental	4	2	2	1	9
Engenheiro Civil	1	0	2	1	4
Engenheiro Químico	6	6	0	1	7
Engenheiro de Materiais	0	4	0	1	2
Bacharel em Química	0	4	0	0	1
Bacharel em Ciências Ambientais	8	0	0	0	2
Total	10	7	4	4	25

Os painelistas possuem diferentes níveis de qualificação, tais como engenheiros e bacharéis com título de mestre e doutor. No que se refere às áreas de atuação e linhas de atividades foram selecionados especialistas principalmente do meio acadêmico representados por professores e pesquisadores de Universidades públicas e privadas, além de profissionais atuantes na área de E/S de quatro continentes.

Foram realizadas a análise e o agrupamento das respostas, para em seguida enviar os resultados de volta aos especialistas que, por sua vez, compararam suas respostas com as dos demais participantes do grupo, retornando o questionário aos coordenadores (MURRY Jr. e HAMMONS, 1995; TOMMASI, 1994). No caso específico deste trabalho, os tomadores de decisão são os pesquisadores responsáveis pela pesquisa.

Sob o aspecto qualitativo, procurou-se ampliar ao máximo o perfil de atuação profissional dos participantes, tanto no que se refere à formação profissional, quanto à linha de atividade de cada um, além da área geográfica de atuação dos mesmos, visando-se distribuir espacialmente sua participação no sentido de que suas contribuições e experiências pudessem transmitir, também, uma visão regionalizada das questões abordadas. Associada às ponderações de caráter qualitativo, buscou-se, também, concatenar o aspecto quantitativo da composição do painel de especialista com o estabelecido nas premissas básicas de aplicação da técnica Delphi.

*Análise das respostas do questionário*

O resultado das respostas dos painelistas foi analisado em função do percentual das respostas e a distribuição de frequência. A distribuição de frequência permite conhecer como os valores de uma variável qualitativa se comporta e assim se ter uma idéia global dos valores de sua distribuição. A variável qualitativa é aquela que representa seu resultado na forma de qualidade ou atributo.

A distribuição de frequência foi avaliada seguindo o modelo apresentado na TAB. 12 utilizando o programa estatístico *STATISTICA 6.0* (STATSOFT, 2001). Neste trabalho a distribuição de frequência foi usada para descrever o comportamento das respostas dos painelistas em relação: a importância (essencial ou não essencial) e aos ensaios relacionados nos critérios de avaliação (integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes).

TABELA 12 - Modelo para distribuição de frequência: Ensaio x Importância

Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
<b>Quantidade</b>	<b>Importância: Essencial</b>	<b>Importância: São Essencial</b>	<b>Total (%)</b>
	Integridade e Durabilidade	Imobilização dos contaminantes	Total
Quantidade	$x_n$	$x_n$	$x_n$
Percentual	.	.	.
	Integridade e Durabilidade	Imobilização dos contaminantes	Total
Quantidade	$x_n$	$x_n$	$x_n$
Percentual	.	.	.
	Integridade e Durabilidade	Imobilização dos contaminantes	Total
Quantidade	$x_n$	$x_n$	$x_n$
Percentual	.	.	.
	Integridade e Durabilidade	Imobilização dos contaminantes	Total
Quantidade	$x_n$	$x_n$	$n_n$
Percentual			

## 5.4. Exemplo de aplicação do Protocolo de avaliação

Foram realizados experimentos visando comparar o desempenho de diferentes corpos de provas E/S aplicando o protocolo proposto. Para tanto se recorreu ao planejamento experimental visando:

- Comparar e avaliar, por meio da Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey o desempenho de cada corpo de prova E/S;
- Verificar a correlação entre os ensaios referentes aos critérios de avaliação;
- Verificar a possível eficiência de retenção dos contaminantes cádmio, chumbo e cobre.

### 5.4.1. Terminologia usada

**Planejamento experimental:** Plano de pesquisa no qual o pesquisador manipula ou controla diretamente uma ou mais variáveis preditoras e avalia seus efeitos sobre as variáveis dependentes. Neste trabalho as variáveis preditoras são percentuais de contaminantes e as variáveis dependentes os ensaios referentes aos critérios de avaliação;

**Planejamento completamente aleatorizado com 1 fator:** É um experimento que pode fornecer diferentes resultados, muito embora seja repetida toda vez da mesma maneira (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). Também chamado de *One-way* é o experimento no qual o experimentalista está interessado em comparar condições diferentes de grupos em uma única variável dependente métrica, com o objetivo de determinar se cada condição produz um efeito significativo na resposta que está sendo observada (MONTGOMERY, 1996). Neste trabalho para comparar o desempenho das composições A, B, C e D o fator foi o percentual de contaminante;

**Repetição:** Readministração de um experimento com o intento de validar os resultados em outras amostras (MONTGOMERY, 1996);

**Análise de variância:** Técnica estatística usada para determinar se as amostras de dois ou mais composições surgem de populações com médias iguais, visando determinar se as médias das composições são diferentes ao nível de 1 ou 5% de probabilidade (MONTGOMERY, 1996; HAIR Jr. et al. 2006);

**Graus de liberdade:** Valor calculado a partir do número total de observações ( $n$ ) menos o número de parâmetros estimados:  $k-1$  para o tratamento,  $n - k$  para o residual e  $n-1$  para o total (HAIR Jr. et al. 2006).

**Soma de quadrado:** A soma quadrática vem da função de verossimilhança,  $L = (2\pi)^{-1} \sigma_1^{-1} \sigma_2^{-1} \dots \sigma_n^{-1} \exp(-1/2 SQ_e)$ , que é o produto das probabilidades de que os valores medidos  $y_i$  correspondam às estimativas  $\hat{y}_i$ . O  $L$  é o operador linear que transforma uma grandeza específica do componente em um valor mensurável.

**Quadrado médio:** Em geral, a média dos quadrados é sempre calculada dividindo uma soma dos quadrados por seu número de graus de liberdade (MONTGOMERY, 1996; HAIR Jr. et al. 2006);

**Valor P:** É o menor nível de significância que conduz a rejeitar a hipótese que as médias são iguais a partir de um conjunto de dados (MONTGOMERY, 1996);

**Valor  $\alpha$ :** É o nível de significância do teste e designado pela letra grega  $\alpha$ . É usado quando se deseja confirmar ou refutar uma hipótese. O nível de significância é a probabilidade tolerável de incorrer no erro de rejeitar  $H_0$  (hipótese nula), ou seja, quando se afirma que as médias não são iguais, quando ela é verdadeira. Comumente adota-se nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ) (BARBETTA et al. 2004).

**Teste de Tukey:** O teste de *Tukey* é usado para realizar a comparação de médias. É usado quando a análise de variância de um experimento mostra que as médias das composições são estatisticamente diferentes. Tem o objetivo de determinar quais são as médias que diferem entre si, com um nível de diferença mínima significativa (d.m.s) (MONTGOMERY, 1996).

#### 5.4.2. Planejamento experimental

Foram realizados dois experimentos: (i) experimento completamente aleatorizado com três repetições para cada um das quatro composições (A, B, C e D) e (ii) experimento para avaliar resíduo estabilizado e solidificado (RES) com partículas entre 10 a 20 mm e posterior comparação com material de referência.

##### *Experimento 1: Comparação das composições A, B, C e D*

A FIG. 21 mostra os corpos de provas com quatro composições (A, B, C e D) e três repetições.



FIGURA 21 - Corpos de provas E/S

Para avaliar a E/S foram elaborados corpos-de-prova contendo contaminante no seu interior contendo três contaminantes (cádmio, chumbo e cobre) e material inerte (areia com granulometria de até 0,2 mm). Os contaminantes foram adicionados à areia e em seguida homogeneizados para se obter uma massa homogênea, sendo chamado de resíduo sintético (RS).

Os corpos de provas E/S foram confeccionados com contaminantes, aglomerantes e água. Os contaminantes de referência usados neste trabalho foram: cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ); chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Segundo MALAVOLTA (1994), estes metais pesados são classificados como poluente do ar, da água, do solo e alimentos e são causadores de diversos tipos de poluição. Com relação à quantidade de contaminantes presentes em resíduos industriais.

Foram realizadas quatro composições nas seguintes proporções:

- Composição A: 100 % de aglomerante (cimento Portland Comum e hidróxido de cálcio) + 0% de resíduo sintético (metais pesados + areia),
- Composição B: 60% de aglomerante (cimento Portland Comum e hidróxido de cálcio) + 40% de resíduo sintético (metais pesados + areia) ,
- Composição C: 50% de aglomerante (cimento Portland Comum e hidróxido de cálcio) + 50% de resíduo sintético (metais pesados + areia),
- Composição D: 40% de aglomerantes (cimento Portland Comum e hidróxido de cálcio) + 60% de resíduo sintético (metais pesados + areia).

Os valores da TAB. 13 apresentam os metais pesados (elementos metálicos) com suas respectivas características com base na Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e na QEEL (IUPAC, 1987; QEEL, 2004).

TABELA 13 - Características dos elementos metálicos - Marca QEEL

Elemento de Referência (p.a)	Pureza <sup>1</sup> (%)	Fórmula Molecular <sup>2</sup>	Massa Atômica <sup>3</sup>	Peso Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )
Óxido de Cádmio	99,0	CdO	112,410	128,408
Óxido de Chumbo II	99,0	PbO <sub>2</sub>	207,200	239,198
Óxido de Cobre II	99,0	CuO	63,546	79,545

Nota:

<sup>1</sup> e <sup>2</sup>: Baseados na Indústria QEEL;

<sup>3</sup>: Massa atômica aproximada do isótopo mais estável; p.a: para análise.

FONTE: IUPAC (1987); QEEL (2005)

O QUADRO 6 mostra as características dos aglomerantes, destacando o cimento Portland comum, o hidróxido de cálcio e a bentonita sódica. A escolha dos aglomerantes foi em função do grande uso para tratar resíduos perigosos. De acordo com site do *ScienceDirect*, utilizando as palavras *stabilization* e *solidification*, os dois mais importantes aglomerantes utilizados na E/S são respectivamente o cimento (87,65%) e o hidróxido de cálcio (13,58%) . A bentonita sódica

foi usada para melhorar as condições de endurecimento da pasta além de apresentar alto poder de adsorção dos contaminantes (SCIENCE DIRECT, 2006).

QUADRO 6 - Aglomerantes usados para confecção das amostras

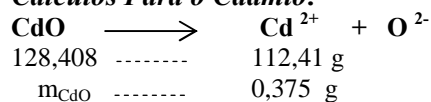
Aglomerante	Característica
Cimento Portland Comum (CPC)	Cimento do tipo hidráulico. Com adição de água produz uma pasta endurecida constituída por Sulfato de Cálcio, Silicatos de Cálcio, Alumínio e Ferro.
Hidróxido de Cálcio (Cal Hidratada)	Amostra comercial do tipo hidratada com característica de plasticidade, aderência, retenção de água, 44,11% de óxido de cálcio, 99% de pureza e no máximo 1% de cinzas.
Bentonita Sódica	Amostra comercial, bege escura na forma de pó. Submetida industrialmente ao processo de troca catiônica por sódio.

FONTE: AMARAL (2001) e OLIVEIRA et al. (2003).

A massa do resíduo sintético foi calculada a partir das seguintes condições:

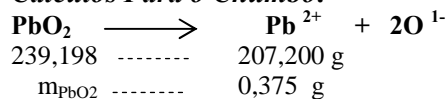
- 0 g de cada metal pesado para a composição A;
- Base dos cálculos: 0,375 g de cada metal pesado para a composição B (este valor foi obtido após a realização de testes realizados, que teve o objetivo de avaliar a quantidade de cada metal pesado a ser detectado no AAS);
- A composição C e D apresentaram respectivamente duas e três vezes a massa de B;

**Cálculos Para o Cádmio:**



Logo:  $m_{\text{CdO}} = 0,428$  de CdO para 99% de pureza. Para 100% de pureza a massa final usada foi igual a 0,433 g de óxido de cádmio, que corresponde ao tratamento B. O mesmo raciocínio foi feito para o tratamento C ( $2 \times 0,433 \text{ g} = 0,866$ ) e D ( $3 \times 0,433 \text{ g} = 1,299 \text{ g}$ ).

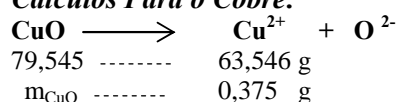
**Cálculos Para o Chumbo:**



Logo:  $m_{\text{PbO}_2} = 0,433 \text{ g}$  de  $\text{PbO}_2$  para 99% de pureza.

Para 100% de pureza a massa final usada foi igual a 0,437 g de óxido de chumbo, que corresponde ao tratamento B. O mesmo raciocínio foi feito para o tratamento C ( $2 \times 0,437 \text{ g} = 0,874 \text{ g}$ ) e D ( $3 \times 0,437 \text{ g} = 1,311 \text{ g}$ ).

**Cálculos Para o Cobre:**





Logo:  $m_{\text{CuO}} = 0,469$  de CuO para 99% de pureza. Para 100% de pureza a massa final usada foi igual 0,474 g de óxido de cobre, que corresponde ao tratamento B. O mesmo raciocínio foi feito para o tratamento C ( $2 \times 0,474 \text{ g} = 0,948 \text{ g}$ ) e D ( $3 \times 0,474 \text{ g} = 1,422 \text{ g}$ ).

A TAB. 14 mostra a quantidade de resíduo sintético para as quatro composições utilizadas. STEGMANN e BUENFELD (2003) avaliaram vários materiais E/S e detectaram que os cinco maiores tipos de resíduos tratados pela E/S continham: cádmio (8 a 123 mg.kg<sup>-1</sup>), cobre (1570 a 6530 mg.kg<sup>-1</sup>) e chumbo (738 a 12100 mg.kg<sup>-1</sup>).

TABELA 14 - Composição do resíduo sintético

Composição	CdO (g)	PbO <sub>2</sub> (g)	CuO (g)	Areia (g) até 0,1 cm	Massa Total do Resíduo Sintético (g)
A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B	0,433	0,437	0,474	58,793	60,138
C	0,866	0,874	0,948	72,455	75,143
D	1,299	1,311	1,422	86,078	90,110

A TAB. 15 mostra as massas e a porcentagens das composições A, B, C e D.

TABELA 15 - Massa e percentual das composições

Composição	Aglomerante	Resíduo Sintético	Água	Massa Aglomerante (g)			Massa do Resíduo Sintético	Massa Final
				CPC <sup>1</sup> <sub>3</sub>	Bentonita <sup>3</sup>	Cal		
A	100 %	0 %	75,000 mL	105,001	7,500	37,500	0,000 g	225,001 g
				(m = 150,000)				
B	60 %	40 %	75,173 mL	63,145	4,510	22,552	60,138 g	225,518 g
				(m = 90,207)				
C	50 %	50 %	75,143 mL	52,600	3,757	18,786	75,143 g	225,429 g
				(m = 75,143)				
D	40 %	60 %	75,092 mL	42,051	3,004	15,018	90,110 g	220,275 g
				(m = 60,073)				

Nota:

<sup>1</sup> CPC: cimento Portland comum – Foi adotado 70% de CPC em relação à massa de 150 total de sólidos do corpo de prova

<sup>2</sup> Bentonita: Bentonita sódica - Foi adotado 5% de bentonita em relação à massa total de sólidos do corpo de prova

<sup>3</sup> Cal: Hidróxido de cálcio - Foi adotado 25% de Cal em relação à massa total do corpo de prova

Obs.: A base de cálculo da massa para a composição A foi igual a 150,000 g; 150,345 g para B; 150,286 para C e 150,183 g para D.

**Exemplo para a composição B: Base do Cálculo: 150,345 g**

**Água:** Relação L/S = 0,500 →  $150,345 \times 0,500 = 75,173 \text{ mL}$

**Aglomerante** =  $150,345 \times 60\% = 90,207 \text{ g}$  (sendo 75% de CPC, 25% de Cal e 5% de bentonita sódica)

**Resíduo sintético** =  $150,345 - 90,207 = 60,138 \text{ g}$

**Massa final do CP (aglomerante + resíduo sintético + água) = 225,518 g**

Foi usada água deionizada e isenta de orgânicos para as quatro composições. Na TAB. 15 a base de cálculo foram: 150,000 g (A), 150,345 g(B), 150,286 (C) e 150,183(D). Foi estabelecida a relação líquido/sólido (L/S) igual a 0,5. Este valor foi empregado por tratar-se de uma relação comumente encontrada nas misturas utilizadas para E/S resíduos perigosos quando se utiliza aglomerantes hidráulicos. O objetivo foi usar uma relação L/S próxima de 0,500 para que as propriedades dos corpos de provas fossem padronizadas, conforme recomendação de SILVA (1998), que utilizou uma relação L/S entre 0,500 e 0,530 para o tratamento de escória de alto forno com argamassas de cimento.

Os corpos de provas foram preparados seguindo basicamente as etapas apresentadas na FIG. 22.



FIGURA 22 - Sequência de preparação dos corpos de prova

- (a) - Inicialmente os aglomerantes foram pesados separadamente em uma balança analítica com precisão de 0,01 g;
- (b) - Em seguida os contaminantes foram, também, pesados em uma balança analítica com precisão de 0,01 g;
- (c) - Os aglomerantes e contaminantes foram colocados em uma cuba metálica e misturados com velocidade baixa por dois minutos, registrando a hora em que os aglomerantes foram

postos em contato com a água de mistura. A partir do contato entre os aglomerantes com água iniciou-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de provas;

- (d) - Em seguida os contaminantes e aglomerantes foram homogeneizados em presença de água numa argamassadeira de forma que se obtivesse uma massa homogênea;
- (e) – As composições obtidas (A, B, C e D) foram colocadas no interior dos moldes cilíndricos e sobre uma mesa vibratória, visando comprimir a mistura e evitar a formação de vazios no interior dos moldes;
- (f) - Em seguida eles ficaram em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta. 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;
- Obs<sub>1</sub>.: Após período de 24 horas, os corpos de provas foram retirados do interior do molde e deixados por um período de 28 dias para a preparação das amostras;
- Obs<sub>2</sub>.: A temperatura do ambiente e a umidade relativa foram controladas em valores próximos a  $24 \pm 4$  °C e 50 a 100% respectivamente;
- Obs<sub>3</sub>.: Em seguida foram realizados os ensaios referentes aos critérios propostos no protocolo de avaliação; integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.

### ***Experimento 2: Preparação e avaliação do material com partículas: 10 a 20 mm***

Este experimento teve o objetivo de avaliar materiais E/S na forma de agregado com partículas entre 10 a 20 mm.

Nesta situação, foi elaborado um resíduo contendo metais pesados. Em seguida eles foram adicionados ao aglomerante cimento Portland comum juntamente com água deionizada. O material obtido, foi denominado de resíduo solidificado e estabilizado (RES).

O material (RES) se caracterizou por não ser moldado em moldes cilíndricos. Neste caso, a avaliação foi realizada a partir do material com o qual não foi possível realizar a moldagem. Após 28 dias, o mesmo foi triturado e submetido aos ensaios de integridade e durabilidade e imobilização dos contaminantes.

Vale ressaltar que a avaliação da resistência à compressão do material sob a forma de partículas entre 10 e 20 mm, foi realizada por via indireta calculando a resistência à compressão do corpo de prova com estas partículas e comparando o resultado obtido com amostra de referência (CARRIJO, 2005).

A FIG. 23 mostra a seqüência de preparação do RES com partículas entre 10 a 20 mm e da amostra de referência.

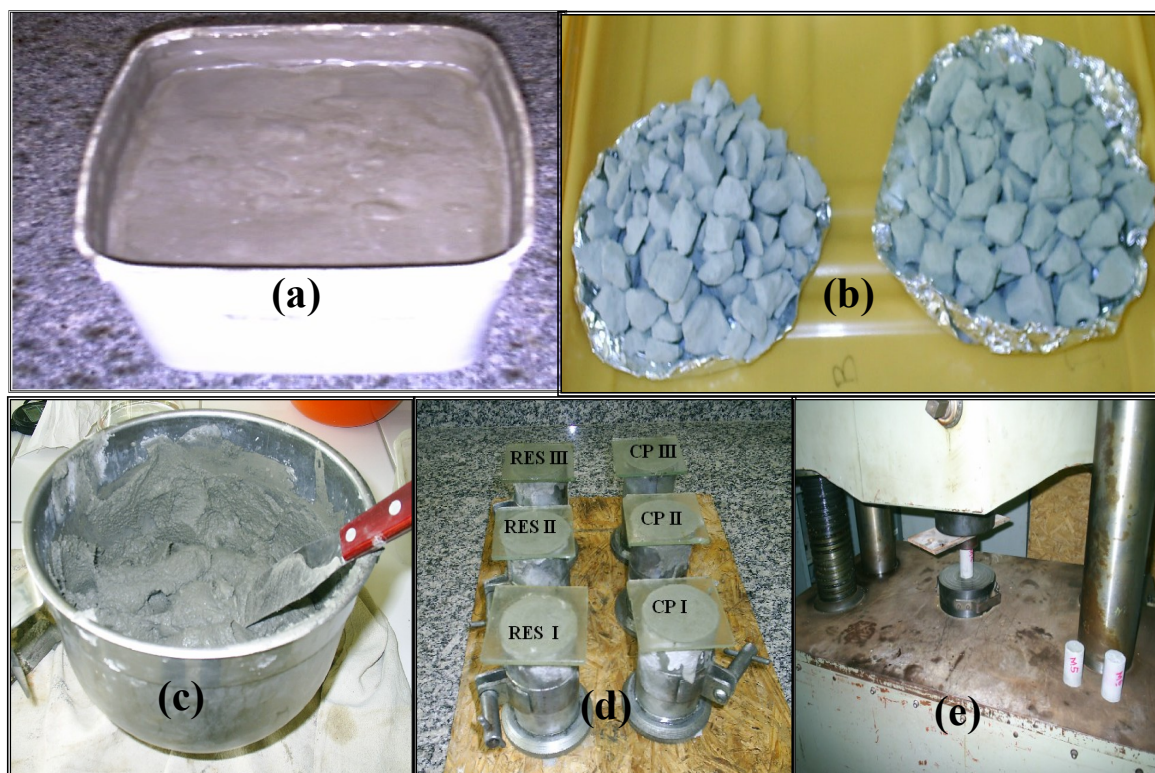


FIGURA 23 - Material E/S: partículas entre 10 e 20 mm

- (a) - Inicialmente foi preparado o resíduo estabilizado e solidificado (RES) contendo apenas cimento mais Cádmio, Chumbo e Cobre, na forma de óxidos metálicos. Em seguida foi adicionado 600 ml de água destilada, aos aglomerantes e metais até formação de uma pasta, como apresentada FIG. 23 (a). A mistura obtida foi colocada em um recipiente por 28 dias (idade da amostra);
- (b) - Após este período, a amostra foi triturada obtendo-se uma granulometria entre 10 a 20 mm conforme mostrado na FIG. 23 (b);
- (c) - Em seguida foi preparada o material de referência (FIG. 23 (c)), contendo 700 g de cimento Portland comum, 250 g de hidróxido de cálcio e 50 g de bentonita sódica 550 ml de água, sendo denominado de corpo de prova de referência (CP);
- (d) Na FIG. 23(d), o material de referência (CP) foi adicionado à amostra triturada, conforme FIG. 23(b), obtendo-se três corpos de prova na forma cilíndrica: (RES I, RES II e RES III). O material de referência (CP I, CP II e CP III), foi colocado em moldes cilíndricos e comparados com RES;
- (e) Na FIG. 23 (e) é apresentado o ensaio de resistência à compressão. Nesta avaliação, o objetivo é comparar a resistência à compressão do resíduo estabilizado e solidificado (RES I, RES II, e RES III) com o material de referência (CP I, CP II e CP III);
- Obs<sub>1</sub>: A amostra de referência é aquela que contém apenas aglomerante: cimento Portland comum, Hidróxido de cálcio e Bentonita sódica.

- Obs<sub>2</sub>: O valor recomendado para aceitar a resistência à compressão de material na forma de agregado é  $\geq 35\%$  do valor obtido do material de referência.

### 5.4.3. Eficiência de retenção e concentração sem diluição dos contaminantes

Inicialmente, podem-se fazer os seguintes questionamentos:

- Além das concentrações dos materiais antes e após de ser E/S, a massa do resíduo e do aglomerante influenciam na eficiência da retenção dos contaminantes ?
- É válido determinar a concentração do lixiviado desconsiderando a diluição do resíduo em relação ao aglomerante?

Neste contexto, foram determinadas a eficiência de retenção dos contaminantes e a concentração do lixiviado desconsiderando a diluição do resíduo em relação ao aglomerante da seguinte forma:

#### *Cálculo da Eficiência de retenção*

A retenção dos contaminantes foi determinada em função das massas e concentrações dos resíduos e aglomerantes conforme a Equação 1. O objetivo foi avaliar e comparar se as massas dos agentes influenciam na eficiência de retenção dos contaminantes (U.S EPA, 1986<sub>b</sub>)

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

O resultado da Equação 1 foi comparado com o resultado da Equação 2 que considera, apenas, a concentração do extrato no lixiviado no resíduo bruto e tratado.

$$[X]_{\text{Eficiência.Retenção}(\%)} = \frac{[z]Bruto - [y]Tratado}{[z]Bruto} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

- [x] = Eficiência de retenção (%);
- RS = Massa do resíduo sintético ou contaminante (kg),
- Aglom = Massa do aglomerante (kg),

- [y] Tratado = Concentração do extrato lixiviado do material tratado ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ),
- [Z] Bruto = Concentração do extrato lixiviado do resíduo bruto( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).

#### *Cálculo da concentração desconsiderando a diluição dos contaminantes*

A determinação da concentração dos contaminantes desconsiderando a diluição dos metais pesados (contaminantes) no aglomerante, foi realizada utilizando a Equação 3. Neste caso, após determinação da concentração do lixiviado e do solubilizado das composições A, B, C e D, foi utilizada a Equação 3, que se caracteriza em determinar a concentração do contaminante em função: (i) da concentração do ensaio de lixiviação/solubilização, (ii) da massa da amostra usada no ensaio de lixiviação e (iii) pelo quociente da massa do resíduo:

$$[X] = \frac{[\text{mg.kg}^{-1}]_x \cdot m_{\text{amostra (lix / sol)}}}{m_{\text{Resíduo}}} \quad (3)$$

Onde:

- [x] = Concentração do lixiviado/solubilizado desconsiderando a diluição do resíduo no aglomerante ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ),
- $[\text{mg.kg}^{-1}]$  = Concentração do extrato lixiviado ou solubilizado ( $\text{mg.kg}^{-1}$ );
- $m_{\text{amostra (lix/sol)}}$  = Massa da amostra no ensaio de lixiviação/solubilização (kg);
- $m_{\text{Resíduo}}$  = Massa do resíduo (kg).

A concentração do lixiviado/solubilizado [ $\text{mg.kg}^{-1}$ ], é aquela obtida na determinação do contaminante em  $\text{mg.L}^{-1}$  e a sua relação com: a massa da amostra e o volume da solução lixivante usada no ensaio de lixiviação ou solubilização ( $\text{kg.L}^{-1}$ ):

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

A massa da amostra ( $m_{\text{amostra}}$ ) é aquela do ensaio de lixiviação (0,1 kg) ou solubilização (0,250 kg). A massa do resíduo ( $m_{\text{Resíduo}}$ ) é aquela pertencente ao resíduo.

#### **5.4.4. Análise estatística dos resultados**

A análise estatística utilizada foi em função da análise de variância (ANOVA), teste de Tukey e estudo da possível correlação entre as variáveis.



### *Análise de variância e teste de Tukey*

A ANOVA será usada para verificar se existe diferença entre as médias das quatro composições, com determinado limite de confiança e além de verificar a precisão das médias de cada composição. Foi usado o software estatístico *STATISTICA 6.0* (STATSOFT, 2001). O QUADRO 7 apresenta a ANOVA para comparar as quatro composições.

QUADRO 7 - ANOVA do experimento para comparar o efeito de quatro composições

Fonte da Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	Valor <i>P</i>
Tratamento (composições)	$k - 1$	$SQ_{\text{Tratamento}}$	$QM_{\text{Tratamento}}$	** ou *
Residual	$n - k$	$SQ_{\text{Resíduo}}$	$QM_{\text{Resíduo}}$	
Total	$n - 1$	$SQ_{\text{Total}}$	-	

Nota:

\*\* : Significativo ao Nível de 1% de Probabilidade, \* : Significativo ao Nível de 5% de Probabilidade, k: Número de tratamentos(ou composições); n: Número de observação

FONTE: MONTGOMERY e RUNGER, (2003)

O QUADRO 7 mostra que se pode encontrar um valor *P* para a estatística de teste, conforme critério de decisão:

- Se o valor *P* for  $< 0,01$  ou  $0,05$  ( $\alpha$ ) indica que as médias das composições são significativamente diferentes,
- Se o valor *P* for  $\geq 0,01$  ou  $0,05$ , indica que as médias das composições não são significativamente diferentes.

Se a ANOVA mostrar que existe diferença significativa entre as médias das composições, é necessário aplicar o teste de Tukey. O teste de Tukey foi usado para determinar quais médias são estatisticamente diferentes ao nível de 5% de probabilidade. De acordo com o teste de Tukey, duas médias são estatisticamente diferentes toda vez que o valor absoluto da diferença entre eles for maior ou igual do que a diferença mínima significativa (d.m.s).

### *Emprego da correlação linear*

Foi aplicada a correlação linear para quantificar a associação entre duas variáveis. Foi realizada tal análise com o intuito de encontrar uma possível relação entre os ensaios relacionados aos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.

A correlação foi realizada de acordo com MONTGOMERY (1996), MONTGOMERY e RUNGER (2003) e BARBETTA et al. (2004) utilizando o Programa Computacional *STATISTICA 6.0* (2001).

Para atingir os objetivos pertinentes à correlação entre as variáveis, foram feitos: diagramas de dispersão das observações das variáveis, construção do coeficiente de correlação das variáveis e interpretação do coeficiente de correlação ( $r$ ).

### ***Diagrama de dispersão***

O GRÁF. 6 apresenta um modelo padrão de como foram apresentados os resultados para a análise de correlação. Para visualizar como as duas variáveis apresentam-se correlacionadas foram construídos diagramas de dispersão, onde os valores das variáveis foram representados por pontos num sistema cartesiano.

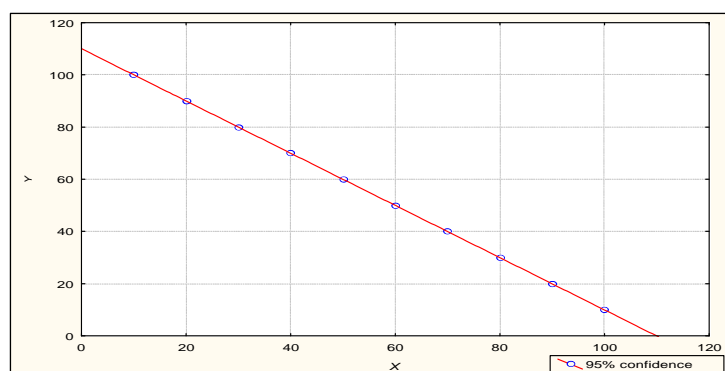


GRÁFICO 6 - Diagrama de dispersão de  $n$  observações para as variáveis em estudo  
 FONTE: BARBETTA et al.(2004)

### ***Construção do coeficiente de correlação das variáveis***

O comportamento conjunto das duas variáveis foi medido pelo coeficiente de correlação representado por  $r$ , sendo definido pela Equação 4:

$$r = \frac{n\sum(x_i \cdot y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \cdot \sqrt{n\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}} \quad (4)$$

Onde:

- $n$  = Tamanho da amostra,
- $x$  = Relacionado ao critério de avaliação (integridade/durabilidade),
- $y$  = Relacionado ao critério de avaliação (imobilização dos contaminantes).



### ***Interpretação do coeficiente de correlação***

O valor do coeficiente de correlação ( $r$ ) deve compreender o intervalo de -1 a 1. O valor -1 indica uma correlação linear negativa e o valor 1 indica uma correlação linear positiva. O valor de  $r$  é tão mais próximo de 1 (ou -1) quanto mais forte for a correlação nos dados observados entre as variáveis  $x$  e  $y$ . Teremos  $r = +1$  se os pontos estiverem exatamente sobre uma reta ascendente (correlação positiva). Por outro lado, teremos  $r = -1$  se os pontos estiverem exatamente sobre uma reta descendente (correlação negativa perfeita).

Se não houver correlação,  $r$  assumirá um valor próximo de 0 (zero) (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

O coeficiente de correlação é um número usado para classificar a correlação da seguinte forma: perfeita:  $r = 1$ , forte:  $r \geq 0,75$ ; média:  $r \geq 0,5$  e  $< 0,75$ ; fraca:  $r < 0,5$  e inexistente  $r = 0$ . Além de determinar o coeficiente de correlação ( $r$ ), foi realizado também o teste de significância sobre  $r$  aliado com o respectivo tamanho da amostra  $n$ , ao nível de significância  $\alpha = 0,01$  ou  $0,05$  visando determinar se realmente existe correlação linear entre as variáveis por meio dos seguintes critérios de decisão:

- Se o valor de  $r$  encontrado for  $<$  do que o coeficiente de *Pearson*  $r$  tabelado ao nível de  $0,05$  não haverá correlação entre as variáveis,
- Se o valor de  $r$  encontrado for  $>$  do que o coeficiente de *Pearson*  $r$  tabelado ao nível de  $0,05$  haverá correlação entre as variáveis.

No ANEXO A, a TAB. 56 apresenta o valor absoluto mínimo para o coeficiente de correlação  $r$  de *Pearson* ser significativo, ou seja, para haver correlação entre as variáveis.

#### **5.4.5. Conclusão**

Com a realização destas etapas foi proposto o protocolo de avaliação de materiais E/S. e definido os aspectos operacionais, os critérios de avaliação e as rotas de destinação dos materiais a serem avaliados e, sobretudo, como foram validados os ensaios relacionados aos critérios de avaliação.

Destaca-se ainda que após a realização do exemplo de aplicação do protocolo, foi possível avaliar a eficiência de retenção dos contaminantes em função das massas dos aglomerantes e dos resíduos usados, além de mostrar como foi avaliado o resultado do ensaio de lixiviação desconsiderando, a diluição do resíduo no aglomerante.

# CAPÍTULO 6

## 6. PROPOSIÇÃO DO PROTOCOLO E VALIDAÇÃO DOS CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO

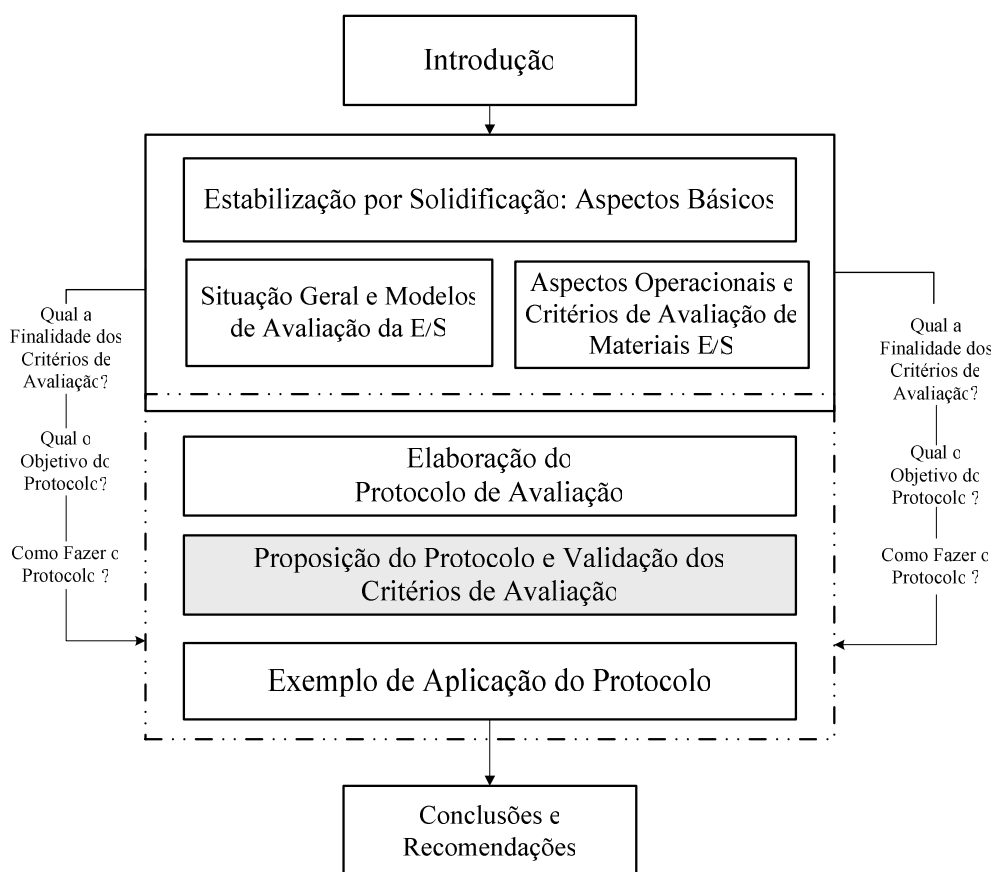


FIGURA 24 - Plano de tese com ênfase na proposição do protocolo e validação dos critérios de avaliação

Neste capítulo está apresentado o protocolo de avaliação e a sua validação. Ressalta-se que o campo de aplicação do protocolo são os resíduos perigosos, excetuando os rejeitos radioativos, infectantes e explosivos (IAAE, 1994). Os aglomerantes considerados são aqueles classificados como orgânicos e inorgânicos. O foco da avaliação são as condições operacionais e o material resultante da E/S e não os fenômenos que regem a E/S.

## 6.1. Proposição do protocolo de avaliação

A FIG. 25 mostra o fluxograma proposto para avaliação de materiais E/S. O protocolo apresenta três seções assim denominadas:

- Seção 1: aspecto operacional, que apresenta como objetivo padronizar as condições laboratoriais e de preparação das amostras,
- Seção 2: critérios usados para avaliar a integridade/durabilidade e a imobilização dos compostos perigosos
- Seção 3: rotas de destinação do material E/S, com a proposição de diferentes cenários de utilização, armazenagem e disposição.

No modelo de avaliação apresentado na FIG. 25 a “utilização” caracteriza-se pela possibilidade do emprego do material E/S com ou sem restrição.

A “armazenagem” consiste na contenção do material E/S à espera de reciclagem, recuperação ou disposição adequada do material, desde que atenda às condições básicas de segurança. Neste caso, o material E/S pode ser armazenado em contêiner, tanques ou tambores construídos com materiais metálicos ou plásticos.

A “disposição” é o ato ou efeito de dispor os materiais E/S utilizando princípios de engenharia para confinar os materiais submetidos a E/S em aterros para resíduos perigosos ou não perigosos.

Quanto às denominações e rotas o material poderá ter cinco denominações e rotas diferentes dependendo do desempenho dos critérios de avaliação.

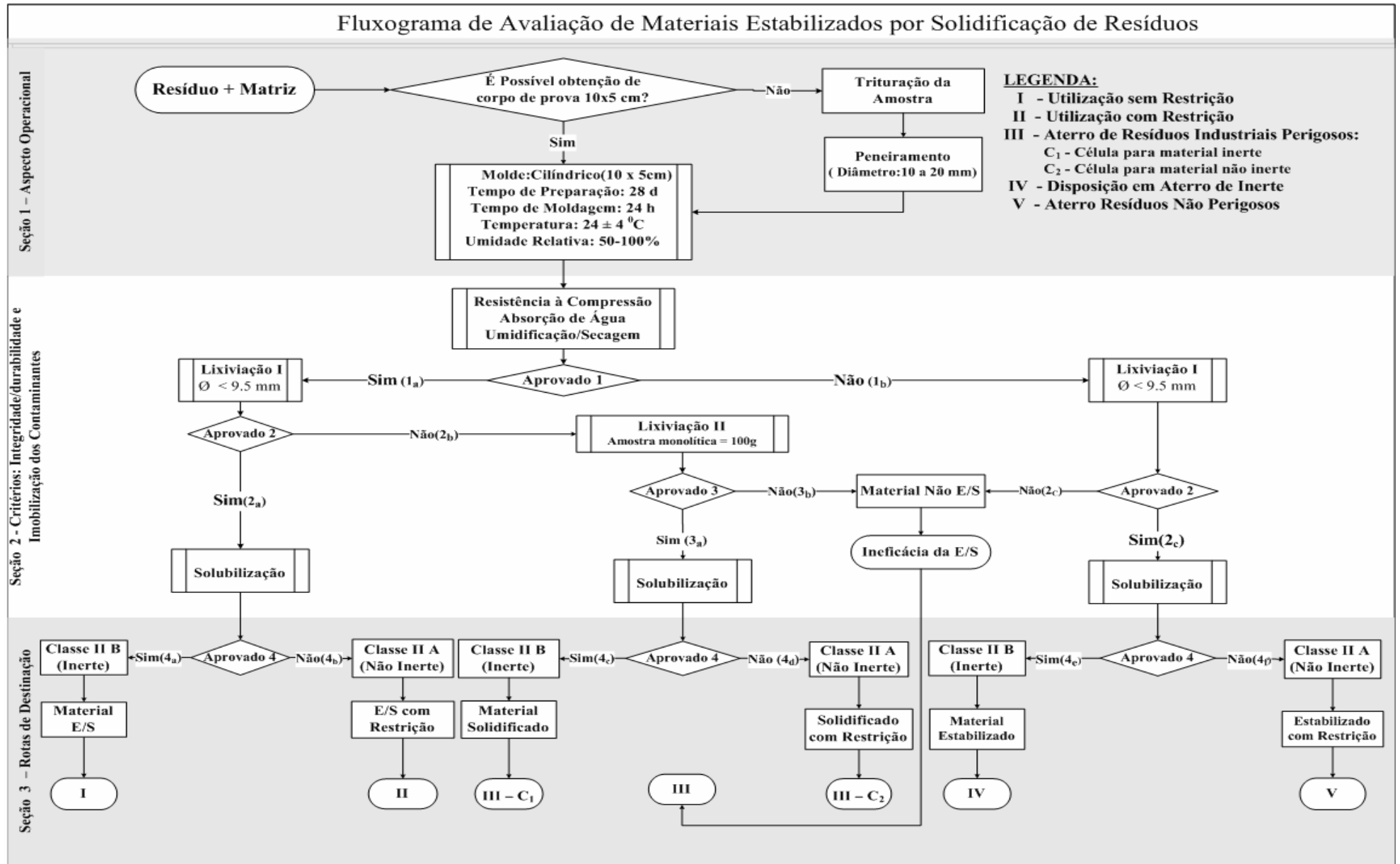


FIGURA 25 - Fluxograma de avaliação de materiais E/S

### 6.1.1. Seção 1: Aspecto operacional

O aspecto operacional do protocolo apresenta três objetivos: (i) padronizar a preparação das amostras, isto é, tipo e volume do molde; (ii) definir o tempo de moldagem dos corpos de prova (período necessário para formação do material monolítico entre aglomerantes/contaminantes no interior do molde) além de definir a idade das amostras (período compreendido entre o desmolde dos corpos-de-prova e a realização dos ensaios); e (iii) estabelecer as condições ambientais de laboratório para realização dos ensaios, neste caso, estabelecer as condições de umidade relativa e temperatura ambiente (TAB. 16).

Os corpos de prova devem apresentar formato cilíndrico com diâmetro igual a 5 cm e altura a 10 cm e volume igual a  $196.36 \text{ cm}^3$ , conforme as recomendações da ABNT 7215 (ABNT NBR 7215, 1996).

O formato cilíndrico deve ser adotado para os ensaios de resistência à compressão (antes e após imersão em água), capacidade de absorção de água e umidificação/secagem. Para os ensaios de lixiviação I (amostras trituradas) e solubilização os corpos de provas são triturados para obtenção de partículas menores do que 9,5 mm.

Para o caso da lixiviação II (amostras no formato monolítico), utilizam-se amostras no formato cilíndrico com dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro. Quando não for possível a obtenção de corpos de provas no formato cilíndrico, para os casos em que o material a ser avaliado já se encontrar no estado sólido, o mesmo é submetido à trituração e peneiramento obtendo-se partículas entre 10 e 20 mm.

Em seguida aplicam-se os ensaios de capacidade de absorção de água, umidificação/secagem, lixiviação e solubilização.

Na TAB. 16 os aspectos operacionais estão relacionados com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório.

TABELA 16 - Aspectos operacionais

Aspectos Operacionais	Parâmetros
Tempo de preparação (idade das amostras)	28 dias (materiais hidráulicos) <sup>1</sup> 1 dia (material orgânico) <sup>2</sup>
Formato do Molde	Cilíndrico <sup>1</sup>
Dimensão do Molde	5 cm de diâmetro e 10 cm de altura <sup>1</sup>
Tempo de Desmoldagem	24 horas <sup>1</sup>
Umidade relativa do laboratório	Entre 50 e 100% <sup>1</sup>
Temperatura do laboratório	24 ± 4 (°C) <sup>1</sup>

Nota:

<sup>1</sup> Idade das amostras recomendado pela ABNT NBR 7215 (1996) para aglomerantes hidráulicos

<sup>2</sup> Idade das amostras para materiais a base de polímeros (LIN et al.1995)

A idade das amostras é importante por influenciar na resistência à compressão de materiais E/S. Períodos de 28 dias são suficientes para a mistura obter resistência necessária para diversos usos quando se emprega aglomerantes hidráulicos (PARK, 2000). Nestes casos ele é diretamente proporcional à resistência à compressão. Para o caso de matrizes a base de polímeros (material orgânico) o tempo de 24 horas é suficiente para a preparação dos corpos de prova (LIN et al. 1995).

Quanto ao tempo de desmoldagem, é adotado um período de 24 horas para que ocorram as reações entre o resíduo e o aglomerante no interior do molde. Após este período os corpos de provas são desmoldados. Este tempo independe da matriz utilizada.

No protocolo de avaliação a umidade relativa do ambiente de preparação dos corpos de provas deve ser maior que 50% e menor que 100%, enquanto que a temperatura do ambiente deve manter-se em 24 ± 4 °C (ABNT NBR 7215, 1996).

O efeito da umidade relativa na E/S utilizando como aglomerante materiais hidráulicos tem relação com a resistência à compressão. Umidade relativa entre 60 e 90% resulta em maior resistência à compressão por favorecer as reações de solidificação entre contaminantes e aglomerantes (STEGEMANN e BUENFELD, 2003).

Para os corpos de provas preparados à base de materiais hidráulicos ocorreu diminuição da concentração do extrato lixiviado para os contaminantes analisados e em especial para o

chumbo (JANUSA et al. 1998). A TAB. 17 mostra o efeito da temperatura para a imobilização de contaminantes quando se utiliza materiais hidráulicos.

TABELA 17 - Efeito da temperatura ambiente na lixiviação de chumbo (mg.L<sup>-1</sup>)

Tempo de Preparação	Temperatura Ambiente <sup>1</sup>		
	40 (°C)	24 (°C)	2 (°C)
7 dias	-	6,7 ± 1,3 mg.L <sup>-1</sup>	87± 3 mg.L <sup>-1</sup>
14 dias	3,1 ± 0,4 mg.L <sup>-1</sup>	4,9 ± 1,2 mg.L <sup>-1</sup>	82± 6 mg.L <sup>-1</sup>
28 dias	1,1± 0,2 mg.L <sup>-1</sup>	3,8 ± 0,5 mg.L <sup>-1</sup>	19 ± 1 mg.L <sup>-1</sup>

Nota:

<sup>1</sup> Valores médios para a concentração do contaminante Chumbo

FONTE: JANUSA et al. (1998)

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

Os critérios de integridade/durabilidade têm por objetivo avaliar o material E/S em relação à resistência mecânica e a variações do seu estado físico (capacidade do material em absorver água e resistir a variações de temperatura) (TAB. 18). Neste caso, recorre-se a ensaios de resistência à compressão da ABNT 7215 (ABNT NBR 7215, 1996), capacidade de absorção de água da ABNT 9778 (ABNT NBR 9778, 1987<sub>b</sub>), que está relacionada à porosidade do material E/S e resistência à umidificação/secagem (STEGEMANN e CÔTÉ, 1996) que avalia a durabilidade do material.

Os critérios relacionados à imobilização dos contaminantes estão associados a ensaios de lixiviação (ABNT NBR 10005, 2004b) e solubilização (ABNT NBR 10006, 2004c). O ensaio de lixiviação adotado é do tipo sem renovação do meio lixivante, em que os resultados fornecem informações sobre a eficiência de retenção dos contaminantes na matriz E/S.

Se a amostra for aprovada no ensaio de lixiviação I (2<sub>a</sub> e 2<sub>c</sub>) (ver FIG. 25) ela deve ser submetida ao ensaio de solubilização, que fixa os requisitos exigíveis para obtenção do extrato solubilizado visando diferenciar os resíduos como Classe II A (não-inerte) ou Classe II B (inerte) segundo a ABNT 10.006 (ABNT NBR 10006, 2004c) e a U.S EPA/SW 846 (U.S EPA, 1999).

Para os propósitos de avaliação, será considerado inerte qualquer resíduo ou material que ao ser amostrado de uma forma representativa não apresentar nenhum dos seus constituintes solúveis em água em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água segundo o Ministério da Saúde do Brasil (MS, 2004) e o Code Federal Register (CFR, 2003).

Se a amostra não for aprovada no ensaio de lixiviação I (2<sub>b</sub>), ou seja, no ensaio em que há trituração da amostra, ela deve ser submetida ao ensaio de lixiviação II que se caracteriza em realizar a extração dos contaminantes com a amostra na forma monolítica.

A amostra é reprovada num critério de avaliação, quando for reprovada em determinado ensaio daquele critério. Por outro lado, a amostra é considerada aprovada em determinado critério quando for aprovada em todos os ensaios daquele critério. Por exemplo, se o material for aprovado nos ensaios de resistência à compressão (antes e após imersão em água), capacidade de absorção de água, umidificação/secagem ela é considerada aprovada no critério de integridade/durabilidade. Do mesmo modo, se a amostra for aprovada nos ensaios de lixiviação e solubilização ela é considerada aprovada no critério de imobilização dos contaminantes.

Trabalhos realizados por HILLS e POLLARD (1997), STEGEMANN e CÔTÉ (1996), BARNA et al. (2006), CONNER (1990) e BARTH et al. (1989) mostram que a avaliação de materiais E/S está associada a critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. Os primeiros indicam a capacidade do material em resistir à força de compressão e intempéries do meio onde são dispostos, enquanto que a imobilização dos contaminantes avalia a retenção dos contaminantes no produto estabilizado e solidificado.

Os valores da TAB. 18 apresentam os limites máximos permissíveis adotados para os ensaios referentes aos critérios de integridade/durabilidade de avaliação.



TABELA 18 - Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis

Critério de Avaliação (Limitante)	Material E/S	Material E/S Com Restrição	Material Solidificado <sup>5</sup>	Material Estabilizado	Estabilizado Com Restrição
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Resistência à Compressão:					
(Antes imersão - água) <sup>1</sup>	≥ 1 MPa	≥ 1 MPa	≥ 0,8 MPa	< 1 MPa	< 1 MPa
(Após imersão - água) <sup>2</sup>	≥ 0,35 MPa	≥ 0,35 MPa	≥ 0,35 MPa	< 0,35 MPa	< 0,35 MPa
Absorção de água <sup>3</sup>	≤ 40 %	≤ 40 %	> 40 %	> 40 %	> 40 %
Umificação/ Secagem 06 ciclos <sup>4</sup>	Perda ≤ a 15% do peso inicial	Perda ≤ a 15% do peso inicial.	Perda > a 15% do peso inicial	Perda > a 15% do peso inicial	Perda > a 15% do peso inicial.

Nota:

<sup>1</sup> Valores limites baseados no trabalho de MULDER (2002) e valores orientativos recomendados pelo Journal Officiel de La République Française (JORF, 1994)

<sup>2</sup> Valor baseado no protocolo do Canadá: 350 kPa = 0,35 MPa (WTC, 1991)

<sup>3</sup> Valores baseados na recomendação de SPENCE e SHI (2005) e pela ABNT NBR 9778 (1987b)

<sup>4</sup> Valor recomendado pela agência francesa de normalização (AFNOR X31-211, 1994)

<sup>5</sup> O material solidificado poderá ser denominado com ou sem restrição

(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)

### **Resistência à compressão**

O ensaio de resistência à compressão é usado para verificar a capacidade do material E/S em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica, antes da imersão do material em água e após imersão em água. A resistência à compressão, portanto, é importante para avaliar a integridade do material E/S (BS, 2002). Há também uma tendência de correlação entre resistência à compressão e retenção de constituintes (STEGEMANN e CÔTÉ, 2003).

A referência adotada para avaliar e aprovar o material E/S deve ser maior ou igual ( $\geq$ ) a 1 MPa, que é o mesmo valor adotado na Holanda (MULDER, 2002) e na França (JORF, 1994) antes do material ser submetido a imersão em água. Após imersão em água, a 23 °C por 72 horas, o valor adotado deve ser maior ou igual ( $\geq$ ) a 0.35 MPa, que é o mesmo valor adotado no Canadá (STEGEMANN e CÔTÉ, 1996).

O material E/S apresentando valores superiores a 1 MPa poderá ter diversas utilizações, como materiais de base e cobertura em obras de pavimentação e como material de construção civil, como confecção de tijolos, blocos, agregados e peças de concreto com ou sem função

estrutural. Para ser disposto em aterro de resíduos industriais perigosos deve ter no mínimo 0,8 MPa de resistência à compressão. Se o material apresentar resistência à compressão menor que 1 MPa, sua utilização será controlada e dispostos em aterro de resíduos não-perigosos. Neste caso a concentração do contaminante deve ser quantificada para decidir a rota final a ser seguida.

A avaliação da resistência à compressão do material sob a forma de partículas entre 10 e 20 mm, é realizada por via indireta calculando a resistência à compressão do corpo de prova com estas partículas e comparando o resultado obtido com amostra de referência.

A amostra de referência é aquela à base de aglomerantes de origem orgânica ou inorgânica, como por exemplo, cimento Portland comum, hidróxido de cálcio, materiais pozolânicos, aluminato de cálcio, fosfatos, betumem, polibutadieno e epóxi. Por este motivo, o desempenho do corpo de prova E/S será usado como critério para definir a qualidade do material, verificando assim a sua integridade/durabilidade (CARRIJO, 2005). A resistência à compressão de materiais na forma de partículas entre 10 a 20 mm situa-se em torno de 35% em relação à matriz de referência, ou seja, deve ser maior ou igual a 35% da resistência à compressão do material de referência (TOPÇU e GİNÇAN, 1995; AJDUKIEWICZ e KLISCZEWICZ, 2002). A TAB. 19 mostra os valores limites para avaliar a resistência à compressão a partir de matérias no formato de agregados (10 a 20 mm).

TABELA 19 - Valores limites para avaliar a resistência à compressão de materiais agregados

Parâmetros	Valor
Material de Referência	1 Mpa
Granulometria	Entre 10 a 20 mm
Resistência à compressão <sup>1</sup>	≥ 35 % do valor obtido do material de referência

Nota:

<sup>1</sup> Valores recomendados para resistência à compressão de material na formas de agregados. Condição para aprovação: Material de referência deve apresentar resistência à compressão  $\geq 1$

FONTE: AJDUKIEWICZ e KLISCZEWICZ (2002) e TOPÇU e GÜNÇAN (1995)

### Absorção de água

O ensaio de capacidade de absorção de água tem a função de determinar a quantidade de água presente nos poros permeáveis de um material sólido. A capacidade de absorção de água

está relacionada com a porosidade dos materiais. A capacidade de absorção de água de água influencia os ensaios de resistência à compressão e lixiviação (SPENCE e SHI, 2005).

Em material E/S, particularmente à base de cimento, hidróxido de cálcio, bentonitas e argilas organofílicas, o aumento da capacidade de absorção de água diminui a resistência à compressão e favorece o aumento da lixiviação.

No protocolo é utilizado o ensaio da ABNT 9778 que avalia a capacidade de absorção de água do material sólido. O valor máximo permissível adotado para considerar o material aprovado (1<sub>a</sub>) será menor ou igual a 40% (ABNT NBR 9778, 1987<sub>b</sub>). Neste caso, dependendo dos outros ensaios o mesmo seguirá para rota I ou II.

### ***Resistência à umidificação/secagem***

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

No protocolo de avaliação o ensaio permitirá a monitoração da perda de massa do material E/S depois dos ciclos de umidificação e secagem. Portanto o protocolo de avaliação propõe avaliar o material em relação a perda de massa após os ciclos de umidificação/secagem. Na avaliação da resistência à secagem/umidificação, após seis ciclos de secagem e umidificação, a perda em peso do material não deve ser superior a 15% em relação ao seu peso inicial. O resultado é expresso em %.

### ***Lixiviação e solubilização***

Para a avaliação da imobilização dos contaminantes devem ser empregados os ensaios de lixiviação e solubilização propostos respectivamente pela ABNT 10005 (ABNT NBR 10005, 2004<sub>b</sub>) e 10006 (ABNT NBR 10006, 2004<sub>c</sub>) considerando as condições de diluição. O ensaio de lixiviação apresenta como característica importante a capacidade de reprodutibilidade dos

resultados e a possibilidade de quantificação dos compostos voláteis e a facilidade do ajuste de pH durante a realização do ensaio. Para o ensaio de lixiviação I, a solução lixiviante fica em contato com amostra por um tempo igual a  $18 \pm 2$  horas, sem renovação do meio lixiviante. Para a realização do ensaio de lixiviação, as amostras são aquelas preparadas em moldes com dimensões de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura.

Se a amostra for reprovada no ensaio de lixiviação I (2<sub>b</sub>) ela será avaliada por meio do ensaio de lixiviação II que é uma adaptação do ensaio da ABNT 10005 e da TCLP 1311 (FIG. 25). Ele se caracteriza por não realizar a trituração da amostra, ou seja, utiliza-se corpo de prova na forma de um sólido monolítico com massa igual a 100 g, agitação em equipamento rotativo com 30 rotações por minuto, relação líquido-sólido (L/S) igual a 20:1 e tempo de contato com o meio lixiviante igual a  $18 \pm 2$  horas. Neste caso, será usada uma massa de 100 g, a partir do corpo-de-prova de 5x10 cm.

Após o ensaio de lixiviação I ou II, é realizado o ensaio de solubilização de acordo com a ABNT 10006. A norma ABNT 10006 fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de materiais sólidos, visando identificá-la em classe II A (não inertes) classe II B (inertes).

O resultado da concentração do extrato lixiviado e solubilizado é expresso, desconsiderando a diluição do resíduo em relação ao aglomerante. Neste caso, será utilizada a Equação 3 apresentada no Capítulo 5 (ver seção 5.4.3). A determinação da concentração dos contaminantes, desconsiderando a diluição dos, contaminantes no aglomerante, será aplicada após determinação da concentração do lixiviado e do solubilizado.

Os materiais classificados como classe II A (não inertes) são materiais que não se enquadram nas classificações de resíduos de classe I (perigosos) ou de resíduos classe II B (inertes) e apresenta no teste de solubilização, concentração do contaminante acima do recomendado pela legislação (TAB. 20).

Os materiais não-inertes podem ainda apresentar propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Os materiais classificados como classe II B (inertes) são materiais que ao serem coletados de forma representativa e submetidos a um contato com água desmineralizada não apresentem

nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões da potabilidade de água, com exceção aos aspectos de cor, turbidez, dureza e sabor.

TABELA 20 - Limites máximos permissíveis para lixiviação e solubilização de alguns contaminantes

Parâmetro (Contaminante)	Lixiviação		Solubilização	
	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.kg <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.kg <sup>-1</sup> )
Arsênio <sup>1</sup>	1,0	20,0	0,01	0,04
Alumínio <sup>2</sup>	0,2	4,0	0,2	0,8
Bário <sup>1</sup>	70,0	1400,0	0,7	2,8
Cádmio <sup>1</sup>	0,5	10,0	0,005	0,03
Chumbo <sup>1</sup>	1,0	20,0	0,01	0,02
Cobre <sup>3</sup>	2,0	40,0	2,0	8,0
Cromo Total <sup>1</sup>	5,0	100,0	0,05	0,2
Ferro <sup>3</sup>	0,3	6,0	0,3	1,2
Fluoreto <sup>1</sup>	150,0	3000,0	1,5	6,0
Manganês <sup>2</sup>	0,1	2,0	0,1	0,4
Merúrio <sup>1</sup>	0,1	2,0	0,001	0,004
Níquel <sup>3</sup>	0,02	0,4	0,02	0,08
Nitrato <sup>2</sup> (N)	10,0	200	10,0	40,0
Nitrito <sup>2</sup> (N)	1,0	20,0	1,0	4,0
Prata <sup>1</sup>	5,0	25,0	0,05	0,20
Selênio <sup>1</sup>	1,0	20,0	0,01	0,04
Zinco <sup>3</sup>	5,0	100,0	5,0	20,0
Aldrin + Dieldrin <sup>1</sup>	0,003	0,06	3,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,2 x 10 <sup>-4</sup>
Clordano <sup>1</sup>	0,02	0,40	2,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,8 x 10 <sup>-3</sup>
DDT <sup>1</sup>	0,2	4,0	2,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,8 x 10 <sup>-2</sup>
2,4 - D <sup>1</sup>	3,0	60,0	0,03	0,06
Endrin <sup>1</sup>	0,06	1,20	6,0 x 10 <sup>-4</sup>	2,4 x 10 <sup>-3</sup>
Heptacloro <sup>1</sup>	0,003	0,06	3,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,2 x 10 <sup>-4</sup>
Lindano <sup>1</sup>	0,2	4,0	2,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,8 x 10 <sup>-3</sup>
Metoxicloro <sup>1</sup>	2,0	40,0	0,02	0,08
Pentaclorofenol <sup>1</sup>	0,9	18,0	-	-
Toxafeno <sup>1</sup>	0,5	10,0	5,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,03
2,4,5 - T <sup>1</sup>	0,2	4,0	2,0 x 10 <sup>-3</sup>	1,2 x 10 <sup>-3</sup>
2,4,5 - TP <sup>1</sup>	1,0	20,0	0,03	0,12
Benzeno <sup>1</sup>	0,5	10,0	-	-
O-M-P Cresol Total <sup>1</sup>	200,0	4000,0	-	-
2,4 dinitrotolueno <sup>1</sup>	0,13	2,6	-	-
Hexaclorobenzeno <sup>1</sup>	0,1	2,0	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	4,0 x 10 <sup>-3</sup>
Triclorietileno <sup>1</sup>	7,0	140,0	-	-

Nota:

<sup>1</sup> Parâmetros e limites máximos no extrato lixiviado e solubilizado conforme recomendação da ABNT NBR 10005 (2004<sub>b</sub>) e ABNT NBR 10006 (2004<sub>c</sub>) e CFR (2003).

<sup>2</sup> Valores baseados no Ministério da Saúde (MS) - Portaria N. 518 de 2004 (MS, 2004)

<sup>3</sup> Valores sugeridos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) - Portaria N<sup>o</sup> 195 de 2005 (CETESB, 2005)

O fator 20 entre as colunas 2 e 3 corresponde à relação líquido/sólido do ensaio de lixiviação, enquanto que o fator 4 entre as colunas 3 e 4 corresponde à relação L/S do ensaio de solubilização.

### 6.1.3. Seção 3: Rotas de destinação do material E/S

Baseado no desempenho dos ensaios propostos o material E/S pode ser utilizado, armazenado ou disposto em uma das cinco rotas de destinação assim denominadas: utilização sem restrição (I), utilização com restrição (II), disposição em aterro de resíduos perigosos (III), utilização controlada (IV) e disposição em aterro de resíduo não perigoso (V). Para ser aprovado no critério de integridade/durabilidade o material deve ser aprovado em todos os ensaios deste critério: resistência à compressão (antes e após imersão em água), absorção de água e umidificação/ secagem. Do mesmo modo, para ser aprovado no critério de imobilização dos contaminantes o material deve ser aprovado nos ensaios de lixiviação e solubilização.

#### *Utilização sem restrição (I)*

Nesta condição o material é aprovado no critério de integridade/durabilidade, ou seja, nos ensaios de resistência à compressão, absorção de água e umidificação/secagem (1<sub>a</sub>) e imobilização dos contaminantes (2<sub>a</sub> e 4<sub>a</sub>), ou seja, nos ensaios de lixiviação e solubilização, 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; SHERWOOD, 1993).

#### *Utilização com restrição (II)*

Este encaminhamento ocorre quando o material for aprovado nos ensaios de resistência à compressão, absorção de água e umidificação/secagem, ou seja, no critério de integridade/durabilidade (1<sub>a</sub>) e no ensaio de lixiviação I (2<sub>a</sub>), mas reprovado no ensaio de solubilização (4<sub>b</sub>). Nesta situação o material é classificado como estabilizado e solidificado com restrição, devendo ser armazenado conforme ABNT 11.174 (ABNT NBR 11.174, 1990) ou

utilizado com restrição. Na TAB. 21 são apresentadas as diversas formas de utilização do material E/S em função dos parâmetros.

TABELA 21 - Utilização do material E/S

Utilização	Parâmetros de Aceitação (Resistência à Compressão)
Uso como material termoplástico (betume) <sup>1</sup>	≥ 0,9 MPa
Uso como material termoplástico (polietileno) <sup>1</sup>	≥ 14 MPa
Uso como material termofixo <sup>1</sup>	≥ 20 MPa
Uso como bloco vazado em concreto comum <sup>2</sup>	4,5 a 16 MPa
Uso como material de base em pavimentação <sup>3</sup>	3 a 5 MPa
Uso como material de cobertura em pavimentação <sup>3</sup>	10 a 15 MPa
Uso como tijolos maciços <sup>4</sup>	1,5 a 4 MPa
Uso como peça de concreto <sup>5</sup>	35 MPa

Nota:

<sup>1</sup> Valor recomendado por SPENCE e SHI (2005)

<sup>2</sup> Valor indicado para bloco vazado de concreto segundo ABNT NBR 7215 (1996)

<sup>3</sup> Valor para material em obras de pavimentação segundo MULDER (2002)

<sup>4</sup> Valor para fabricação de tijolos maciços conforme ABNT NBR 7170 (1983 d)

<sup>5</sup> Valor para confecção de peças de concreto conforme ABNT 6136 (1994)

### ***Disposição em locais de resíduos perigosos (III)***

Nesta rota de destinação a amostra avaliada é aprovada no critério de integridade/durabilidade (ensaios de resistência à compressão, absorção de água e umidificação/secagem) (1<sub>a</sub>) e reprovado no ensaio de lixiviação I (2<sub>b</sub>). Assim, a amostra é submetida ao ensaio de lixiviação II (3<sub>a</sub>). Sendo aprovado, ele segue para o ensaio de solubilização. A partir do ensaio de solubilização o material é considerado solidificado (4<sub>c</sub>) ou solidificado com restrição (4<sub>d</sub>), seguindo a rota de disposição em aterro de resíduos industriais perigosos, respectivamente, para célula que recebe material Classe II A (célula 2) ou em célula para material Classe II B (célula 1), ou ainda, para local de resíduos perigosos.

O material é disposto em aterro de resíduos industriais perigosos, também, se ocorrer: i) aprovado critério de integridade/durabilidade (1<sub>a</sub>) e reprovado nos ensaios de lixiviação I (2<sub>b</sub>) e II

(2<sub>d</sub>); ii) reprovado no critério de integridade/durabilidade (1<sub>b</sub>) e reprovado no ensaio de lixiviação I (2<sub>d</sub>). A norma ABNT 10.157 regulamenta a disposição de resíduos perigosos e com características tóxicas em células especiais de disposição com o objetivo de proteger as áreas localizadas próximas à disposição de materiais que apresentem características contaminantes (ABNT NBR 10.157, 1987<sub>a</sub>).

#### ***Disposição em Aterro de Materiais Inertes (IV)***

Nesta opção de destinação o material é reprovado no critério de integridade/durabilidade (1<sub>b</sub>), mas é aprovado nos ensaios de lixiviação (2<sub>c</sub>) e solubilização (4<sub>e</sub>). O material final passa a ser denominado como estabilizado. Nesta forma de avaliação o material pode ser encaminhado para aterro de materiais inertes conforme 15.113 da ABNT (ABNT NBR 15.113, 2004<sub>e</sub>).

#### ***Disposição em aterro de resíduos não-perigosos (V)***

O material denominado como “estabilizado com restrição” é disposto em aterro de resíduos não perigosos, que é um local que assegura a proteção adequada ao meio superficial e subterrâneo conforme ABNT 8.419 (ABNT NBR 8.419, 1992) e ABNT 13.896 (ABNT NBR 13.892, 1997). Isto pode ocorrer quando o material for reprovado nos critérios de integridade/durabilidade (1<sub>b</sub>) e aprovado no ensaio de lixiviação (2<sub>c</sub>). Aqui o material é também reprovado no ensaio de solubilização (4<sub>f</sub>).

#### ***Ineficácia da E/S***

A ineficácia da E/S ocorre quando não é produzido o efeito desejado em termos de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes na matriz E/S. No modelo proposto na FIG. 25 a E/S é considerada não eficaz nas seguintes seqüências na avaliação: i) reprovação nos



critérios de integridade/durabilidade (1<sub>b</sub>) e no ensaio de lixiviação I (2<sub>d</sub>) e ii) reprovação nos ensaios de lixiviação I (2<sub>b</sub>) e lixiviação II (3<sub>b</sub>). Nesta segunda opção, mesmo sendo aprovado no critério de integridade/durabilidade (1<sub>a</sub>) a E/S.

Neste caso, quando ocorrer ineficácia na E/S, o material é disposto em aterro de resíduos industriais perigosos. Segundo BARTH et al. (1989) os objetivos da E/S é melhorar o manuseio e as características iniciais do resíduo e reduzir a massa do contaminante no material final obtido.

#### **6.1.4. Avaliação da retenção dos poluentes**

Geralmente a avaliação da retenção de poluentes na E/S é realizada por meio do critério de imobilização dos contaminantes (ensaio de lixiviação) usando a Equação 1 (ver Capítulo 5, seção 5.4.3) em que apenas as concentrações do lixiviado do resíduo e do material E/S são consideradas. Neste caso, a avaliação da retenção de poluentes mostra a eficiência da E/S.

Na Equação 1 apenas a concentração do lixiviado do contaminante antes do tratamento ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) e a concentração do lixiviado do resíduo após o tratamento ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) são considerados.

No modelo de protocolos a eficiência da retenção dos contaminantes será determinada em função da massa de contaminante e aglomerante utilizada, além das concentrações iniciais ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) e finais ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) do lixiviado conforme a U.S EPA (1986<sub>b</sub>) e apresentado na Equação 2. Ela se caracteriza por considerar a massa dos contaminantes e aglomerantes, além das concentrações do lixiviado do resíduo e do material E/S.

## **6.2. Validação dos ensaios e dos critérios de avaliação**

A revisão bibliográfica sobre o tema possibilitou conhecer os critérios que podem ser empregados para avaliar materiais E/S. Neste sentido, foi enviado questionário a um painel de especialista visando validar um conjunto de critérios de avaliação. O objetivo foi confirmar ou não os ensaios dos critérios considerados como imprescindíveis na avaliação de materiais E/S.

### 6.2.1. Resultado estatístico da pesquisa: Resposta do painel de especialista

O resultado obtido junto à rede de especialista está apresentado na TAB. 22 em relação ao percentual das respostas para cada ensaio e relacionado ao critério de avaliação. Na TAB. 22 foram respondidos 18 ensaios.

TABELA 22 - Ensaio e percentual das respostas

Ensaio de Avaliação	Resultados das Respostas (%)
Resistência à Compressão	88,89
Resistência à Tensão	7,41
Umidificação e Secagem	62,96
Congelamento e Descongelação	37,03
Lixiviação -10.005/TCLP	70,37
Capacidade Neutralização Ácida	25,93
Difração de Raio X	3,70
Infra-Vermelho	3,70
Permeabilidade	48,15
Absorção de Água	51,83
Biodegradabilidade	34,77
Tempo Endurecimento (ou pega)	44,44
Solubilização	40,74 <sup>1</sup> 85,71 <sup>2</sup>
Massa Específica	25,93
Umidade	33,33
Tank Test (DMLT - Dynamic Monolithic Leaching test)	11,11
Lixiviação: Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)	3,70
Lixiviação: ANS 16.1 (American Nuclear Society)	3,70

Nota:

<sup>1</sup>: Valor considerando os pesquisadores do exterior (40,47%)

<sup>2</sup>: Considerando os pesquisadores do Brasil (85,71%)

Para os ensaios de integridade/durabilidade os mais representativos foram: resistência à compressão (88,89%), umidificação e secagem (62,96%) e absorção de água (51,83%). Para o critério de imobilização dos contaminantes destacaram-se a lixiviação com 70,37% e solubilização com 40,74 % considerando os pesquisadores do exterior e 85,71% considerando os pesquisadores do Brasil. A TAB. 23 mostra a distribuição de frequência em função da quantidade dos ensaios e importância.

TABELA 23 - Distribuição de frequência: Quantidade x Importância

Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
Quantidade	Importância: Essencial	Importância: Não essencial	Total Ensaio
	Integridade e Durabilidade	Integridade e Durabilidade	Integridade e Durabilidade
Quantidade	5	1	6
	Imobilização do Contaminante	Imobilização do Contaminante	Imobilização do Contaminante
Quantidade	5	1	6
	Auxiliar	Auxiliar	
Quantidade	0	6	6
	Total	Total	Total
Quantidade	10	8	18

A seguir o resultado da distribuição de frequência está apresentado em função da importância e quantidade.

#### ***Essencial x ocorrência***

Na *coluna 2*, quanto à importância, 10 ensaios se mostraram essenciais na avaliação. Deste total 5 ensaios referem-se aos critérios de integridade/durabilidade e 5 ensaios estão relacionados à imobilização dos contaminantes. O critério auxiliar (ou de caracterização) na avaliação não apresentou ocorrência segundo resposta dos especialistas.

#### ***Não essencial x ocorrência***

A *coluna 3* mostrou que 8 ensaios mostraram-se não ser essenciais na avaliação. Deste valor, 1 ensaio está relacionado ao ensaio de integridade/durabilidade. Da mesma forma, 1 ensaio está relacionado ao critério de imobilização dos contaminantes. Quanto ao aspecto de auxílio (caracterização) na avaliação, 6 ensaios são considerados não essenciais.

Os dados da TAB. 23 informa que as respostas dos painelistas validam os ensaios propostos no protocolo, pois, do total dos critérios de integridade/durabilidade, ou seja, dos 5 ensaios validados pelo painel de especialista e considerados como essenciais, 3 foram adotados no protocolo: resistência à compressão, absorção de água e umidificação/secagem. Por outro lado,

dos 5 ensaios validados pelo painel de especialista e relacionados aos critérios de imobilização dos contaminantes, 2 foram adotados no protocolo de avaliação: lixiviação (TCLP 1311, que no Brasil é denominado NBR 10.005) e solubilização (10.006).

### **6.2.2. Resposta do painel: Critérios de integridade/durabilidade**

Os ensaios e critérios de avaliação foram corroborados pelas assertivas dos painelistas podendo-se fazer os seguintes comentários:

- Os critérios devem ser utilizados de forma conjunta, pois, ao realizar a avaliação dos materiais E/S deve-se fazer um estudo caso a caso considerando os riscos potenciais para o meio ambiente e a saúde pública, como também em função da destinação final como, por exemplo, a disposição em aterro sanitário,
- Com relação aos critérios de integridade, durabilidade e imobilização dos contaminantes os painelistas concordam que os mesmos são essenciais para avaliar materiais E/S, destacando a resistência à compressão e o teste de lixiviação,
- No critério de integridade e durabilidade o aspecto mais importante a ser considerado é o comportamento à longo prazo do resíduo tratado, que por sua vez, é muito difícil de ser realizado com um único teste. Como forma de avaliar a integridade e a durabilidade, a resistência à compressão é a mais adequada devido ao seu uso mais comum e a também por ser um indicativo da solidificação do material,
- Com relação ao critério de imobilização dos contaminantes os limites estão associados com a Legislação de cada país, que adota diferentes limites para cada parâmetro. Neste caso, poderia incluir testes de lixiviação de equilíbrio (TCLP), com diferentes faixas de pH combinado com testes de lixiviação dinâmicos.

#### ***Resistência à compressão***

A resistência à compressão é importante para avaliar materiais E/S. Com relação à importância da resistência à compressão, os painelistas responderam que:

- É um ensaio importante para avaliar a integridade de materiais, pois, é um indicativo da qualidade do material e de fácil execução;
- Avalia a solidificação do material e conseqüentemente o aprisionamento dos contaminantes no interior da matriz, pois, é um indicador das reações que ocorrem entre aglomerantes e contaminantes, principalmente quando se usa aglomerantes hidráulicos;
- Apresenta relação com a absorção de água e a lixiviação, ou seja, o material com boa resistência à compressão apresenta maior possibilidade de menor absorção de água pelos materiais E/S e menor liberação dos contaminantes no ensaio de lixiviação.

Com relação à destinação do material E/S a rede de especialista sugeriu que a resistência à compressão seja empregada considerando os seguintes aspectos:

- A resistência à compressão é importante para avaliar a integridade do material quando disposto em aterro sanitário e aterro sanitário industrial, bem como na reutilização como material de construção,
- Para cada tipo de destinação definido para o material E/S, a resistência à compressão deve ser empregada em função de diferentes parâmetros, pois, ela avalia a integridade do material sob condições de manuseio, transporte e armazenagem.

### ***Absorção de água***

Com relação à absorção de água, constatou-se com a resposta do painel de especialista que a mesma é um critério que avalia indiretamente a porosidade de materiais. Sob a ótica do painel de especialista (51,85% das respostas) a absorção de água pode ser assim resumida:

- *A absorção de água do material tem importância para decidir sobre a viabilidade ambiental do material, pois, ela pode influenciar negativamente na lixiviação dos contaminantes.*

Com relação à destinação de materiais E/S associado ao ensaio de absorção de água, pode-se concluir que:

- *A elevação da absorção de água no material E/S, faz com que as formas de destinação sejam selecionadas, pois, ao dispor ou armazenar materiais em aterro sanitário/aterro sanitário industrial ele ficará exposto ao meio ambiente e com elevada absorção de água há possibilidade de migração dos contaminantes.*

### ***Umidificação/secagem***

Segundo o painel de especialista a umidificação/secagem influencia na durabilidade de materiais E/S e apresenta como funções principais:

- É um critério que é essencial para avaliar a durabilidade de materiais E/S ao longo do tempo.

Por outro lado, a umidificação/secagem deve ser realizada em função dos cenários de destinação, ou seja:

- Para o cenário de disposição em aterro sanitário e aterro sanitário industrial os parâmetros de avaliação devem ser menos restritivos quando comparados com simples armazenagem.
- Para reutilização dos materiais E/S deve-se avaliar a finalidade da mesma, como por exemplo: materiais de construção ou materiais de cobertura em aterro.

### 6.2.3. Resposta do painel: Critérios de imobilização dos contaminantes

Dentre os ensaios que avaliam a imobilização dos contaminantes, a lixiviação representou 70,37% das respostas. Para a solubilização o valor das respostas foi igual a 40,74%, quando foi considerado apenas as respostas dos pesquisadores do exterior. Neste caso, podem-se fazer os seguintes comentários sobre este valor:

- O ensaio de solubilização não é usado em muitos países da Europa, América do Norte e Oceania.
- No Brasil, existe norma para este ensaio, conforme ABNT NBR 10.006. Portanto, se forem analisadas apenas as respostas de pesquisadores no Brasil, o valor se elevará para 85,71 % das respostas.

Portanto o ensaio de solubilização apresenta-se como importante na avaliação de materiais E/S, sob a ótica de pesquisadores do Brasil. As respostas subjetivas do painel de especialista foram resumidas em relação à lixiviação e solubilização.

#### *Lixiviação*

Ao responder o questionário, os painelistas acrescentaram ainda que:

- O ensaio de lixiviação simula e avalia a imobilização ou retenção dos contaminantes dos materiais sob condições baixas de pH.
- O critério de lixiviação apresenta melhor resposta para avaliar o comportamento dos contaminantes quando a disposição ocorre em aterro sanitário e o material E/S fica em contato com resíduos sólidos urbanos,

#### *Solubilização*

A partir das respostas do painel de especialista pode-se acrescentar que:

- O ensaio de solubilização é útil para avaliar a concentração dos contaminantes, apenas, quando em presença de água destilada,
- Não é tão representativo quanto à lixiviação, mas apresenta como característica importante, avaliar os materiais em condições menos agressivas, além da possibilidade de avaliar a solubilidade de metais pesados em função do pH,
- Para a avaliação de materiais E/S (no Brasil), o ensaio incorpora na avaliação a classificação como material não-inerte (Classe II A) e inerte (Classe II B), diferentemente do que ocorre no ensaio de solubilização na França e nos EUA.

### **6.3. Conclusão**

O resultado da avaliação do questionário por parte da rede de especialista validou os ensaios pertencentes aos critérios propostos no protocolo. Apenas um critério não conduz a uma avaliação dos materiais de forma adequada, necessitando da análise em conjunto para avaliar com maior precisão os materiais resultantes do procedimento.

O teste de lixiviação fornece maior quantidade de dados úteis, quando se deseja quantificar todos os parâmetros.

Finalmente, com as respostas do painel de especialista pode-se concluir que os ensaios de umidade e massa específica podem ser utilizados como auxiliar na avaliação. Neste caso, apresenta a finalidade de caracterizar o material E/S.

# CAPÍTULO 7

## 7. EXEMPLO DE APLICAÇÃO DO PROTOCOLO

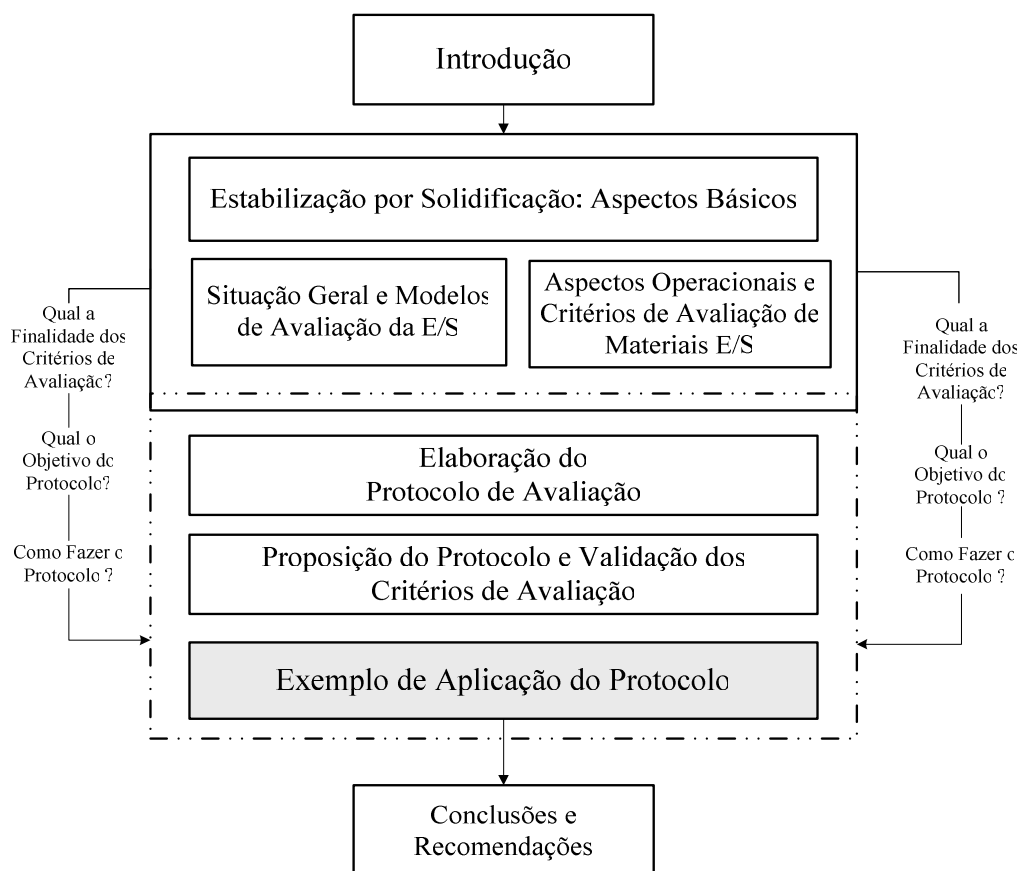


FIGURA 26 - Plano de tese com ênfase no exemplo de aplicação do protocolo

O protocolo proposto no capítulo anterior foi aplicado em um experimento laboratorial na seguinte ordem:

- Avaliação e comparação da E/S, considerando os valores médios das composições A, B, C e D e os limites máximos permissíveis para os critérios de avaliação: integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes;
- Avaliação de um resíduo estabilizado e solidificado (RES) nas partículas entre 10 a 20 mm, em que a amostra avaliada não apresentava formato cilíndrico;
- Análise de variância, análise de correlação e estudo da eficiência de retenção dos contaminantes.



## 7.1. Avaliação dos materiais E/S: Composições A, B, C, D e RES

Na TAB. 24 os resultados médios das composições A, B, C, D e para o resíduo estabilizado e solidificado (RES), para os critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. Os resultados estão apresentados em função da média aritmética de três repetições.

TABELA 24 - Resultados médios para as composições A, B, C, D e RES

Critérios Integridade/Durabilidade	Composição				
	A	B	C	D	RES
Resistência à Compressão (MPa) – Antes Imersão	6,563	3,096	4,180	4,470	2,330
Resistência à Compressão (MPa) – Após Imersão	1,380	0,681	0,919	0,983	0,513
Absorção de Água (%)	37,061	50,061	36,852	38,583	42,805
Umidificação/secagem (%)	10,814	11,457	11,951	10,345	10,430

Critério Imobilização dos Contaminantes <sup>a</sup>	Composição				
	A	B	C	D	RES
Lixiviação I - Cd <sup>2+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> )	ND	3,784 <sup>1</sup> 6,307 <sup>2</sup>	8,541 <sup>1</sup> 11,387 <sup>2</sup>	29,485 <sup>1</sup> 32,814 <sup>2</sup>	67,171 <sup>1</sup>
Lixiviação I - Pb <sup>2+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> )	ND	4,998 <sup>1</sup> 8,330 <sup>2</sup>	14,885 <sup>1</sup> 19,846 <sup>2</sup>	26,748 <sup>1</sup> 29,768 <sup>2</sup>	36,960 <sup>1</sup>
Lixiviação I - Cu <sup>3+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> )	ND	8,321 <sup>1</sup> 13,868 <sup>2</sup>	15,850 <sup>1</sup> 21,132 <sup>2</sup>	22,090 <sup>1</sup> 24,584 <sup>2</sup>	29,702 <sup>1</sup>
Solubilização - Cd <sup>2+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> ).	ND	0,014 <sup>1</sup> 0,058 <sup>2</sup>	0,027 <sup>1</sup> 0,093 <sup>2</sup>	0,054 <sup>1</sup> 0,151 <sup>2</sup>	0,428 <sup>1</sup>
Solubilização - Pb <sup>2+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> ).	ND	0,300 <sup>1</sup> 1,252 <sup>2</sup>	0,600 <sup>1</sup> 2,004 <sup>2</sup>	1,000 <sup>1</sup> 2,785 <sup>2</sup>	12,583 <sup>1</sup>
Solubilização - Cu <sup>2+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> )	ND	0,060 <sup>1</sup> 0,250 <sup>2</sup>	0,120 <sup>1</sup> 0,401 <sup>2</sup>	0,180 <sup>1</sup> 0,501 <sup>2</sup>	11,354 <sup>1</sup>
Lixiviação II - Cd <sup>2+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> ).	-	-	1,358 <sup>1</sup> 2,142 <sup>2</sup>	1,980 <sup>1</sup> 3,785 <sup>2</sup>	2,620 <sup>1</sup>
Lixiviação II - Pb <sup>2+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> ).	-	-	2,980 <sup>1</sup> 3,928 <sup>2</sup>	3,452 <sup>1</sup> 7,871 <sup>2</sup>	29,487 <sup>1</sup>
Lixiviação II - Cu <sup>2+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> )	-	-	3,389 <sup>1</sup> 5,859 <sup>2</sup>	5,338 <sup>1</sup> 11,842 <sup>2</sup>	20,680 <sup>1</sup>

Nota:

Lixiviação I: Ensaio realizado com partículas <9,5 mm; Lixiviação II: Ensaio realizado com amostra no formato monolítico; RES: Resíduo Estabilizado por Solidificação; ND: Não Detectado (abaixo do limite de detecção da curva analítica do AAS: 0,010 mg.kg<sup>-1</sup> para o Cádmiu; 0,015 mg.kg<sup>-1</sup>, para o Chumbo e 0,010 mg.kg<sup>-1</sup> para o Cobre)

<sup>a</sup> Técnica Utilizada: Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

<sup>1</sup>: Considera a diluição do resíduo no aglomerante

<sup>2</sup>: Desconsidera a diluição do resíduo no aglomerante – Ver Equação 3, no Capítulo 5 e seção 5.4.3

Na TAB. 24 a concentração do lixiviado (lixiviação I e II) e do solubilizado adotado para os fins de avaliação do material, foi aquele que desconsidera a diluição do resíduo no aglomerante. Portanto, os valores das concentrações estão apresentados em função da Equação 3, apresentada no Capítulo 5, seção 5.4.3.

A média de cada composição foi comparada, inicialmente, em função do limite máximo permissível (LMP) para os parâmetros de avaliação propostos no protocolo conforme TAB. 16, TAB. 18 e TAB. 19 do Capítulo 6. O material para ser considerado aprovado em determinado critério deve ser aprovado em todos os ensaios daquele critério. A FIG., 27 mostra a avaliação do material A.

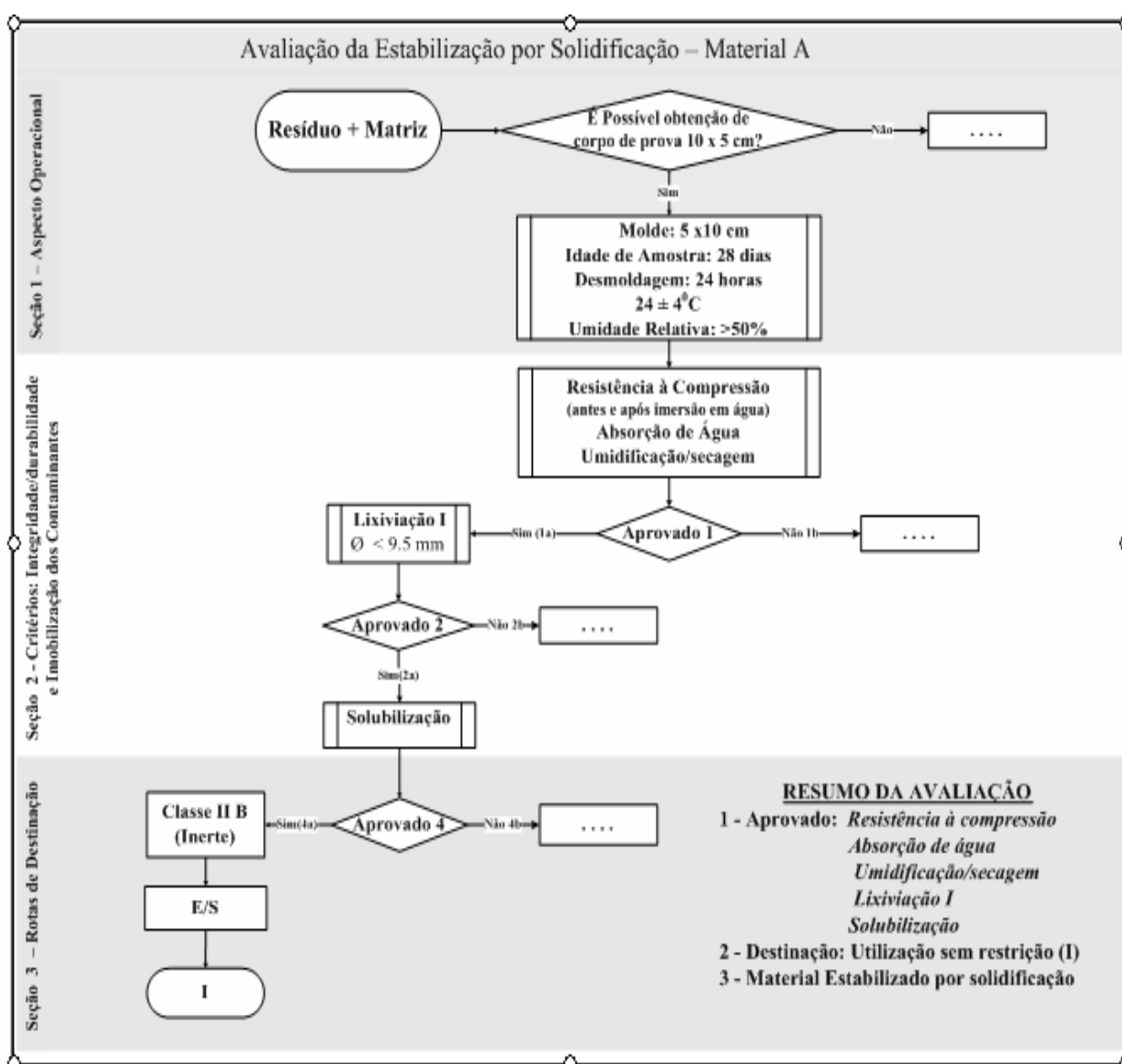


FIGURA 27 - Aplicação do protocolo de avaliação para o material A

O material A foi aprovado no critério de integridade/durabilidade (1<sub>a</sub>) e imobilização dos contaminantes (2<sub>a</sub>). Nesta avaliação o material apresentou o melhor desempenho, pois, foi aprovado em todos os ensaios referentes aos critérios de avaliação.

A composição deste material pode ser aplicada em diversos usos, como aditivo na fabricação de tijolos, blocos vazados, reboco de parede, material de base de cobertura em obras de pavimentação, dependendo apenas da composição necessária para aplicação de cada material. Na TAB. 25 está apresentada a avaliação do material A em função da rota de destinação I.

TABELA 25 - Avaliação do material A em função da rota de destinação I

Critério	AVALIAÇÃO: ROTA de DESTINAÇÃO I							
	ENSAIO	Parâmetros			Material A	AVALIAÇÃO		
Integridade/ Durabilidade	RC Antes Imersão em Água (MPa)	$\geq 1$			6,563	Aprovado		
	RC Após Imersão em Água (MPa)	$\geq 0,35$			1,380	Aprovado		
	Absorção de água (%)	$\leq 40$			37,061	Aprovado		
	Umidificação/Secagem (%) Após 06 Ciclos	Perda $\leq 15\%$ do peso inicial			10,814	Aprovado		
Imobilização dos Contaminantes	ENSAIO	LMP			Material A			AVALIAÇÃO
		Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
	Lixiviação I (mg.kg <sup>-1</sup> )	10,00	20,00	40,00	ND	ND	ND	Aprovado
	Lixiviação II (mg.kg <sup>-1</sup> )	10,00	20,00	40,00	-	-	-	-
Solubilização (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,03	0,02	8,00	ND	ND	ND	Aprovado	

Nota:

RC: Resistência à compressão; ND: Não Detectado (abaixo do limite de detecção da curva analítica do AAS: 0,010 mg.kg<sup>-1</sup> para o Cádmio; 0,015 mg.kg<sup>-1</sup>, para o Chumbo e 0,01 mg.kg<sup>-1</sup> para o Cobre) LMP: Limite Máximo Permissível; Lixiviação I: Partículas < 9,5 mm; Lixiviação II: Material na forma monolítica.

O material foi aprovado em todos os ensaios conforme o limite máximo permissível para cada ensaio. Merece destaque o ensaio de resistência à compressão referente ao material A. Ele apresentou resistência à compressão, antes da imersão em água, igual a 6,56 MPa. Com relação à absorção de água, o valor ficou bem próximo ao recomendado para materiais estabilizados e

solidificados ( $\leq 40\%$ ). Após a imersão em água o material A apresentou uma resistência à compressão igual a 1,38 MPa (acima do mínimo recomendado).

Em relação ao critério de imobilização dos contaminantes o material A também foi aprovado em todos os ensaios (lixiviação I e solubilização), mostrando que o material não foi contaminado por metais pesados (Cádmio, Chumbo e Cobre) no ambiente de preparação dos corpos de provas. Não foi necessário realizar o ensaio de lixiviação II (corpo monolítico), pois, ele foi aprovado no ensaio de lixiviação I (partículas < 9,5 mm). A FIG. 28 mostra a seqüência da avaliação da E/S em relação ao material B.

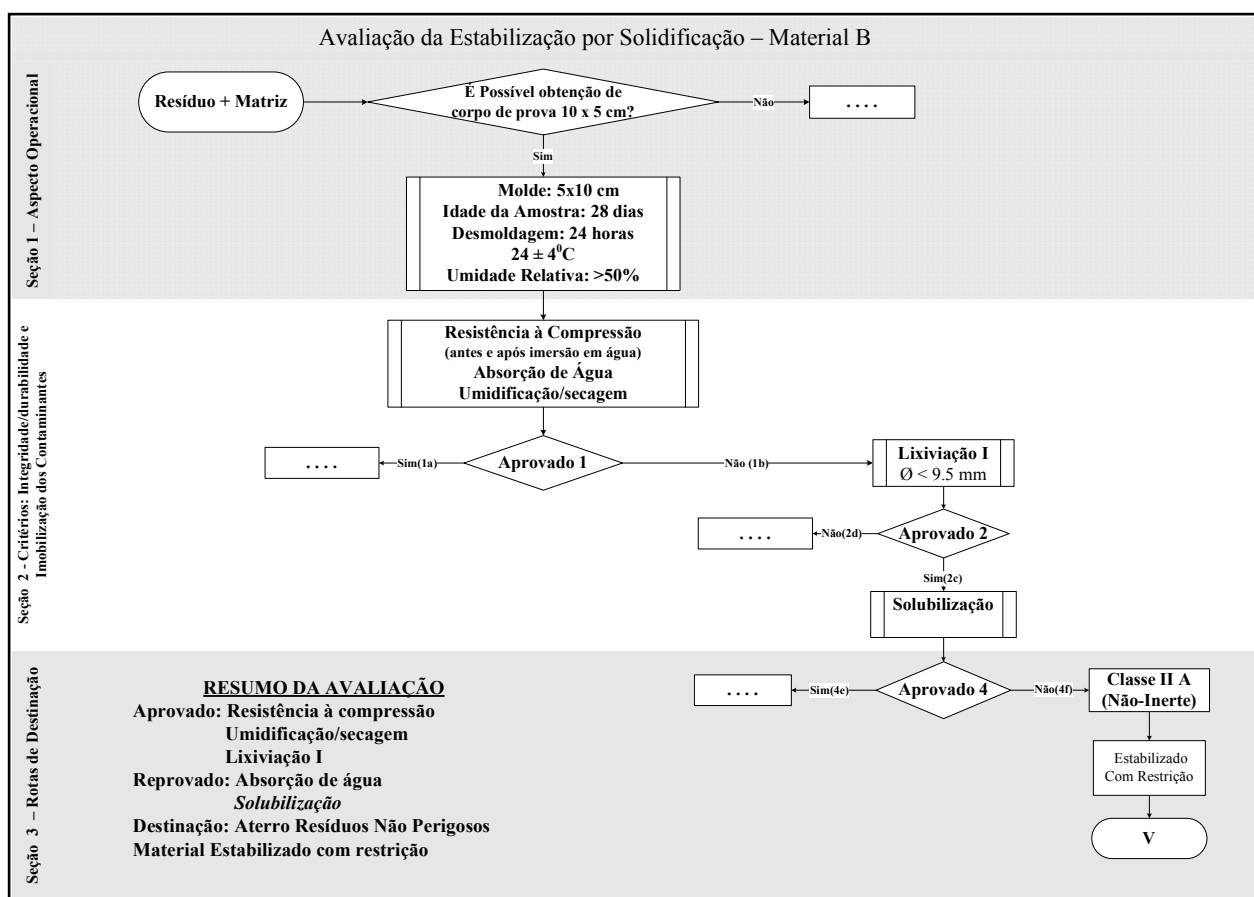


FIGURA 28 - Aplicação do protocolo de avaliação para o material B

Na avaliação do material B, ele não foi aprovado no critério de integridade/durabilidade (1<sub>b</sub>), pois foi reprovado no ensaio de absorção de água, seguindo para a rota de destinação IV ou V. Ressalta-se ainda que, apesar da amostra ser aprovada nos ensaios de resistência à compressão e umidificação/secagem, o protocolo considera a amostra aprovada em determinado critério, quando ela for aprovada em todos os ensaios daquele critério.

Por outro lado, o material B foi aprovado também no ensaio de lixiviação I (2<sub>c</sub>) e reprovado no ensaio de solubilização (4<sub>f</sub>), sendo considerado um material estabilizado com restrição. Neste caso é recomendada a disposição do material em aterro de resíduo não perigoso. Neste sentido, o material B seguiu para rota V. A TAB. 26 apresenta a avaliação do material B em função da rota de destinação V.

TABELA 26 - Avaliação do material B em função da rota de destinação V

Critério	AVALIAÇÃO: ROTA de DESTINAÇÃO V							
	ENSAIO	Parâmetro			MATERIAL B		AVALIAÇÃO	
Integridade/ Durabilidade	RC Antes Imersão em Água	≥ 1			3,097		Aprovado	
	RC Após Imersão em Água	≥ 0,35			0,681		Aprovado	
	Absorção de água (%)	≤ 40			50,061		Reprovado	
	Umidificação/Secagem(%) Após 06 Ciclos	Perda ≤ 15% do Peso inicial			11,457		Aprovado	
Imobilização dos Contaminantes	ENSAIO	LMP			MATERIAL B		AVALIAÇÃO	
		Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>		Cu <sup>2+</sup>
Imobilização dos Contaminantes	Lixiviação I (mg.kg <sup>-1</sup> )	10,00	20,00	40,00	3,784 <sup>1</sup> 6,307 <sup>2</sup>	4,998 <sup>1</sup> 8,330 <sup>2</sup>	8,321 <sup>1</sup> 13,868 <sup>2</sup>	Aprovado
	Lixiviação II (mg.kg <sup>-1</sup> )	10,00	20,00	40,00	-	-	-	-
	Solubilização (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,03	0,02	8,00	0,014 <sup>1</sup> 0,058 <sup>2</sup>	0,300 <sup>1</sup> 1,252 <sup>2</sup>	0,060 <sup>1</sup> 0,250 <sup>2</sup>	Reprovado

Nota:

LMP: Limite Máximo Permissível; Lixiviação I: Partículas < 9,5 mm; Lixiviação II: Material na forma monolítica

<sup>1</sup>: Considera a diluição do resíduo no aglomerante

<sup>2</sup>: Desconsidera a diluição do resíduo no aglomerante

Os dados da TAB. 26 mostram que o material B foi reprovado no ensaio referente à absorção de água, pois o valor obtido (50,061 %) foi superior ao recomendado.

O valor para a resistência à compressão antes da imersão em água foi igual 3,10 MPa e após imersão em água igual a 0,68 MPa. Os dois valores da resistência à compressão (antes e após imersão) indicam que o material está dentro dos limites recomendados para serem considerados aprovados. Quanto ao ensaio de umidificação/secagem o valor médio do material B foi igual a 11,457 % após seis ciclos de umidificação e secagem, fazendo com que o material fosse aprovado.

Quanto aos ensaios de lixiviação todos os contaminantes apresentaram valores abaixo do recomendado. Da mesma forma que ocorreu com o material A não foi necessário realizar o ensaio de lixiviação II (corpo monolítico), pois, o material foi aprovado no ensaio de lixiviação I (partículas < 9,5 mm). Quanto à solubilização o cádmio e o chumbo apresentaram valores acima do recomendado, enquanto o cobre dentro do estabelecido. Vale destacar, que a concentração do lixiviado e do solubilizado adotado na avaliação é aquela em que desconsidera a diluição do contaminante em relação ao aglomerante, conforme Equação 3 (ver Capítulo 5, seção 5.4.3).

A FIG. 29 mostra a seqüência da avaliação da E/S em relação ao material C.

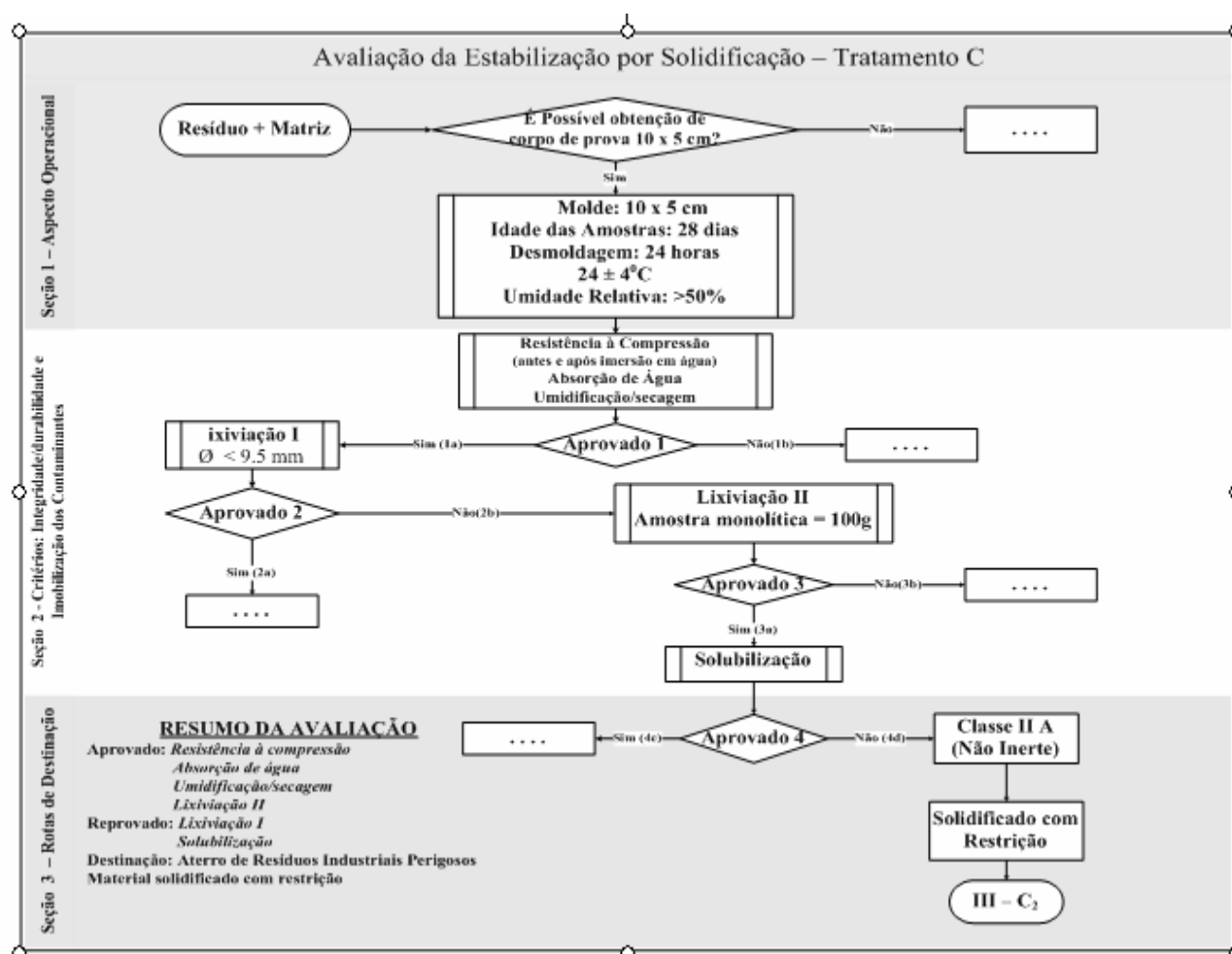


FIGURA 29 - Aplicação do protocolo de avaliação para o material C

Nesta situação o material foi aprovado em todos os ensaios relacionados à integridade/durabilidade (1<sub>a</sub>). Em relação aos ensaios do critério de imobilização dos contaminantes, o material C foi reprovado no ensaio de lixiviação I (2<sub>a</sub>), pois o valor de cádmio estava acima do recomendado. Nesta situação, o material foi avaliado por meio do ensaio de

lixiviação II, sendo aprovado no mesmo. Finalmente o material C foi reprovado no ensaio de solubilização (4<sub>d</sub>), pois o cádmio e o chumbo apresentaram valores acima do recomendado.

A TAB. 27 mostra a avaliação do material final relacionado ao material C e em função da rota de destinação III - C<sub>2</sub>.

TABELA 27 - Avaliação do material C em função da rota de destinação III

Critério	AVALIAÇÃO: ROTA de AVALIAÇÃO: III							
	ENSAIO	Parâmetro	MATERIAL C	AVALIAÇÃO				
Integridade/ Durabilidade	RC Antes Imersão em Água	$\geq 1$	4,180	Aprovado				
	RC Após Imersão em Água	$\geq 0,35$	0,919	Aprovado				
	Absorção de água (%)	$\leq 40$	36,852	Aprovado				
	Umificação/secagem m (%) – Após 06 Ciclos	Perda $\leq 15\%$ do Peso inicial	11,951	Aprovado				
	ENSAIO	LMP			MATERIAL C			AVALIAÇÃO
		Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
Imobilização dos Contaminantes	Lixiviação I (mg.kg <sup>-1</sup> )	10,00	20,00	40,00	8,541 <sup>1</sup> 11,387 <sup>2</sup>	14,885 <sup>1</sup> 19,846 <sup>2</sup>	15,850 <sup>1</sup> 21,132 <sup>2</sup>	Reprovado
	Lixiviação II (mg.kg <sup>-1</sup> )	10,00	20,00	40,00	1,358 <sup>1</sup> 2,142 <sup>2</sup>	2,980 <sup>1</sup> 3,928 <sup>2</sup>	3,389 <sup>1</sup> 5,859 <sup>2</sup>	Aprovado
	Solubilização (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,03	0,02	8,00	0,027 <sup>1</sup> 0,093 <sup>2</sup>	0,600 <sup>1</sup> 2,004 <sup>2</sup>	0,120 <sup>1</sup> 0,401 <sup>2</sup>	Reprovado

Nota:

LMP: Limite Máximo Permissível; Lixiviação I: Partículas < 9,5 mm; Lixiviação II: Material na forma monolítica

<sup>1</sup>: Considera a diluição do resíduo no aglomerante

<sup>2</sup>: Desconsidera a diluição do resíduo no aglomerante

O material proveniente da formulação C apresentou valores dentro dos parâmetros para o critério de integridade/durabilidade (resistência à compressão, absorção de água e umificação e secagem). O material C foi aprovado no ensaio de resistência à compressão, apresentando uma resistência igual a 4,18 MPa (antes da imersão em água) e resistência igual a 0,919 MPa após imersão em água. Ao final de seis ciclos de umificação/secagem o material apresentou perda de peso igual a 11,99% após seis ciclos, indicando que o material apresenta característica de integridade/durabilidade.

Para o ensaio de lixiviação I o material C apresentou valores acima do recomendado no protocolo de avaliação (cádmio), quando desconsidera-se a diluição em relação ao aglomerante.

Quanto ao ensaio de solubilização o material C apresentou valores acima do recomendado para o Cádmio e Cobre. A concentração ficou acima do recomendado ( $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$  e  $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectivamente para o cádmio e chumbo) fazendo com que o material fosse reprovado no ensaio de solubilização. A FIG., 30 mostra a seqüência da avaliação da E/S em relação ao material D.

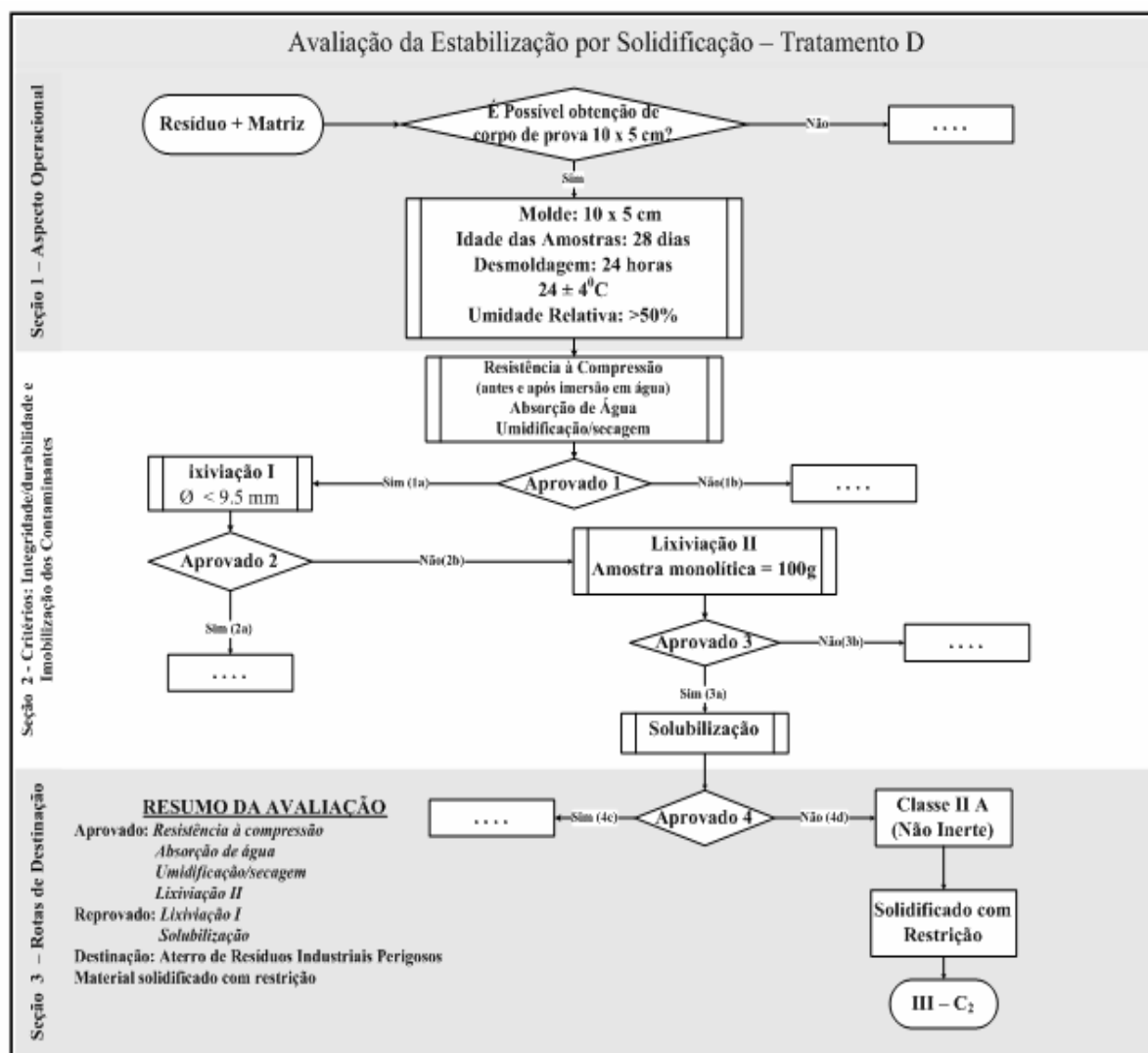


FIGURA 30 - Aplicação do protocolo de Avaliação para o material D

O material obtido a partir do material D foi aprovado nos critérios de integridade/durabilidade ( $1_a$ ) e reprovado no ensaio de lixiviação I ( $2_b$ ). Conforme recomenda o protocolo de avaliação, o material D foi submetido ao ensaio de lixiviação II que se caracteriza



por realizar o ensaio na forma monolítica. Nesta opção, o material foi aprovado no ensaio de lixiviação II (3<sub>a</sub>) seguindo para o ensaio de solubilização.

O material foi reprovado no ensaio de solubilização (4<sub>d</sub>) sendo denominado material solidificado com restrição ao uso. Nesta forma de avaliação, o material E/S (material D) será disposto em aterro de resíduos industriais perigosos.

Na TAB. 28 a avaliação do material D é função da rota de destinação para aterro de resíduos industriais perigosos (III – C<sub>2</sub>).

TABELA 28 - Avaliação do material D em função da rota de destinação III

Critério	Avaliação: Rota de Destinação III							
	ENSAIO	Parâmetros			MATERIAL D			AVALIAÇÃO
Integridade/ Durabilidade	RC Antes Imersão em Água	≥ 1			4,470			Aprovado
	RC Após Imersão em Água	≥ 0,35			0,983			Aprovado
	Absorção de água (%)	≤ 40			38,583			Aprovado
	Umidificação/ secagem (%) 06 Ciclos	Perda ≤ 15% do Peso inicial			10,345			Aprovado
Imobilização dos Contaminantes	ENSAIO	LMP			MATERIAL D			AVALIAÇÃO
		Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
	Lixiviação I (mg.kg <sup>-1</sup> )	10,00	20,00	40,00	29,485 <sup>1</sup> 32,814 <sup>2</sup>	26,748 <sup>1</sup> 29,768 <sup>2</sup>	22,090 <sup>1</sup> 24,584 <sup>2</sup>	Reprovado
	Lixiviação II (mg.kg <sup>-1</sup> )	10,00	20,00	40,00	1,980 <sup>1</sup> 3,785 <sup>2</sup>	3,452 <sup>1</sup> 7,871 <sup>2</sup>	5,338 <sup>1</sup> 11,842 <sup>2</sup>	Aprovado
Solubilização (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,03	0,02	8,00	0,054 <sup>1</sup> 0,151 <sup>2</sup>	1,000 <sup>1</sup> 2,785 <sup>2</sup>	0,180 <sup>1</sup> 0,501 <sup>2</sup>	Reprovado	

Nota:

LMP: Limite Máximo Permissível; Lixiviação I: Partículas < 9,5 mm; Lixiviação II: Material na forma monolítica

<sup>1</sup>: Considera a diluição do resíduo no aglomerante

<sup>2</sup>: Desconsidera a diluição do resíduo no aglomerante

Na TAB. 28 apesar do material ser aprovado em todos os ensaios relacionados à integridade/durabilidade o mesmo não foi aprovado no ensaio de lixiviação I e solubilização.

Para os ensaios de solubilização e lixiviação I o material apresentou valores acima (Cádmio e Chumbo) do recomendado no protocolo de avaliação, quando desconsidera-se a diluição em relação ao aglomerante (conforme Equação 3, seção 5.4.3). Quanto ao ensaio de lixiviação I o material D apresentou concentração de Cádmio e Chumbo superiores a 228,150 e 48,842%

respectivamente ao valor máximo permissível. Por outro lado, os dados referentes ao ensaio de lixiviação II mostraram que todos os contaminantes estiveram abaixo do valor recomendado, fazendo com que o material fosse aprovado no ensaio de lixiviação II.

A FIG. 31 mostra a seqüência da avaliação do material (RES) submetido a E/S sem a possibilidade de obtenção de corpos de provas no formato cilíndrico (5 cm x 10 cm), ou seja, avaliação do material na forma de partículas entre 10 a 20 mm.

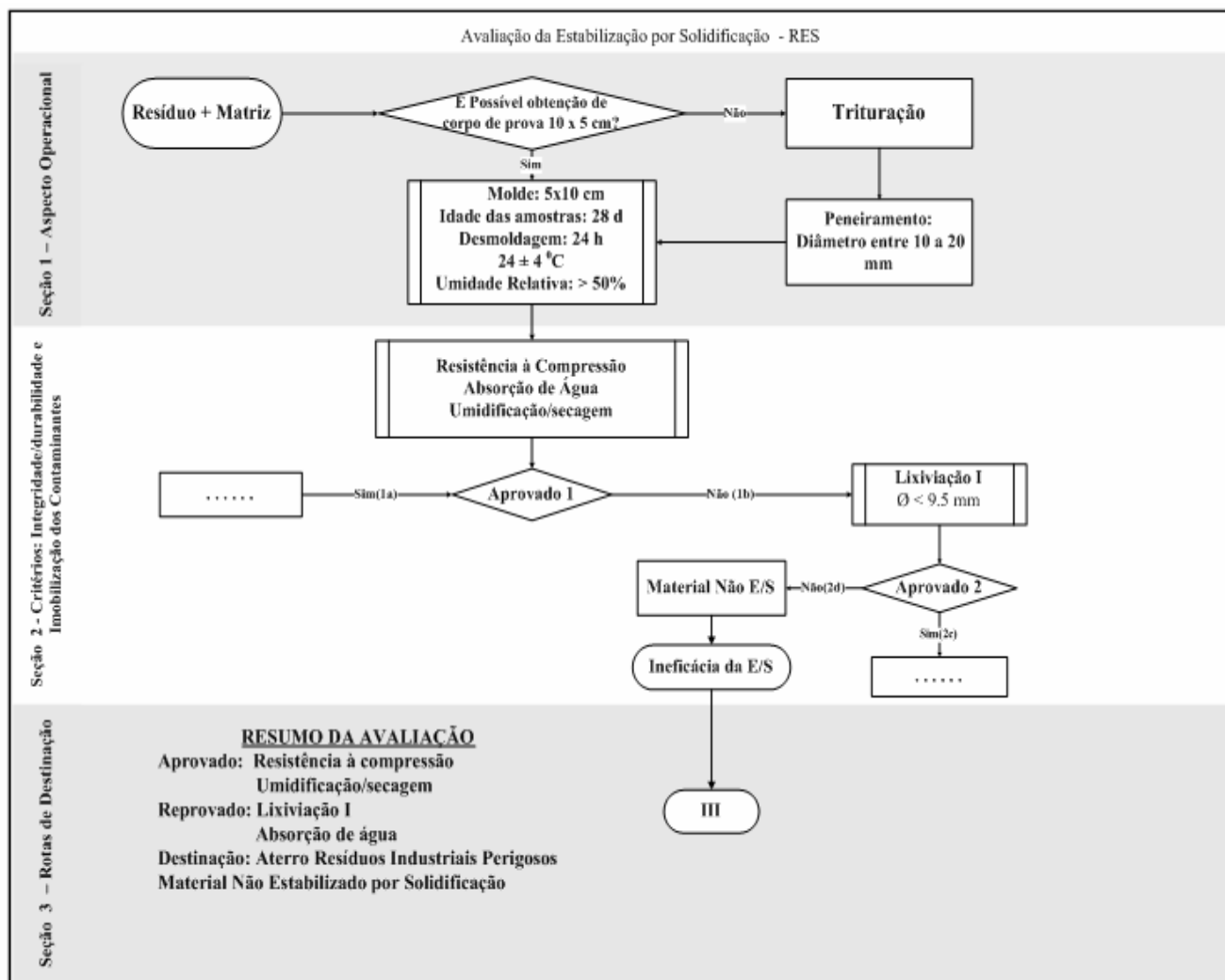


FIGURA 31 - Aplicação do protocolo para avaliar materiais particulados (RES)

Nesta condição o material foi reprovado no critério de integridade/durabilidade (1<sub>b</sub>). O material foi aprovado no ensaio de resistência à compressão (avaliação indireta) e umidificação/secagem, porém foi reprovado no ensaio de absorção de água. O material foi, também, reprovado no ensaio de imobilização dos contaminantes, por ser reprovado no ensaio de lixiviação I (2<sub>d</sub>).

A concentração dos contaminantes para o ensaio de lixiviação I foi bastante elevada:  $Cd^{2+} = 67,171 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $Pb^{2+} = 36,960 \text{ mg.kg}^{-1}$  e  $Cu^{2+} = 29,702 \text{ mg.kg}^{-1}$  (vide TAB. 25). Estes valores estão acima dos limites máximos permissíveis para considerar a E/S satisfatória.

Portanto, o material (RES) foi reprovado nos dois critérios propostos no protocolo de avaliação. O material é considerado não estabilizado e solidificado, pois, houve ineficácia da E/S e o material deve ser disposto em aterro de resíduos industriais perigosos.

Ainda em relação à avaliação do RES, merece destaque o ensaio de resistência à compressão. O material foi aprovado no ensaio de resistência à compressão (2,33 MPa). Foi necessário realizar a trituração e peneiramento do material para obtenção partículas com granulometria entre 10 a 20 mm. Na TAB. 29 os dados referentes ao ensaio de resistência à compressão, quando não se pode fazer a moldagem em moldes cilíndricos.

TABELA 29 - Dados para resistência à compressão de material particulado

Parâmetros	Valores
Material de Referência	4,17 MPa
Granulometria	10 a 20 mm
Resistência à Compressão do Material Particulado	2,33 MPa
Avaliação	$RC \geq 30\%$ Material de Referência

O valor da resistência à compressão do material de referência foi igual a 4,17 MPa. O valor do material de referência (cimento Portland comum e hidróxido de cálcio) é o valor obtido da resistência à compressão a partir da mistura dos aglomerantes, sem a presença do material particulado na mesma.

O valor para resistência à compressão a partir do material particulado (mistura com adição de resíduo particulado) foi igual a 2,33 MPa. O valor limite para aprovar o material obtido a partir da mistura de material particulado com o material de referência deve ser maior ou igual ( $\geq$ ) a 30% em relação ao valor de referência. Logo, a resistência do material solidificado na forma de partículas apresenta resistência à compressão igual à 55,87% em relação ao material de referência. Logo:  $55,87\% \geq 30\%$ . Pode-se concluir que o material (RES) apresentou valor dentro dos limites para avaliar a resistência à compressão de material com partículas entre 10 a 20 mm.

## 7.2. Análise Estatística: Análise de Variância e Correlação

A análise estatística dos resultados referente à avaliação dos materiais E/S foi realizada por meio da ANOVA, teste de Tukey e da possível correlação entre as variáveis.

Vale ressaltar que a análise de variância foi realizada para verificar a diferença estatística entre as médias das composições. O teste de Tukey para identificar quais médias diferem entre si e a correlação, para analisar o comportamento entre as variáveis.

### 7.2.1. Resistência à compressão

Na TAB. 30 a ANOVA das quatro composições para o ensaio de resistência à compressão (antes de ser imerso em água).

TABELA 30 - ANOVA para a Resistência à Compressão

Fonte de Variação	G.L	S.Q	Q.M	valor <i>P</i>
Tratamento (Composição)	3	18,918	6.306	0,000 **
Resíduo	8	1,235	0,154	
Total	11	20,153		

Nota:

G.L: Graus de liberdade, S.Q: Soma quadrática, Q.M: Quadrado médio

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade (*valor P* < 0,01)

O resultado da ANOVA mostrou que houve significância entre as quatro composições. Como valor *P* é menor (<) do que 0,01 o resultado indica que há significância ao nível de 1% de probabilidade, ou seja, pelo menos uma média é diferente entre si com um limite de confiança de 99%.

Por outro lado, para saber quais médias são diferentes entre si, foi aplicado o teste de Tukey (TAB. 31) com o objetivo de comparar as médias das quatro composições.

TABELA 31 - Teste de Tukey para resistência à compressão antes da imersão em água (MPa)

Composição	Média (%)
A	6,563 a
B	3,096 c
C	4,180 b
D	4,470 b

Análise	Valor
Diferença mínima significativa (d.m.s)	1,027
Média geral (MPa)	4,577
Coefficiente de variação (%)	8,583

Nota:

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

Critério de decisão: Se o valor absoluto da diferença entre as médias das composições for  $\geq$  do que a d.m.s ocorre significância do teste

O resultado do teste de Tukey (TAB. 31) mostra a comparação de médias entre as composições. Comparando a composição A com as demais, conclui-se que a mesma difere ao nível de 5% de probabilidade.

Por outro lado comparando as composições C e D entre si, constata-se que as mesmas não apresentam diferenças significativas ao nível de 5%. O GRÁF. 7 mostra o diagrama de dispersão para verificar a correlação entre os ensaios de resistência à compressão e massa específica com limite de confiança igual a 95%.

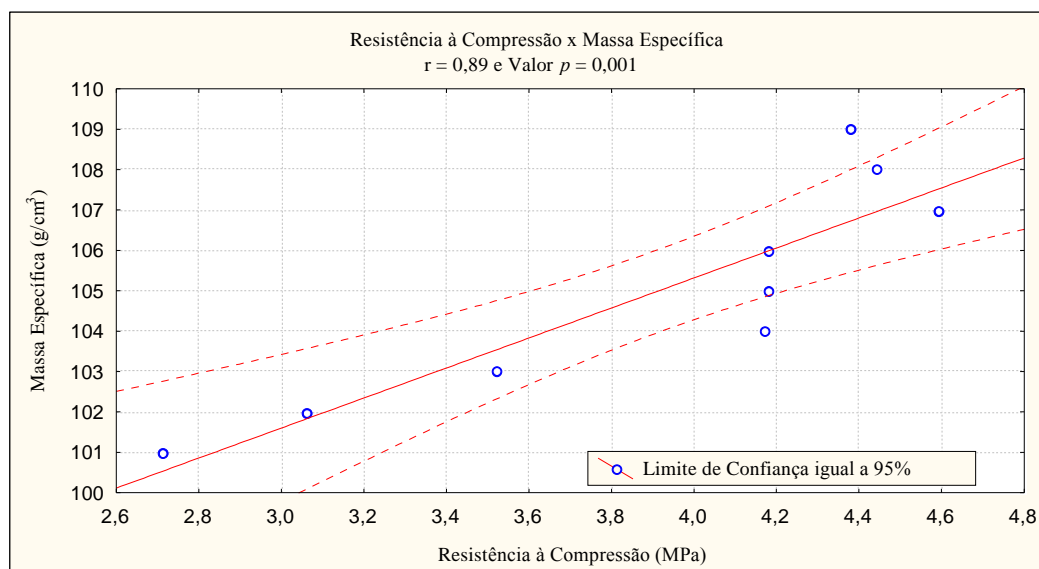


GRÁFICO 7 - Diagrama de dispersão para a massa específica x resistência à compressão

Da mesma forma que ocorreu para a variável resistência à compressão e absorção de água (GRAF. 8), o coeficiente de *pearson* ( $r$ ) para a resistência à compressão e massa específica foi igual a 0,89 apresentando forte correlação positiva ao nível de 0,1% de probabilidade (o valor  $P$  foi igual a 0,001). De acordo com o critério de decisão para saber a significância sobre  $r$ , o valor absoluto de  $r$  encontrado (0,89) deve ser maior do que o valor tabelado ( $r = 0,66$ ) ao nível de significância de 0,05% para existir correlação. Logo, como  $0,89 > 0,66$  (ver ANEXO A, valor de  $r$  tabelado) as variáveis resistência à compressão e absorção de água estão correlacionadas.

Os dados obtidos mostram que na medida em que há aumento da massa específica a resistência à compressão também aumenta. A massa específica contribuiu para aumento da resistência à compressão.

A TAB. 32 apresenta os valores médios para as composições A, B, C e D e o resultado do teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Não houve significância dos resultados médios, ou seja, a adição de contaminante não influenciou na massa específica para cada composição.

Apesar da massa específica aumentar gradativamente em função da quantidade de contaminante utilizada, a mesma não apresentou diferenças significativas entre si ao nível de 5% de probabilidade.

TABELA 32 - Teste de Tukey para a massa específica ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

Composição	Média ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
A	0,733 a
B	0,753 a
C	0,767 a
D	0,783 a
Análise	Valor
Diferença mínima significativa (d.m.s)	0,057
Média geral ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	0,759
Coefficiente de variação (%)	2,910

Nota:

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

Critério de Decisão: Se o valor absoluto da diferença entre as médias das composições for  $\geq$  do que a d.m.s ocorre significância do teste

### 7.2.2. Absorção de água

Na TAB. 33 e TAB. 34 os resultados da ANOVA e do teste de Tukey para o ensaio de absorção de água (%).

TABELA 33 - Análise de variância para a absorção de água

Fonte de Variação	G.L	S.Q	Q.M	valor <i>P</i>
Tratamento (Composição)	3	360,4186	120,1395	0,000 **
Resíduo	8	0,0023	0,00029	
Total	11	360,4209		

Nota:

G.L: Graus de liberdade, S.Q: Soma quadrática, Q.M: Quadrado médio

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade (*valor P* < 0,01)

Na TAB. 33 o resultado mostra que há diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade entre as composições. O valor *P* foi menor que 0,01 ( $0,000 < 0,01$ ) indicando que é válido afirmar que as médias são diferentes entre si.

Na TAB. 34 o resultado do teste de Tukey mostrou que todas as quatro composições são diferentes entre si, pois, as médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Conforme critério de decisão, se a diferença entre duas médias for maior que a d.m.s, as médias comparadas entre si são significativamente diferentes. Neste caso, todas as quatro composições são diferentes entre si. O tratamento B apresentou maior absorção de água e coincidentemente foi o tratamento que apresentou menor resistência à compressão.

TABELA 34 - Teste de Tukey para absorção de água (%)

Composição	Média (%)
A	37,061 c
B	50,061 a
C	36,852 d
D	38,583 b
Análise	Valor
Diferença mínima significativa (d.m.s)	0,0446
Média geral (%)	40,6392
Coefficiente de variação (%)	0,04198

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

Critério de Decisão: Se o valor absoluto da diferença entre as médias das composições for  $\geq$  do que a d.m.s ocorre significância do teste

O GRAF., 8 apresenta o diagrama de dispersão para os critérios de integridade/durabilidade, ou seja, o par ( $x_i$ ) e ( $y_i$ ) representam os ensaios de resistência à compressão e absorção de água respectivamente.

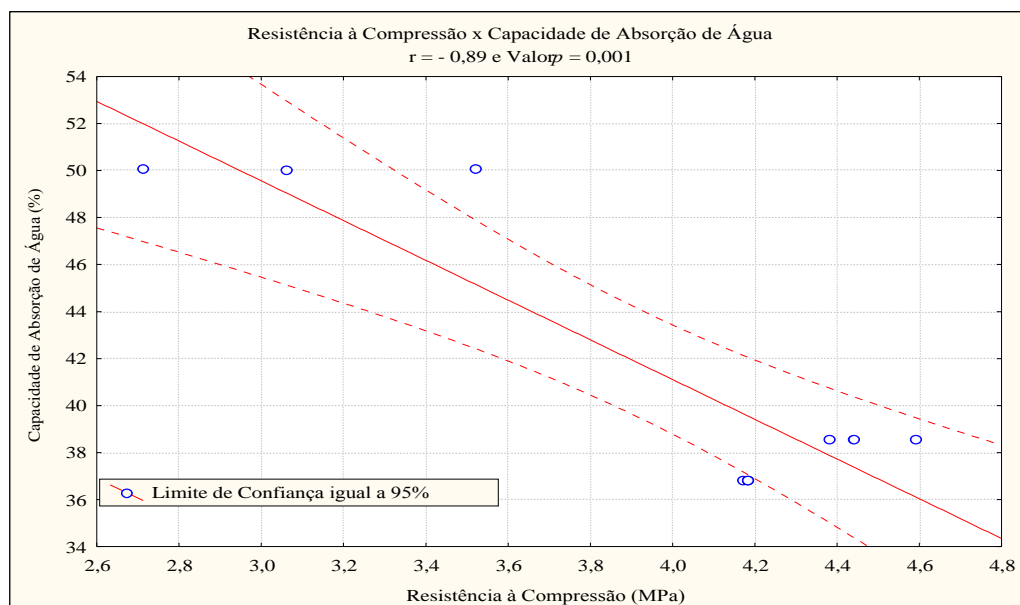


GRÁFICO 8 - Diagrama de dispersão para resistência à compressão x absorção de água

A partir da observação do GRAF., 8 é possível notar que há forte correlação negativa entre as variáveis analisadas, já que o valor do coeficiente de correlação de *Pearson*( $r$ ) é igual a  $-0,89$  e o correspondente valor  $P$  igual a  $0,001$  (ou  $0,1\%$ ).

De acordo com o critério de decisão, para saber a significância sobre  $r$ , o valor absoluto de  $r$  encontrado ( $0,89$ ) deve ser maior do que o valor tabelado ( $r = 0,66$ ) ao nível de significância de  $0,05\%$ . Logo, como  $0,89 > 0,66$  existe correlação entre a variável resistência à compressão e absorção de água.

No GRAF., 8 com o aumento da absorção de água, a porosidade é alta e a resistência à compressão diminui. Segundo NEVILLE (1997) em materiais hidráulicos há tendência da resistência à compressão diminuir com o aumento da absorção de água, ou seja, o aumento de uma variável indica a diminuição da outra. Trabalho realizado por STEGEMANN e BUENFELD (2003) para avaliar o comportamento da resistência à compressão em relação a idade das amostras, umidade e temperatura do ambiente detectaram também o mesmo comportamento para a absorção de água e resistência à compressão. No presente trabalho o comportamento dos ensaios de resistência à compressão e absorção de água, são semelhantes às recomendações de NEVILLE (1997) e STEGEMANN e BUENFELD (2003).

O forte coeficiente de correlação encontrado comprova a correlação entre a resistência à compressão e a absorção de água. O valor encontrado difere do valor determinado no trabalho de SOARES et al. 2001 em que foi avaliada a solidificação de metais pesados utilizando polietileno de baixa densidade. No trabalho os autores encontraram um fraco coeficiente de correlação ( $r = -$



0,38) para as variáveis resistências à compressão e a absorção de água. No trabalho de SOARES et al. (2001) o comportamento entre as variáveis foi semelhante, ou seja, na medida em que há aumento da absorção de água há diminuição da resistência à compressão.

### 7.2.3. Umidificação/secagem

A ANOVA está apresentada na TAB. 35 mostrando que houve diferença significativa entre as composições. Pode-se afirmar que existe diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (*valor P* <0,01 ou  $0,003 < 0,01$ ).

TABELA 35 - Análise de variância para secagem/umidificação

Fonte de Variação	G.L	S.Q	Q.M	valor <i>P</i>
Tratamento (Composição)	3	4,678	1,559	0,003 **
Resíduo	8	1,043	0,130	
Total	11	5,721		

Nota:

G.L: Graus de liberdade, S.Q: Soma quadrática, Q.M: Quadrado médio

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade (*valor P* < 0,01)

Para saber quais médias diferiram entre si, foi aplicado o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Na TAB. 36 comparando os valores médios de cada composição da umidificação/secagem, conclui-se que pelos menos uma média difere das demais ao nível de 5% de probabilidade.

O teste de Tukey tem a vantagem de detectar pelo menos uma média diferente entre si. Nesta situação, as composições apresentaram pelo menos uma média diferente das demais, ou seja, a composição C apresentou média estatisticamente diferente quando comparada com A, B e D. Observa-se também que o coeficiente de variação foi igual a 3,234 % mostrando que os dados apresentaram reduzida dispersão em relação à média.

TABELA 36 - Teste de Tukey para umidificação/secagem

<b>Composição</b>	<b>Média (%)</b>
A	10,814 ab
B	11,457 ab
C	11,951 c
D	10,345 ab
<b>Análise</b>	<b>Valor</b>
Diferença mínima significativa (d.m.s)	0,944
Média geral (%)	11,164
Coefficiente de variação (%)	3,234

Nota:

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

Critério de Decisão: Se o valor absoluto da diferença entre as médias das composições for  $\geq$  do que a d.m.s ocorre significância do teste

Ainda em relação ao ensaio de umidificação/secagem, foi verificada a possível correlação com a umidade. Neste caso, as médias para a umidade estão apresentadas na TAB. 37, em que há destaque para o teste de Tukey para comparar as médias das quatro composições.

TABELA 37 - Teste de Tukey para os valores médios da umidade (%) para as quatro composições

<b>Composição</b>	<b>Média (%)</b>
A	15,709 a
B	14,288 b
C	13,263 c
D	11,855 d
<b>Análise</b>	<b>Valor</b>
Diferença mínima significativa (d.m.s)	0,288
Média geral (%)	13,778
Coefficiente de variação (%)	0,800

Nota:

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

Critério de Decisão: Se o valor absoluto da diferença entre as médias das composições for  $\geq$  do que a d.m.s ocorre significância do teste

Comparando as médias das composições (TAB. 37), observa-se que ocorreu diferença significativa no nível de 5% de probabilidade entre composições permitindo inferir que a

proporção de aglomerante e resíduo presente na amostra E/S influenciaram na umidade. Todas as composições apresentaram diferenças significativas entre si, no nível de 5% de probabilidade.

O GRAF., 9 mostra o diagrama de dispersão para os ensaios de umidificação/secagem e umidade. Pode-se observar que há forte correlação positiva ao nível de 3% de probabilidade (valor  $P = 0,03 \times 100 = 3\%$ ) com um coeficiente de correlação  $r$  igual a 0,86.

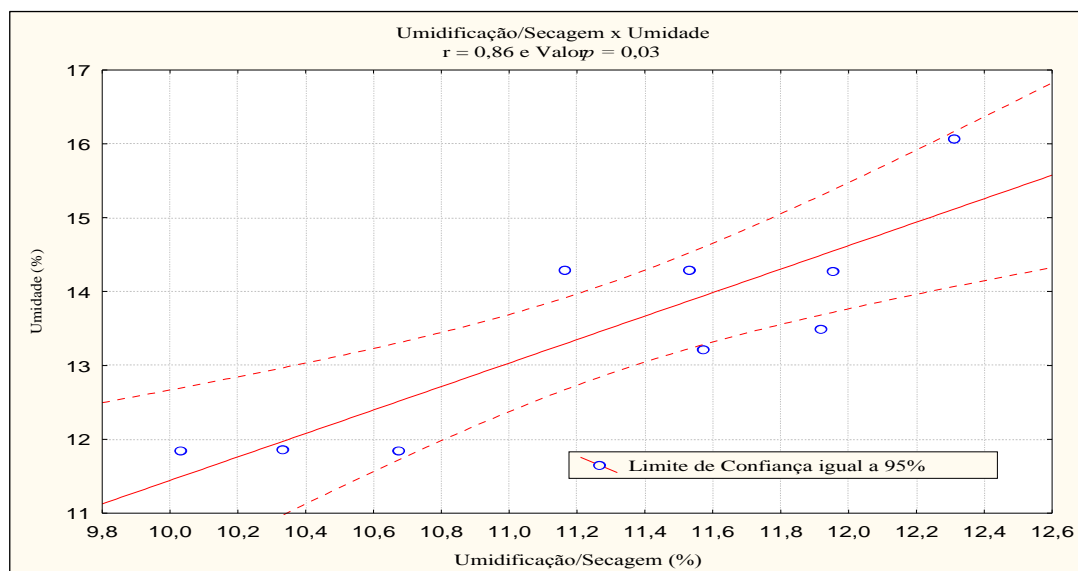


GRÁFICO 9 - Diagrama de dispersão para os dados de umidificação/secagem e umidade

De acordo com o critério de decisão para saber a significância sobre  $r$ , o valor absoluto de  $r$  encontrado (0,86) é maior ( $>$ ) do que o valor tabelado ( $r = 0,66$ ) ao nível de significância de 0,05%, existe correlação entre as variáveis umidificação/secagem e umidade. Os dados do GRAF., 9 mostram que com o aumento da umidade, ocorre maior perda de peso do material, indicando a perda de peso após seis ciclos de umidificação e sacagem.

### 7.2.4. Lixiviação

A ANOVA para os contaminantes cádmio, chumbo e cobre ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) estão apresentadas nas TAB. 38, 39 e 40 mostrando que no nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa entre as todas as composições, pois o *valor P* foi menor que ( $0,000 < 0,01$ ).

TABELA 38 - Análise de Variância para o ensaio de lixiviação - Cádmio ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

Fonte de Variação	G.L	S.Q	Q.M	valor <i>P</i>
Tratamento (Composição)	3	1825,467	608,489	0,000 **
Resíduo	8	0,001	0,000	
Total	11	1825,468		

Nota: G.L: Graus de liberdade, S.Q: Soma quadrática, Q.M: Quadrado médio

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade (*valor P* < 0,01)

TABELA 39 - Análise de Variância para o ensaio de lixiviação - Chumbo ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

Fonte de Variação	G.L	S.Q	Q.M	valor <i>P</i>
Tratamento (Composição)	3	1438,202	479,401	0,000 **
Resíduo	8	0,001	0,000	
Total	11	1438,203		

Nota:

G.L: Graus de liberdade, S.Q: Soma quadrática, Q.M: Quadrado médio

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade (*valor P* < 0,01)

TABELA 40 - Análise de Variância para o ensaio de lixiviação - Cobre ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

Fonte de Variação	G.L	S.Q	Q.M	valor <i>P</i>
Tratamento (Composição)	3	1067,105	355,702	0,000 **
Resíduo	8	0,001	0,000	
Total	11	1067,106		

Nota:

G.L: Graus de liberdade, S.Q: Soma quadrática, Q.M: Quadrado médio

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade (*valor P* < 0,01)

Na TAB. 41 estão resumidamente apresentadas as médias das quatro composições e o teste de Tukey.

TABELA 41 - Teste de Tukey para os valores médios dos contaminantes ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

Composição	Média ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) (Cádmio)	Média ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) (Chumbo)	Média ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) (Cobre)
A	Não Detectado	Não Detectado	Não Detectado
B	6,307 c	8,330 c	13,868 c
C	11,387 b	19,846 b	21,132 b
D	32,814 a	29,768 a	24,584 a
Análise	Valor	Valor	Valor
Diferença mínima significativa (d.m.s)	0,0027	0,002	0,002
Média geral ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	12,627	15,250	14,896
Coefficiente de variação (%)	0,007	0,006	0,006

Nota:

ND: Não Detectado (abaixo do limite de detecção da curva analítica do AAS:  $0,010 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o Cádmio;  $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}$ , para o Chumbo e  $0,010 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o Cobre)

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

Critério de Decisão: Se o valor absoluto da diferença entre as médias das composições for  $\geq$  do que a d.m.s ocorre significância do teste.

Para saber quais médias são diferentes quando comparadas entre si, foi aplicado o teste de Tukey, ou seja, com o resultado do teste de Tukey constatou-se que todas as médias foram diferentes entre si no nível de 5% de probabilidade.

Pode-se concluir que a proporção do resíduo influenciou no resultado de lixiviação do Cádmio, Chumbo e Cobre, pois, há uma ordem crescente do valor do lixiviado em função do aumento do teor dos contaminantes adicionado em cada proporção. A diferença significativa entre todos os materiais indica que a proporção de resíduos em relação ao aglomerante influenciou na concentração para todos os materiais.

Para todas as composições a concentração do lixiviado aumenta em função da quantidade de Cádmio, Chumbo e Cobre adicionado. O maior valor encontrado foi para o material D:  $32,815 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o Cádmio;  $29,769 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Para o Chumbo (este valor está 48,845 % acima do limite máximo permissível para este contaminante, que é igual a  $20,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e  $24,585 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o Cobre.

Na TAB. 41 para todos os contaminantes avaliados, o coeficiente de variação apresentou reduzida dispersão dos dados em relação a média.

Vários pesquisadores têm realizado pesquisa na área de E/S e constatado que existe correlação entre a resistência à compressão e lixiviação (LANGE e SCHWABE, 1999; SOARES et al. 2001; CHAMIE, 1994; LANGE, 2001). O GRAF., 10 os diagramas de dispersão estão apresentados em função da resistência à compressão e lixiviação (Cádmio, Chumbo e Cobre).

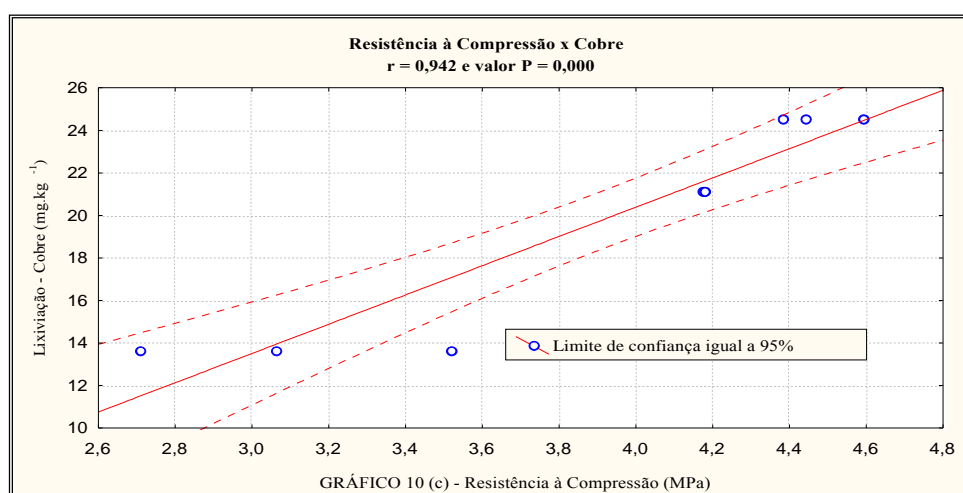
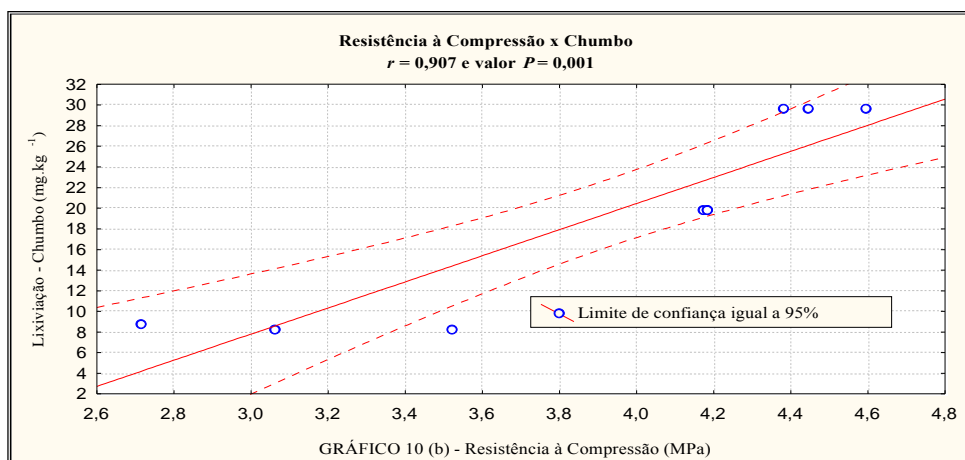
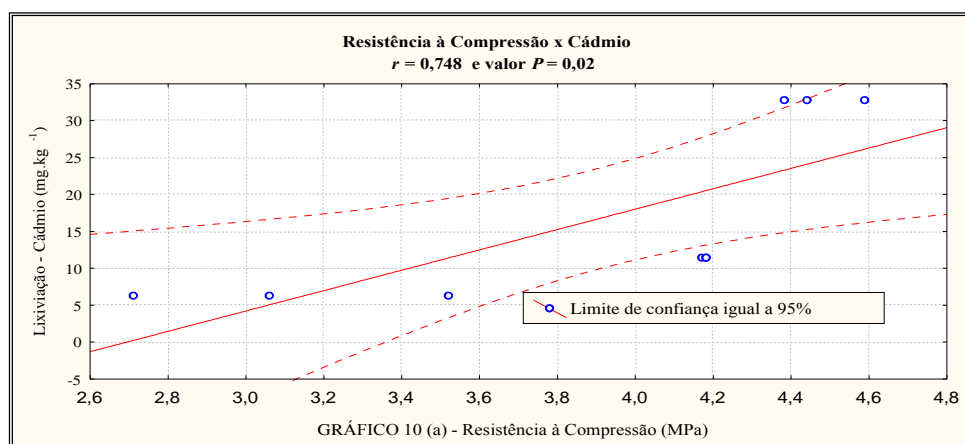


GRÁFICO 10 - Diagrama de dispersão: resistência à compressão x lixiviação

A partir da observação do GRAF., 10 (a) e (b) é possível notar que há correlação positiva moderada e forte para as variáveis, já que o valor do coeficiente de correlação de *Pearson* ( $r$ ) são respectivamente iguais a 0,743 para a resistência à compressão e lixiviação (Cádmio) e 0,907 para a resistência à compressão e lixiviação (Chumbo). O GRAF., 10 (c) mostra que há correlação positiva forte entre a resistência à compressão e lixiviação (Cobre), já que o valor de  $r$  é igual a 0,942 ( $0,942 > 0,660$ , ver TAB.52)

Além de determinar o coeficiente de correlação ( $r$ ), foi realizado também o teste de significância sobre  $r$  aliado com o respectivo tamanho da amostra, ao nível de significância igual a 0,05. Como todos os valores de  $r$  são maiores que 0,66, ou seja, o valor de  $r$  encontrado foi maior que o tabelado as variáveis realmente estão correlacionadas (vide ANEXO A, para 0,05% de probabilidade).

O Comportamento entre as variáveis (resistência à compressão e lixiviação) estudadas neste trabalho (GRAF., 10) se deu da seguinte maneira: na medida em que a resistência à compressão aumenta, há aumento da concentração do lixiviado. Isto ocorre devido ao aumento da quantidade de contaminantes em cada composição.

O comportamento das variáveis (resistência à compressão e lixiviação) foi semelhante aos trabalhos de LANGE e SCHWABE (1999) e SOARES et al. (2001).

No trabalho de LANGE e SCHWABE (1999), foi realizado o tratamento de resíduos galvânicos solidificados em matrizes de cimento preparados na presença de gás carbônico e em temperatura ambiente. Os resultados mostraram moderado coeficiente de correlação ( $r$ ) igual a 0,74 para as variáveis: resistência à compressão e concentração do lixiviado para o chumbo, como também moderado coeficiente de correlação ( $r = 0,71$ ) para o cobre.

Em relação ao trabalho de SOARES et al. (2001), foi observado, também, que a resistência à compressão aumentava na medida em que a concentração do lixiviado também aumentava. Ficou constatado que houve aumento gradativo na imobilização dos contaminantes para as três proporções de percentuais de contaminantes adicionados nas matrizes poliméricas. Apesar do comportamento das variáveis serem similares, o coeficiente de correlação de *Pearson* ( $r$ ) foi fraco, ou seja,  $r$  foi igual a 0,21 e 0,41 respectivamente para a resistência à compressão e concentração do lixiviado para os contaminantes cádmio e chumbo.

No presente trabalho (FIG.10) e nos trabalhos de SOARES et al. (2001) e LANGE e SCHWABE (1999), o comportamento da resistência à compressão e da lixiviação apresentou a seguinte tendência: com o aumento da resistência à compressão nas diversas misturas, também há aumento da concentração do lixiviado. Porém em outros trabalhos foi constatado que quando a

resistência à compressão aumenta, há diminuição da concentração do lixiviado conforme TAB. 42 e TAB. 43 (CHAMIE, 1994; LANGE, 2001).

TABELA 42 - Resistência à compressão e lixiviação de lamas galvânicas

Mistura (cimento/resíduo)	Resistência à Compressão (MPa) 28 dias	Lixiviação(mg.l <sup>-1</sup> ) Zinco
4:1	3,67	0,070
5:1	2,10	0,057
6:1	4,60	0,030
7:1	8,65	0,033
8:1	19,70	0,030

FONTE: Adaptado de CHAMIE (1994)

Na TAB. 42 está apresentado o resultado do trabalho de CHAMIE (1994) para tratar resíduos de lamas galvânicas por meio da solidificação em matrizes de cimento Portland. A concentração de Zinco diminui na medida em que a relação cimento/resíduo aumenta, mostrando que quanto maior a quantidade de cimento utilizado (maior relação cimento/resíduo) menor a concentração de Zinco no lixiviado. O comportamento entre as variáveis pode ser explicado pela relação cimento/resíduo, pois maior quantidade de cimento maior será a redução do Zinco e maior a resistência à compressão.

A TAB. 43 apresenta o resultado do trabalho de LANGE (2001) para tratar o resíduo da indústria de peróxido de hidrogênio contendo aluminossilicato e contaminado com produto orgânico da fabricação de peróxido por solidificação com cimento.

TABELA 43 - Resistência à compressão e lixiviação de resíduo de indústria de peróxido

Amostra	% Resíduo	% Cimento	Água	Resistência à compressão (MPa)	Carbono Total (mg.L <sup>-1</sup> )
1	40	30	30	5,40	2100,00
2	40	35	25	7,60	1989,00
3	30	45	25	9,50	2090,00
4	30	50	20	10,20	1760,00
5	20	55	25	12,10	1210,00
6	20	60	20	13,40	986,00

FONTE: LANGE (2001)



Os dados da TAB. 43 mostram que na medida em que a resistência à compressão aumenta, a concentração do lixiviado do carbono total diminui. A relação entre a resistência à compressão e lixiviação ocorreu devido o aumento de cimento nos materiais, ou seja, uma maior quantidade de cimento resultou numa maior resistência à compressão e menor concentração de carbono total no lixiviado.

### 7.2.5. Solubilização

As TAB. 44 e 45 apresentam a ANOVA para o cádmio e chumbo o ensaio de solubilização. Vale destacar que no tratamento A não foi detectado nenhum dos contaminantes. Para o cádmio e chumbo houve diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade, pois o *valor P* < 0,01 (0,000 < 0,01). Por outro lado, a TAB. 46 mostra que a diferença significativa ocorreu no nível de 5% de probabilidade (*valor P* < 0,05).

TABELA 44 - Análise de Variância para o ensaio de solubilização - Cádmio (mg.kg<sup>-1</sup>)

Fonte de Variação	G.L	S.Q	Q.M	valor <i>P</i>
Tratamento (composição)	3	0,036	0,012	0,000 **
Resíduo	8	0,002	0,000	
Total	11	0,038		

Nota:

G.L: Graus de liberdade, S.Q: Soma quadrática, Q.M: Quadrado médio

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade (*valor P* < 0,01)

TABELA 45 - Análise de Variância para o ensaio de solubilização - Chumbo (mg.kg<sup>-1</sup>)

Fonte de Variação	G.L	S.Q	Q.M	Valor <i>P</i>
Tratamento (Composição)	3	12,658	4,219	0,001 **
Resíduo	8	0,001	0,000	
Total	11	12,659		

Nota:

G.L: Graus de liberdade, S.Q: Soma quadrática, Q.M: Quadrado médio

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade (*valor P* < 0,01)

TABELA 46 - Análise de Variância para o ensaio de solubilização - Cobre ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

Fonte de Variação	G.L	S.Q	Q.M	Valor <i>P</i>
Tratamento (Composição)	3	0,05399	0,01800	0,019 *
Resíduo	8	0,02391	0,00299	
Total	11	0,07790		

Nota:

G.L: Graus de liberdade, S.Q: Soma quadrática, Q.M: Quadrado médio

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade (*valor P* < 0,05)

Na TAB. 47 o teste de Tukey mostrou que para as quatro composições, as médias foram diferentes entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

TABELA 47 - Teste de Tukey para os valores médios dos contaminantes ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

Composição	Média ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) (Cádmio)	Média ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) (Chumbo)	Média ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) (Cobre)
A	ND	ND	ND
B	0,058 c	1,252 c	0,250 c
C	0,093 b	2,004 b	0,401 b
D	0,151 a	2,785 a	0,501 a

Análise	Valor	Valor	Valor
Diferença mínima significativa (d.m.s)	0,002	0,0023	0,002
Média geral ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	0,076	1,511	0,289
Coefficiente de variação (%)	1,135	0,057	0,299

Nota:

ND: Não Detectado (abaixo do limite de detecção da curva analítica do AAS: 0,010  $\text{mg.kg}^{-1}$  para o Cádmio; 0,015  $\text{mg.kg}^{-1}$ , para o Chumbo e 0,010  $\text{mg.kg}^{-1}$  para o Cobre)

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

Critério de Decisão: Se o valor absoluto da diferença entre as médias das composições for  $\geq$  do que a d.m.s ocorre significância do teste

As composições mostraram que a concentração do solubilizado aumenta em função da quantidade de Cádmio, Chumbo e Cobre adicionado. O maior valor encontrado foi para a composição D. Observa-se que a concentração do solubilizado tende a aumentar em função do percentual do contaminantes utilizado. Da mesma forma que ocorreu no ensaio de lixiviação para estes contaminantes, a concentração de chumbo aumentou também, na medida em que se aumentou a quantidade de contaminante em cada tratamento.

O ensaio de solubilização foi usado para classificar o material como inerte ou não inerte. Na realização do ensaio de solubilização o pH exerceu importância no resultado final. A importância

de medir o pH do extrato solubilizado se deve à capacidade que o mesmo exerce na solubilidade dos contaminantes. Neste trabalho, o pH variou entre 12,55 a 12,63, ou seja, todas as composições apresentaram elevado pH, o que pode ter contribuído para a baixa concentração do extrato solubilizado. Nesta faixa de pH, óxidos e hidróxidos de metais pesados têm solubilidade mínima. Nos materiais avaliados que continham metais pesados (B, C e D) o pH elevado do extrato, provavelmente, favoreceu a formação de compostos insolúveis que foram incorporados à estrutura do produto final.

### 7.3 Estudo da Eficiência de retenção dos contaminantes na E/S

Com relação à eficiência de retenção dos contaminantes, foram comparadas as Equações 1 e 2 (ver Capítulo 5, seção 4.5.3).

A diferença entre as duas equações ocorre pela utilização das massas dos resíduos e aglomerantes por parte da Equação 1, além das respectivas concentrações do lixiviado do material tratado e do resíduo bruto para a lixiviação.

As TAB. 48, 49 e 50 mostram a eficiência de retenção dos contaminantes e as composições B, C e D para a massa do resíduo sintético e aglomerante, além da concentração do lixiviado do material bruto e tratado para o Cádmio, Chumbo e Cobre. As composições B, C e D são aquelas em que a relação resíduo sintético/aglomerante são respectivamente 40/60, 50/50 e 60/40, enquanto que a composição A corresponde a 0 g de resíduo sintético e 150 g de aglomerante.

TABELA 48 - Eficiência da retenção do Cádmio para: A, B, C e D

Composição	RS (g)	Aglomerante (g)	[Cd <sup>2+</sup> ] Tratado (mg.kg <sup>-1</sup> )	[Cd <sup>2+</sup> ] Bruto (mg.kg <sup>-1</sup> )	%E <sub>Eficiência</sub> (Equação 1)	%E <sub>Eficiência</sub> (Equação 2)
A	0,000	150,000	0,000	0,000	-	-
B	60,138	90,207	6,307	125,878	91,649	94,990
C	75,143	75,143	11,387	125,878	81,908	90,954
D	90,110	60,073	32,814	125,878	34,830	73,932

Nota:

RS: Resíduo Sintético

AAS: Técnica Utilizada: Espectrometria de Absorção Atômica

TABELA 49 - Eficiência da retenção do Chumbo para: A, B, C e D

Composição	RS (g)	Aglomerante (g)	[Pb <sup>2+</sup> ] Tratado (mg.kg <sup>-1</sup> )	[Pb <sup>2+</sup> ] Bruto (mg.kg <sup>-1</sup> )	%E <sub>Eficiência</sub> (Equação 1)	%E <sub>Eficiência</sub> (Equação 2)
A	0,000	150,000	0,000	0,000	-	-
B	60,138	90,207	8,330	92,875	85,083	91,032
C	75,143	75,143	19,846	92,875	57,263	78,631
D	90,110	60,073	29,768	92,875	19,892	67,957

Nota:

RS: Resíduo Sintético

Técnica Utilizada: Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

TABELA 50 - Eficiência da retenção do Cobre para as misturas A, B, C e D

Composição	RS (g)	Aglomerante (g)	[Cu <sup>2+</sup> ] Tratado (mg.kg <sup>-1</sup> )	[Cu <sup>2+</sup> ] Bruto (mg.kg <sup>-1</sup> )	%E <sub>Eficiência</sub> (Equação 1)	%E <sub>Eficiência</sub> (Equação 2)
A	0,000	150,000	0,000	0,000	-	-
B	60,138	90,207	13,868	79,451	70,909	82,545
C	75,143	75,143	21,132	79,451	46,805	73,402
D	90,110	60,073	24,584	79,451	22,644	69,058

Nota:

RS: Resíduo Sintético

Técnica Utilizada: Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A concentração do material bruto para o resíduo sintético (RS) em mg.kg<sup>-1</sup> foi bastante elevada, indicando que ele continha significativo teor de contaminantes.(125,878 mg.kg<sup>-1</sup> para o Cádmiu; 92,875 mg.kg<sup>-1</sup> para o Chumbo e 79,451 mg.kg<sup>-1</sup> para o Cobre). Por outro lado a concentração do material tratado em termos de lixiviação apresentou-se reduzida, quando comparada com a concentração do material bruto.

A eficiência de retenção dos contaminantes quando se usa a Equação 1 (considera as massas dos agentes de solidificação) sempre é menor quando comparada com a Equação 2 (não considera as massas dos agentes de solidificação).

Na TAB. 48, para a composição B, a diferença referente à eficiência de retenção para o Cádmiu entre as duas equações é de 3,645% (a Equação 2 apresenta eficiência 3,645% maior do que a Equação 1). Para as composições C e D o valor da diferença entre as duas Equações apresentou-se mais significativas, sendo respectivamente 11,036 e 112,265%.

Na TAB. 49 constata-se a diferença de redução dos contaminantes entre as duas Equações. Para o Chumbo, a eficiência de retenção, utilizando a Equação 1 para as misturas B, C, e D foram respectivamente 85,083; 57,263 e 19,892%.

Para a Equação 2, a eficiência de retenção foi 91,032; 78,631 e 67,957% respectivamente para B, C, e D. Como o resultado da eficiência de retenção aplicando a Equação 2 não considera a massa dos agentes de solidificação, os resultados da eficiência de retenção (Equação 2) sempre foram maiores, ou seja: 6,992% maior para a composição B, 37,885% maior para a composição C e 242,630% maior para a composição D.

#### **7.4. Conclusão**

Quanto a solubilização o pH elevado do extrato solubilizado nos materiais avaliados que continham metais pesados (B, C e D), provavelmente, favoreceu à formação de compostos insolúveis que foram incorporados à estrutura dos materiais.

A correlação entre a resistência à compressão e lixiviação avaliada, no presente trabalho (FIG. 10) e nos trabalhos de SOARES et al. (2001), LANGE e SCHWABE (1999), CHAMIE (1994) e LANGE (2001), mostraram que a resistência à compressão e a lixiviação apresentam comportamento diferenciado. Neste caso, deve-se avaliar a E/S em função dos tipos de aglomerantes, tempo de preparação das amostras, tipos de resíduos e metais pesados. É recomendável ter o conhecimento das massas dos resíduos e aglomerantes, além das concentrações do lixiviado do material bruto e tratado.

Quanto à eficiência de retenção dos contaminantes, a diferença do resultado da eficiência entre as duas Equações (1 e 2) mostrou a influência das massas dos agentes de solidificação utilizados para estabilizar e solidificar os contaminantes. Na medida em que se aumentou a massa do resíduo sintético, a eficiência de retenção diminuiu.

# CAPÍTULO 8

## 8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

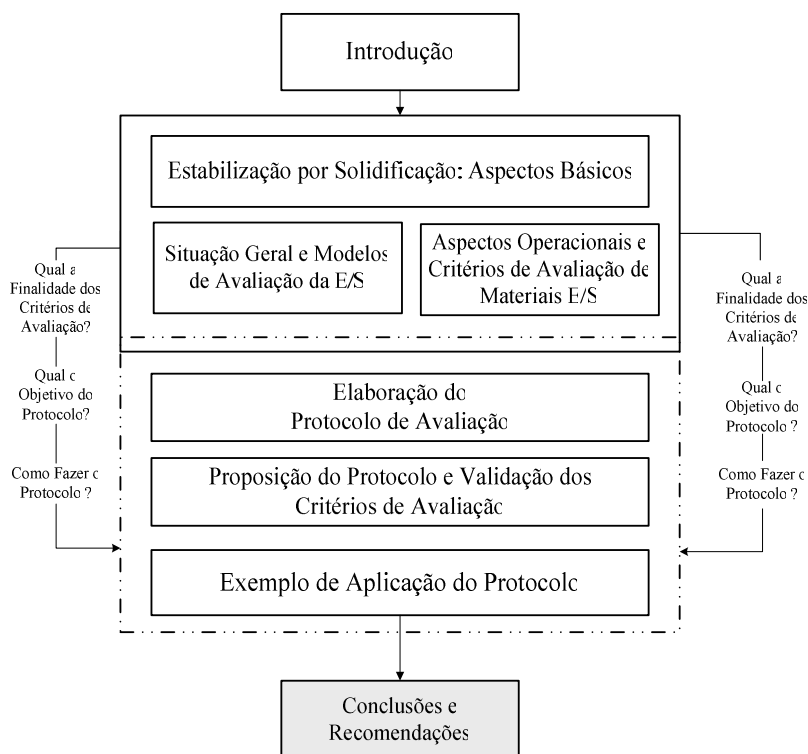


FIGURA 32 - Plano de tese com ênfase nas conclusões e recomendações

Pode-se concluir e fazer as seguintes recomendações:

### CONCLUSÕES:

1. A principal contribuição que o protocolo apresenta quando comparado com os modelos existentes, refere-se à importância equitativa em relação aos critérios de avaliação, além da indicação de diversas rotas de destinação do material E/S. O protocolo de avaliação proposto contribui como uma ferramenta de gerenciamento de resíduos industriais, garantindo opções de destinação e tratamento viáveis para os resíduos perigosos. O protocolo apresenta tendência a

tornar mais rígido e sistemático o tratamento e a disposição final do material E/S o que pode ser interpretado como melhorias em termos de preservação ambiental;

2. O protocolo pode ser aplicado para avaliar materiais E/S, obtidos de resíduos Classe I (perigosos);

3. Observa-se que no protocolo do Canadá o aspecto limitante da avaliação são ensaios de lixiviação e a capacidade de neutralização ácida. Neste caso eles são determinantes na avaliação final, enquanto que a resistência à compressão e permeabilidade, por exemplo, não são obrigados a atender aos critérios de desempenho recomendados para estes ensaios, ou seja, a lixiviação e a capacidade de neutralização ácida são limitantes na avaliação. Por outro lado, no protocolo da França o resíduo é considerado solidificado quando as amostras atenderem aos limites de aceitação em termos de durabilidade e perda de massa, para em seguida realizar o ensaio de lixiviação;

4. Ao elaborar e propor um conjunto de aspectos operacionais e critérios de avaliação pretende-se padronizar a preparação e manuseio das amostras, além de determinar a eficiência do tratamento em função da relação entre contaminantes e aglomerantes. Destaca-se também o estabelecimento de limites máximos permissíveis para destinar o material E/S, visando atender aos limites regulatórios existentes.

5. O protocolo proposto considera os critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes limitantes na avaliação. Para ser considerado estabilizado e solidificado, o material avaliado deve atender aos limites recomendados para a resistência à compressão, absorção de água, umidificação/secagem, lixiviação e solubilização;

6. O protocolo avalia os materiais estabilizados e solidificados em termos de massa do contaminante (mg) por quilograma (kg) do resíduo para os ensaios de lixiviação e solubilização, o que pode ser considerado um avanço em relação à norma da ABNT que avalia o resultado da lixiviação e solubilização apenas em  $\text{mg.L}^{-1}$ . Para tanto o protocolo de avaliação propõe a parâmetros de avaliação em  $\text{mg.kg}^{-1}$  considerando a Legislação Brasileira;

7. As cinco rotas de destinação do material apresentam-se como uma forma de realizar o gerenciamento adequado dos resíduos. A melhor avaliação realizada pelo protocolo, considerará o material estabilizado e solidificado e o material poderá ter utilização sem restrição;

8. No protocolo de avaliação, o material será considerado aprovado no ensaio de lixiviação ou solubilização, quando for desconsiderado a diluição do contaminante em relação ao aglomerante usado, avaliando a retenção propriamente dita.

9. No protocolo proposto a lixiviação (I) (com trituração da amostra) é mais restritiva, quando comparada com a lixiviação II (sem trituração da amostra). Com isso, o material avaliado poderá seguir a rota de disposição em aterro industrial, mesmo não sendo aprovado no ensaio de lixiviação visto que a resistência à compressão poderá garantir a integridade do material;

10. Com o estudo da eficiência da retenção dos contaminantes, foi possível obter informações sobre a quantidade de contaminante e aglomerante a ser utilizado para estabilizar e solidificar resíduos perigosos, pois, a E/S não se apresenta como um procedimento padronizado e necessita de modificações na quantidade de aglomerantes para imobilizar determinados materiais perigosos. Os resultados mostraram que as massas dos agentes de solidificação e as concentrações do extrato do lixiviado exercem influência no resultado final, quando se utiliza a massa dos agentes de solidificação.

#### ***RECOMENDAÇÕES:***

1. Pesquisar a correspondência entre a resistência à compressão e a lixiviação, procurando verificar a correlação que existe, quando utilizam-se diferentes aglomerantes (orgânicos e inorgânicos);

2. Realizar simulação e modelagem a partir da eficiência de retenção dos contaminantes em função das massas do aglomerante e contaminante e das concentrações iniciais e finais dos materiais, ou seja, verificar o comportamento da concentração do lixiviado antes e após realizar a E/S;

3. Realizar estudo visando estabelecer uma relação entre as dimensões dos materiais solidificados com o corpo de prova utilizado nos critérios de avaliação.



## REFERÊNCIAS

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

Agence Française de Normalisation. *AFNOR NF X31-210: Déchets - Essai de Lixiviation*. In normalisation française, 16 p.1998.

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

AGÊNCIA DE ENERGIA ATÔMICA INTERNACIONAL – IEAE. Classification of radioactive waste: A safety guide. Safety series. Tech Rep, 111, IEAE. G1-1, Vienna, 1994

AJDUKIEWICZ, A; KLISCZEWICZ, A. Influence of recycled aggregates on mechanical properties of HS/HPC. *Cemente Concrete Comp.* v.24, p.269-279, 2002.

ALBA, N; VASQUEZ, E; GASSÓ,S; BALDASANO, J.M. Stabilization/Solidification of MSW Incineration Residues From Facilities With Different Air Pollution Control Systems Durability of matrices versus carbonation. *Waste Management.* v. 21, p.313-323, 2001.

AMARAL, Cristina V. Aplicação do protocolo de avaliação de resíduos solidificados aos lodos de galvanoplastia (Cromo e Zinco) incorporados em matrizes de cimento Portland. 2001. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001

AMERICAN NUCLEAR SOCIETY - *ANSI/ANS 16.1: Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes- Wastes by a short-term test procedure*. ANS. Chicago, IL, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *ASTM D854-58: Standard Test Method for Specific Gravity of Soils*. Philadelphia, PA, 1958.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *ASTM D2216-80: Standard Method for Laboratory Determination of Water (moisture) Content of Soil, Rock, and Soil Aggregate Mixtures*, Philadelphia, PA, 1980.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *ASTM C109-03: Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars*. Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.01. West Conhohocken, PA, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *ASTM D4842-90: Standard method for freezing and thawing of solid wastes*, Annual Book of ASTM Standards, vol. 11.04, West Conhohocken, Philadelphia, PA, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *ASTM D4843-88: Standard method for wetting and drying of solid wastes*. Annual Book of ASTM Standards, vol. 11.04, West Conhohocken, Philadelphia, PA, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM International: Standards Worldwide. Philadelphia, PA, USA, 2004. Acesso em: 26 de Set. – 2004. Disponível em: [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN – AENOR. Cementos: Especificaciones Químicas Para Sus Constituyentes. Madrid, 1985<sub>a</sub>.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN – *AENOR 80.101: Resistencia à Flexo e Compresión.*, Madrid, 1985<sub>b</sub>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. O que é Normalização. São Paulo, SP, Brasil. Acesso em 06 de maio de 2005. Disponível em: <http://www.abnt.org.br>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 8.418*: Apresentação de projetos de aterro de resíduos industriais perigosos. Rio de Janeiro, 9p, 1983<sub>a</sub>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 6.460*: Bloco cerâmico maciço cerâmico para alvenaria. Verificação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1983<sub>b</sub>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 8.947*: Telha cerâmica. Determinação da massa e da absorção de água. Rio de Janeiro, 1983<sub>c</sub>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 7170*: Tijolo maciço para alvenaria, Rio de Janeiro, 4p, 1983<sub>d</sub>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 6.508*: Grãos de solo que passam na peneira 4,8 mm: Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 8p, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – *ABNT NBR 7.170*: Tijolo maciço cerâmico para alvenaria. Rio de Janeiro, 4p, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – *ABNT NBR 10.157*: Aterro de resíduos perigosos – Critérios para projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 13p, 1987<sub>a</sub>.

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 8.419*: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 7p, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 6136*: Bloco vazado de concreto simples para alvenaria estrutural, Rio de Janeiro, 6p, 1994.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 13.896*: Aterros de resíduos não perigosos: Critérios para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro, 12p, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 13.221*: Transporte de resíduos. Rio de Janeiro, 5p, 2000.

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

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 10.007*: Amostragem de resíduos sólidos. CENWin, Versão Digital, 21p, 2004<sub>d</sub>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 15.113*: Resíduos sólidos da construção civil e resíduos inertes. Aterros - Diretrizes para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro, 2004<sub>e</sub>.

AUSTRALIAN STANDARD - *AS 4439-3*: Wastes, Sediments and Contaminated Soils: Part 3. Preparation of Leachates, Bottle Leaching Procedure – Standards Australian, Sydney, 1997.

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

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

BARNA, L.T; NERLE, C.F; BRAUER, C; BARNA, R. Leaching behaviour of low level organic pollutants contained in cement-based Materials: Experimental methodology and modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*. v.138, p.331-342, 2006.

BARTH, E; PERCIN, P; AROZARENA, M; ZIELEINSWKI, J; DOSANI, M; MAXEY, H; HOKANSON, S.A; PRYATELY, C; WHIPPLE, T; KRAVITZ, R; CULLINANE,M; JONE, L; MALONE, P. Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes, Noyes Data Corporation, Cincinnati, USA, 1989,399p.

BRITISH STANDARDS - *BS EM 12390*: Compressive Strength of test specimens, testing hardened concrete, BS EN, 12390, Part 3, London, 18p, 2002.

BRITO, A.L.F de; SOARES, S.R. Necessidade de Normas e Critérios para Avaliar e Dispor Resíduos estabilizados por Solidificação. In: I CONGRESSO INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. 1., 2004, Porto Alegre. 2004. [*Anais eletrônicos...*].Porto Alegre: ABES/AIDIS, 2004. CD-ROM.

CARRIJO, P. M. Análise da influência da massa específica de agregados graúdos provenientes de resíduos de construção e demolição no desempenho mecânico do concreto. Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2005.

CARVALHO, B. de A. Glossário de saneamento e ecologia. Rio de Janeiro, ABES, 1981. 203p.

CATALAN, L.J.J; MERLIERE, E; CHEZICK, C. Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long-term environmental stability of natrojarosite waste treated by solidification/stabilization. *Journal of Hazardous Materials*. v. 94, p.63-88, 2002.

CAUDURO, Fernanda. Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos. 2003. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Valores orientativos para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. Portaria N. 195, São Paulo/SP, 5p. 2005.

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

CHINA TCLP. Standard for Waste Water Analysis. Beijing: China Environmental Science Press, 1989.

COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR - CAPES. Banco de Tese. Acesso em: 28 de Novembro de 2006. Disponível em <http://www.capes.gov.br/servicos/bancoteses.html>

CODE OF FEDERAL REGISTER – CFR. Appendix I. Identification and listing of hazardous waste: Proposed Rule. January, 14, 40 CFR Part 268, 2003.

CODE FEDERAL REGISTER. *CFR 260*. July, 2003

COLOMBO, P. *Solidification/Stabilization*. Ed. American Academy of Environmental Engineers. USA, 1994. IN: ANDERSON, W.C. *Innovative Site Remediation Technology*. American Academy of Environmental Engineers, 166p, 1994.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN. Atividades. Acesso em: 1 de Dezembro de 2006. Disponível em <http://www.cnen.gov.br/institucional/atividades.asp>

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

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

COZ, A; Andrés, A; SORIANO, S; IRABIEN, A. Environmental behaviour of stabilised foundry sludge *Journal of Hazardous Materials*, v.109, p.95–104, 2004.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG – *DIN 38 414 S4*: Determination of the Leachability of sludge and Sediment by Water, 1984.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG – *DIN 1164*: Taschenbuch 73 – Zement, 1994.

DERMATAS, D; MENG, X. Utilization of Fly for Stabilization/Solidification of Heavy Metal Contaminated Soils. *Engineering Geology*. v.70, p.377-394, 2003.

DORTA, G. Apostila de Materiais de Construção. Centro Federal de Educação de Alagoas, CEFET, Al. Macéio, 2004, 34p.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – *CEN 12.457/1-4*: Compliance Test for Leaching of Granular Materials and Sludges. Characterisation of Waste. Leaching. European Committee for Standardization. CEN/TC 292/WG 2, 2002.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – *CEN 1961-1*: Methods of Testing Cement: Part I: Determination of Strength. European Standard, Brussels, 1994.

FILHO, SERGIO DELBIANCO. Caracterização de Vidros Preparados com Resíduos de Indústria de Galvanostegia. 2003. 99 f. (Mestrado em Materiais). Universidade Estadual Paulista – UNESP. Rio Claro/SP.

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

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

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

HEREK, L.C.S; BERGAMASCO, R; TAVARES, C.R.G; UMBRA, V.O; PANCOTTE, L.P. Estudos da solidificação/estabilização do lodo da indústria têxtil em material cerâmico. *Ceramica Industrial*. v.10, p.41-46, 2005.

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

ISTITUTO DI RICERCA SULLE E ACQUA - *IRSA Standard Method*. Unicemento. Determination of Strength, UNICIMENTO, Milan, Italy, 1991.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. Atomic Weights of the Elements. *Pure Appl. Chem*. n.60, v.841, 1987.

ITALIAN LAW – *D.P.R. 915*: Long Term Leach Test. C.I, 27 July 1984.

JAPAN STANDARTIZATION - *JLT 13*. Japanese Standard Batch Leaching Test for Granular Waste, 17/02/1973, Tokio – Japan, 1973.

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

JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE - JORF. Aretes du février 1994. NOR: ENVP 9430072<sup>a</sup> at 3<sup>a</sup>, p.6117-24, 1994.

LA GREGA, M.D; BUCKINGHAM, P.L; EVANS, J.C. *Hazardous Waste Management - Stabilization and Solidification*. Civil Engineering Series, Chap. XI: p.641-704, 1994.

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

LANGE, L. C.; SCHWABE, W. Estudo dos Efeitos da Carbonatação Acelerada nas Propriedades Físico-Químicas de Resíduos Galvânicos Solidificados em Matrizes de Cimento. In: 20<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20, 1999. Rio de Janeiro. [Anais eletrônicos...]. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 1 CD-ROM.

LANGE, L. A Tecnologia da Estabilização/solidificação Aplicada ao Tratamento de um resíduo da Indústria de peróxido de Hidrogênio. In: 21<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, 2001. João Pessoa. [Anais eletrônicos...]. João Pessoa: ABES, 2001. 1 CD-ROM.

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

LIU, D.H.F. Solidification and Stabilization Technologies. IN: BOUIS, P.A; EVANS, M.A.; KETCHUM Jr, L.H; LIU, D.H.F; ZEGEL, W.C. *Hazardous Waste: Environmental Engineer's Handbook*. 1 Ed. Florida: Boca Raton: CRC Press LLC, 1999. 288p.

LU, J.C.S; EICHENBERGER, B; STEARNS, R.J. Leachete from municipal landfills – production and mangement. Noyes Publications, 1985, 435p.

LUZ, C.A; ROCHA, J.C; CHERIAF, M; PERA, J. Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of alvanic sludge. *Journal Hazardous Materials*. v.136, p.837-845, 2006.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: Micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo: Produquímica, 1994, 153 p.

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.

MARAGNO, A. L. C. ; POVINELLI, J. ; OLIVEIRA, R. C. Solidificação de Areias de Fundação e de Lodo Gerado em Curtumes em Matrizes de Cimento. XXV Congresso Internacional AIDIS, 1996, México, [ Anais....], México: ABES, 1996.

MASSARDIER, V ; MOSZKOWICZ, P ; TAHA, M. Fly ash stabilization/solidification using polymer-concrete double matrices. *Envirinmentyal Polymers Journal*. v.33, n.7, p.1081-1086, 1997.

MEANS, J.L; SMITH, LA; NEHRING, K.W; BRAUNING, S.E; GAVASKAR, AR; SASS, B.M. *The Application Solidification/Stabilization to Wastes Materials*. 1 ed. Florida. Columbus Ohio e US Environmental Protection Agency - Risk Reduction Engineering Laboratory - Cincinnati, Ohio. Lewis Publishers, 1995, 334p.

MINISTÉRIO DA SAÚDE - MS N.º 518: Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Portaria N.0 518, de 25 de Março de 2004, 15p. 2004.

MINOCHA, A.K; JAIN,N; VERMA,C.L. Effect of Inorganic Materials on The Solidification of Heavy Metal Sludge. *Cement and Concrete Research*. Pennsylvania, v.33, n.10, p.1695-1701, 2003.

MONTEIRO, M.M; CASTILHOS Jr, A.B; SILVA, E.V.B. Avaliação da Técnica de Solidificação/Estabilização aplicada a resíduos Sólidos Gerados em Cabine de Pintura. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 22, 2003, Joinville-SC. [Anais eletrônicos...]. Joinville: ABES, 2003. CD-ROM.

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

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

MULDER, E. Personal communication, TNO, Delft, The Netherlands, 2002.

MURRY Jr. J; HAMMONS, J.O. Delphi: a versatile methodology for conducting qualitative research. *The Review of Higher Education*, v.4, p.423-436, 1995

NETHERLANDS NORMALIZATION – NEN 7345: Leaching Characteristics of Solid Earthy and Stony Building and Waste Material. Determination of the Aviability of inorganic components for Leaching. Netherlands Normalization Institut – NNI, 1995.

NEDER, Lúcia de Toledo Câmara. Tratamento de resíduos industriais perigosos pela tecnologia de encapsulamento por complexos argilominerais - CAMs. 1998. 200 f. (Doutorado Saúde Pública). Universidade de São Paulo - FSP/USP, 1998.

NEVILLE, A.M. *Propriedade do Concreto*. 2a Ed. São Paulo: Editora PINI, 1997.

OLIVEIRA, Tânia Valéria da Silva. Estudos de Testes de Lixiviação aplicados aos resíduos perigosos solidificados/estabilizados com cimento. 2002. 104 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia – Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte, 2002.

OLIVEIRA, D. M; CASTILHOS JUNIOR, A.B; MIOTELLO, E. Avaliação da estabilização/solidificação de borras oleosas utilizando caulinita e vermiculita como materiais adsorventes. In: 22<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22., 2003, Joinville. [Anais eletrônicos...]. Joinville: ABES, 2003. CD-ROM.

OLIVEIRA, Roberta Celante de. Encapsulamento de areia de fundição de descarte em matriz de cimento. 1992. 141 f. (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos – São Carlos, 1992.

PABLOS, Javier Mazariegos. Utilização do resíduo sólido gerado pelo descarte das areias de fundicao aglomeradas com argila no setor de Construção Civil. 1995. 86 f. (Mestrado em Arquitetura). Universidade de São Paulo, São Carlos. 1995.

PARK, C, K. Hydration and solidification of hazardous wastes containig heavy metal using modified cementious materials. *Cement and Concrete Research*. n.30, p.429-435, 2000.

PIETROBON, C.L.R.; PIETROBON, C. E.; ANDRADE, C.M.G; BERGAMASCO, R; COLANZI, J. Estabilização e solidificação (S/E) de lodo têxtil com cimento Portland. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química,15, 2004, Curitiba. [Anais eletrônicos...]. Curitiba: COBEQ, 2004. CD-ROM, v. 1. p. 1-6.

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

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

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

PRADO, L.M.B; CARPENTER, D.E.O.S; PINHEIRO, I.G. Investigação da lixiviação de concreto em cuja massa foi incorporado resíduo metalúrgico. XI SILUBESA – Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 11, 2004. Natal-RN. . [Anais eletrônicos...]. Natal: ABES, 2004. CD-ROM.

Química Especializada Erich Ltda – QEEL. Certificado de Qualidade de Insumos Químicos. São Paulo, SP, Brasil. Acesso em: 24 de Jan - 2005. Disponível em: <http://www.qeelquimica.com.br>

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

RUIZ, Ilka Aparecida dos Santos. Estabilização Por Solidificação de Resíduos Sólidos Perigosos de Galvanoplastia com Cimento e Recoberto com Resina Epóxi. 2003. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Universidade de São Paulo. 2003.

SCIENCE DIRECT – Siciencedirect Info. Banco de Tese. Acesso em: 15 de Setembro de 2005 e 11 de Setembro de 2006. 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>

SHERWOOD, P.T. Soil stabilization with cement and lime, HMSO, London, 1993.

SHIM, Y.S; RHEE, S.W;LEE,W.K. Comparison of Leaching Characteristics of Heavy Metal From Bottom and Fly Ashes in Korea and Japan. *Waste Management*. in press, 2005.

SILVA, Maria Gomes. Influência da cura térmica em pastas e argamassas de cimentos de escórias de alto forno. 1998. 232 f. Tese (Doutorado). Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, 1998.

SILVA, Kátia Regina da. Avaliação da solidificação de metais em matriz de polietileno. 2001. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

SILVEIRA, B.I; DANTAS, A.E.M; BLASQUES, J.E.M; SANTOS, R.K.P. Effectiveness of cement-based systems for stabilization and solidification of spent pot liner inorganic fraction. *Journal Hazardous Materials*. v.98, p.183-190, 2003.

SOARES, S.R; BRUNO, K.R; CASTILHOS JR, A. B. Solidificação de metais pesados em matriz de polietileno. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21., 2001. João Pessoa. [Anais eletrônicos...]. João Pessoa: ABES, 2001. 1 CD-ROM.

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

STATISTICA SOFTWARE - StatSoft. Data Analysis Software System. StatSoft, Inc. Version 6.0. 2001.

STEGEMANN, J.A.; P.L. CÔTÉ. Summary of an investigation of tests method for solidified waste evaluation. *Waste Management*, n.10, p.41-52, 1990.

STEGEMANN, J.A; CÔTÉ, P.L. *Appendix B - TS-15: A cooperative program -Test methods for solidified waste evaluation. Investigation of test methods for solidified waste characterization. Burlington, Ontario: Unpublished Manuscript Series Document, 72 p, 1991.*

STEGEMANN, J.A.; P.L. CÔTÉ. A Proposed protocol for evaluation of solid wastes. *The Science of Total Environmental*. n.178, p.103-110, 1996.

STEGEMANN, J.A; BUTCHER, E.J; IRABIEN, A; JONHSTON, P; MIGUEL, R; OUKI, S.K; POLETTINI, A; SASSAROLI, G. Neural Network Analysis for Prediction of Interactions in Cement/Waste Systems – Final Report, Commission of the European Community, Brussels, Belgium, 2001.

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

TELLO, Clédola de Cássia. Avaliação de bentonitas nacionais como aditivo na cimentação de rejeitos radioativos. Belo Horizonte. 1989. 142 f. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares ) – Departamento de Engenharia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais.

TOMMASI, L. R. *Estudo de impacto ambiental*. São Paulo: CETESB, 1994.

TOPÇU, I.B; GÜNÇAN, N. F. Using waste concrete as aggregate. *Cement Concrete Res*. v.25, p.1389-1390, 1995.

UBBRÌACO, P; CALABRESE, D. Solidification stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste. *Thermochimica Acta*. v. 321, p.143-150, 1998.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. U.S EPA 1320: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Multiple Extraction Procedure (MEP): Method 1320. Washington, D.C., 4p, Physical/Chemical. Methods. SW – 846, 1986<sub>a</sub>.

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



UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. U.S EPA – Evaluation of Test Protocols for Stabilization/Solidification Technology Demonstrators. Revised Draft Report. U.S EPA, Office of Research and Development, Washington, D.C., Prepared by PRC Environmental Management, INC. Contract No. 68-03-3484, April 25, 1988.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes. Physical Tests, Chemical testing procedures Technology Screening and field Activites. U.S EPA, Office of Research and Development, Washington, D.C., Contract No. 68-03-3413, May 1989.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *U.S EPA 1310*: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Extraction Procedure (EP): Toxicity Test. Method 1310. Revision 1, 18p. Physical/Chemical Methods. SW – 846, Washington, D.C., 1992<sub>a</sub>.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *U.S EPA 1311*. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Toxicity Characteriristics Leaching Procedure (TCLP). Revision 0, 35 p. Physical/Chemical Methods. SW – 846, Washington, D.C., 1992<sub>b</sub>.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *U.S EPA SW 846*. Test methods for evaluating solid waste: Physical/chemical metods, 1999.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. U.S EPA - Stabilization/Solidification Use at Superfund Site. Washington, D.C., United States, September, 2000.

WASTEWATER TECHNOLOGY CENTER - *WTC-EC-EPS-3/HÁ/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.

YANG, G.C.C; CHEN, S.Y. Statistical analysis of physicochemical properties of monoliths solidified from a municipal incinerator fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. v. 45, p.149-173, 1996.

YOUCAI, Z; LIJIE, S; GUOJIAN, L. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *Journal of Hazardous Materials*. n.95, p.47–63, 2002.

## APÊNDICE A

### *A<sub>1</sub> – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (RC)*

#### *I - Referência Normativa*

As normas relacionadas a seguir contêm disposições que ao serem citadas neste texto, constituem prescrições para este ensaio. As edições indicadas estavam em vigor no momento da publicação do protocolo. A ABNT possui a informação das normas em vigor em um dado momento:

- ABNT NBR 7215 – Determinação da Resistência à Compressão
- ABNT NBR 7214 – Máquina de Ensaio de Tração e Compressão – Verificação: Método de Ensaio

#### *II - Equipamentos*

- Máquina de ensaio de compressão
- Balança com precisão de 0,1 g e carga mínima 1000g
- Misturador mecânico
- Molde cilíndrico de base rosqueada de metal não corrosível com dimensões em uso igual a  $50 \pm 0,2$  mm de diâmetro interno e  $100 \pm 0,5$  mm de altura
- Soquete
- Paquímetro com capacidade de medir espessuras de até 200 mm
- Régua metálica não flexível com borda longitudinal de aproximadamente 200 mm de comprimento e de 1 a 2 mm de espessura
- Placas de vidro quadradas com 70 mm a 100 mm de aresta e de no mínimo 5 mm de espessura,
- Espátula metálica.

#### *III - Procedimento*

1) Executar a mistura mecânica, colocando inicialmente na cuba toda a quantidade de água e adicionando o material hidráulico (p.ex. cimento, cal, bentonita, etc). A mistura destes materiais deve ser feita com o misturador na velocidade baixa, durante 3 min,

Obs.: Deve ser registrada a hora em que o material hidráulico (p. ex. cimento) é posto em contato com a água de mistura,

2) Antes de fechar a fenda do molde, passar uma leve camada do material (óleo mineral ou cêra fina) para vedação, na superfície lateral externa do molde ao longo de toda extensão,

3) A moldagem dos corpos-de-prova deve ser feita imediatamente após o amassamento e com a maior rapidez possível. Para tanto, é necessário que o recipiente que contém a argamassa esteja junto aos moldes durante o adensamento. A colocação da argamassa na forma é feita com o auxílio da espátula, em quatro camadas de alturas aproximadamente iguais, recebendo cada camada 30 golpes uniformes com o soquete normal, homoganeamente distribuído. Esta operação deve ser terminada com a rasadura do topo dos corpos-de-prova, por meio da régua que o operador faz deslizar sobre as bordas da forma em direção normal à régua, dando-lhe também um ligeiro movimento de vaivém na sua direção,

4) Deixar os corpos de prova em cura por um período de 28 dias (o tempo é contado a partir do contato entre a água e os materiais aglomerantes) onde a temperatura do ar deve estar em torno de  $24 \pm 4^\circ\text{C}$  com umidade não inferior à 50%(ideal 50 a 100%),

5) Limpar completamente os pratos da prensa e colocar o corpo-de-prova diretamente sobre o prato inferior da prensa, de maneira que fique rigorosamente centrado em relação ao eixo de carregamento. A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo-de-prova, deve ser equivalente a  $(0,25 \pm 0,05)$  MPa/s.

6) Calcular:

6.1 - Resistência individual

Calcular a resistência à compressão, em *megapascal*, de cada corpo-de-prova, dividindo a carga de ruptura pela área da seção do corpo-de-prova conforme Expressão 11:

$$RC = \frac{C \text{ arg a.de.Ruptura}}{\text{Área.de.Seção}} \quad (11)$$

Onde:

RC = Resistência à compressão em MPa

Carga de Ruptura = Compressão exercida na amostra em kgf

Área da Seção = Área do cilindro em função do diâmetro e altura (cm<sup>2</sup>)

Obs.: 1 kgf.cm<sup>-2</sup> = 0,0980665 MPa

**Conversão de kgf.cm<sup>-2</sup> p/ MPa** → Resultado da RC (kgf.cm<sup>-2</sup>) x 0,0980665 = MPa

## 6.2 - Resistência média

Calcular a média das resistências individuais, em megapascals, dos corpos-de-prova ensaiados na mesma idade. O resultado deve ser arredondado ao décimo mais próximo.

## A<sub>2</sub>- ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

### I - Referência Normativa

As normas relacionadas a seguir contêm disposições que ao serem citadas neste texto, constituem prescrições para este ensaio. As edições indicadas estavam em vigor no momento da publicação do protocolo. A ABNT possui a informação das normas em vigor em um dado momento:

- ABNT NBR 9778:2005 - Determinação da Absorção de Água, Índice de Vazios e Massa Específica.

### II - Vidraria e Equipamentos

- Balança com precisão de 0,01 g e carga mínima 1000g
- Estufa capaz de manter temperatura no intervalo de 105 ± 5 °C
- Bêquer com capacidade 600 ml
- Garras de ferro

### III - Procedimento

1) Pesar os corpos de provas no formato cilíndrico (g) e levar à estufa a 105 ± 5 °C por 72 h. Determinar e registrar a massa da amostra (M<sub>S</sub>)

M<sub>S</sub> I: .....g

M<sub>S</sub> II: .....g

M<sub>S</sub> III: ..... g

2) Em seguida as amostras serão colocadas em um bêquer de 600 ml e imersas em água a 23 ± 2 °C por 72 h.

3) A amostra será colocada em um recipiente cheio d'água por cinco horas, que deve ser levado progressivamente à ebulição, a qual deve começar depois de 15 min e terminar antes de 30 min do final das 5 h. A ebulição deve ser mantida por um período de 5 horas, mantendo aproximadamente constante o volume da água.

4) Em seguida deixar esfriar pela perda natural de calor até 23 ± 2 °C.

5) Retirar a amostra d'água, enxugá-la e pesá-la, como M<sub>SAT</sub>:

M<sub>SAT</sub> I: .....g

M<sub>SAT</sub> II: .....g

M<sub>SAT</sub> III: ..... g

6) Com os valores obtidos, calcular a absorção em porcentagem usando a seguinte expressão:

$$CAA = \frac{MSAT - MS}{MS} \times 100$$

Onde:

M<sub>S</sub> 105 °C = massa do corpo de prova seco em estufa a 105 ± 5 °C

M<sub>SAT</sub> água = massa do corpo de prova após saturação em água e fervura

## A<sub>3</sub> - UMIDIFICAÇÃO/SECAGEM (U/S)

### I - Referência Normativa

A norma relacionada a seguir contêm disposições que ao serem citadas neste texto, constituem prescrições para este ensaio. A edição indicada estava em vigor no momento da publicação do protocolo.

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

## II - Vidrarias e Equipamentos

- Béquero de 600 ml
- Balança com precisão de 0,1 g e carga mínima 1000g
- Estufa capaz de manter temperatura no intervalo de  $105 \pm 5$  °C
- Béquero com capacidade 600 ml
- Garras de ferro
- Placa de petry ou de vidro

## III - Procedimento

1) Pesando o corpo de prova no formato cilíndrico e anotando o peso como peso da amostra natural ( $P_{\text{amos nat}}$ ).

$P_{\text{amos nat}}$  I: .....g  
 $P_{\text{amos nat}}$  II: .....g  
 $P_{\text{amos nat}}$  III:..... g

2) Transferir o corpo de prova para um béquero de 600 ml e adicionar água destilada ( $22 \pm 3$ °C) na proporção de 1:1 em relação a massa da amostra natural.

3) Levar o conjunto: amostra natural + copo béquero à estufa a  $105 \pm 5$ °C por até total evaporação da água. O tempo do ensaio é de 24 horas, sendo que após nas 12 horas iniciais deve-se inverter o posicionamento do corpo de prova para secagem uniforme da mesma, totalizando 24 horas.

Obs<sub>1</sub>.: Nas duas primeiras horas e em intervalos de 30 minutos inverter a posição da amostra no interior do béquero, para que a amostra fique em contato com a água.

Obs<sub>2</sub>.: Nas 12 horas iniciais, deixar a amostra no béquero + água, e nas 12 horas finais colocar a amostra numa placa de petry ou vidro de relógio para secagem uniforme da amostra (manter a temperatura a  $105 \pm 5$ °C).

5) Levar o conjunto ao dessecador até peso constante;

$P_{\text{amos nat}}$  I:.....g  
 $P_{\text{amos nat}}$  II:.....g  
 $P_{\text{amos nat}}$  III:..... g

6) Com auxílio de uma garra de ferro, retirar a amostra e pesar em uma balança analítica anotando a massa do corpo de prova como peso da amostra após umidificação/secagem ( $P_{\text{amos ciclo i}}$ ):

$P_{\text{amos ciclo i}}$  I:.....g  
 $P_{\text{amos ciclo i}}$  II:.....g  
 $P_{\text{amos ciclo i}}$  III:.....g

7) Calcular a perda de peso da amostra considerando seis ciclos de umidificação/secagem usando a expressão abaixo:

$$\% \text{ Perda de..Peso} = \frac{P_{\text{amos nat}} - P_{\text{amos ciclo i}}}{P_{\text{amos nat}}} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

$P_{\text{amos nat}}$  = Peso da amostra natural;

$P_{\text{amos ciclo i}}$  = Peso da amostra após ciclo de umidificação/secagem

## Resíduos Sólidos – LIXIVIAÇÃO I

### I - Referência Normativa

As normas relacionadas a seguir contêm disposições que ao serem citadas neste texto, constituem prescrições para este ensaio. As edições indicadas estavam em vigor no momento da publicação do protocolo. A ABNT possui a informação das normas em vigor em um dado momento:

- ABNT NBR 10005:2004 – Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos

- ABNT NBR 10004:2004 - Resíduos Sólidos – Classificação
- ABNT NBR 10007:2004 – Amostragem de Resíduos – Procedimentos
- U.S EPA 1113:1992<sub>b</sub> - Test Methods for Evaluating Solid Waste, Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP). Revision 0, 35 p. Physical/Chemical Methods. SW – 846, Washington, D.C., 1992<sub>b</sub>.

## II – Vidraria, Equipamentos e Reagentes

- Agitador rotatório de frascos
- Medidor de pH com divisões de 0,01 unidades da escala de leitura
- Aparelho de filtração pressurizado ou à vácuo com filtro de fibra de vidro isento de resinas e com porosidade de 0,6 µm a 0,8 µm
- Peneira com abertura de 9,5 mm
- Agitador magnético
- Balão volumétrico de 1 L
- Béquero de 500 mL
- Fita de politetrafluoretileno (PTFE)
- Água destilada e/ou deionizada, isenta de orgânicos
- Ácido Clorídrico, 1,0 N
- Ácido Nítrico, 1,0 N
- Hidróxido de Sódio, 1,0 N
- Ácido Acético Glacial, p.a
- Soluções de extração 1 e 2.

## III - Procedimento

A primeira etapa do procedimento consiste em determinar a solução de extração.

### Primeira Etapa:

1) A primeira etapa do procedimento consiste em determinar a solução de extração;

2) Neste caso, pesar 5,0 g (partículas < 9,5 mm) em um béquer de 250 ml. Adicionar 96,5 ml de água deionizada, cobrindo o mesmo com vidro de relógio, sob agitação em um agitador magnético por 5 minutos. Medir o pH.

pH<sub>I</sub>: .....

pH<sub>II</sub>: .....

pH<sub>III</sub>: .....

Se o pH ≤ 5,0 usar solução de extração número 1

Se o pH > 5,0, adicionar 3,5 ml de HCl 1 N. Homogeneizar a solução, cobrir com vidro de relógio e aquecer a 50<sup>o</sup> C durante 10 minutos. Esfriar. Se o pH for ≤ 5,0, utilizar a solução de extração número 1 e se for > que 5,0 usar a solução de extração número 2.

Solução Extratora:

**Solução número 1:** Adicionar 5,7 ml de ácido acético glacial a água preparada (1 L) e adicionar 64,3 ml de NaOH 1,0 N. O pH desta solução deve ser 4,99 ± 0,05;

pH<sub>I</sub>: .....

pH<sub>II</sub>: .....

pH<sub>III</sub>: .....

**Solução número 2:** Adicionar 5,7 ml de ácido acético glacial a água preparada (1 L). O pH desta solução deve ser 2,88 ± 0,05.

pH<sub>I</sub>: .....

pH<sub>II</sub>: .....

pH<sub>III</sub>: .....

### Segunda Etapa:

Realizar a extração do material E/S.

1) Pesar uma amostra do resíduo de 100 ± gramas, cuja granulometria tenha passado pela peneira padrão de 9,5 mm e colocar no vidro de extração – Anotar a massa (g);

m<sub>I</sub> = ..... g

m<sub>II</sub> = ..... g

m<sub>III</sub> = ..... g

2) Em seguida adicionar lentamente a quantia do fluido de extração apropriado ao recipiente (solução de extração 1 ou solução 2) extrator, conforme preparação anterior. A solução de extração deve ser 20 vezes (1:20) a massa utilizada (100g). Neste caso, basta apenas completar o volume para 2 L na solução de extração 1 ou 2- anotar o volume (L);

$v_I = \dots\dots\dots$  L

$v_{II} = \dots\dots\dots$  L

$v_{III} = \dots\dots\dots$  L

3) Fechar o vasilhame de extração firmemente, utilizando fita PTFE para evitar vazamento. Prender o vidro no aparelho de agitação rotativa, iniciar a agitação a  $30 \pm 2$  rpm por  $18 \pm 2$  horas. A temperatura ambiente deve ser mantida a  $23 \pm 2$  °C durante o período de extração;

4) O tempo de extração é de  $18 \pm 2$  horas, no final deste período o material é separado do recipiente de extração em suas fases de componente, líquido e sólido, filtrando por meio de um filtro de fibra de vidro de 0,6 a 0,8  $\mu\text{m}$ ;

5) Medir o pH do extrato lixiviado;

pH<sub>I</sub>:  $\dots\dots\dots$

pH<sub>II</sub>:  $\dots\dots\dots$

pH<sub>III</sub>:  $\dots\dots\dots$

6) Preservar as amostras do lixiviado para as análises, expressando os mesmos em  $\text{mg.L}^{-1}$  ou  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

Obs.: É muito importante anotar a massa e o volume, pois, servirão de base para converter o resultado em  $\text{mg.L}^{-1}$  para  $\text{mg.kg}^{-1}$

Massa do resíduo:  $\dots\dots\dots$  g

Volume lixiviado:  $\dots\dots\dots$  g

Código da(s) Amostra (s):  $\dots\dots$  g

### ***A<sub>5</sub> - Procedimento Para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos***

#### ***I - Referência Normativa***

As normas relacionadas a seguir contêm disposições que ao serem citadas neste texto, constituem prescrições para este ensaio. As edições indicadas estavam em vigor no momento da publicação do protocolo. A ABNT e a U.S EPA possui a informação das normas em vigor em um dado momento:

- ABNT NBR 10006:2004 – Procedimento para Obtenção de Extrato solubilizado de Resíduos Sólidos
- ABNT NBR 10004:2004 - Resíduos Sólidos – Classificação
- ABNT NBR 10007:2004 – Amostragem de Resíduos – Procedimentos
- U.S EPA – SW 846 – Test methods for evaluating solids waste: Physical/Chemical Methods. SW – 846, Washington, D.C., 1999 (ou versão mais atual)

#### ***II - Vidraria e Equipamentos***

- Água destilada e/ou deionizada, isenta de orgânicos
- Frasco de 1.500 mL
- Membrana filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade
- Filme de PVC
- Peneira com abertura de 9,5 mm.

#### ***III - Procedimento***

1) Secar a amostra a temperatura até 42°C, utilizando estufa com circulação forçada de ar e determinar a percentagem de umidade;

2) Colocar uma amostra representativa de 250 g (base seca) do resíduo num frasco de 1.500 mL;

$m_I = \dots\dots\dots$  g

$m_{II} = \dots\dots\dots$  g

$m_{III} = \dots\dots\dots$  g

3) Adicionar 1000 mL de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos, se a amostra foi submetida ao processo de secagem, e agitar em baixa velocidade por 5 minutos, ou fazer o seguinte:

- adicionar o volume necessário de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos para completar 1.000 mL
- se a amostra não foi submetida ao processo de secagem e agitar a amostra em baixa velocidade por 5 minutos;

4) Cobrir o frasco com filme de PVC e deixar em repouso por 7 dias, em temperatura até 25°C.

V<sub>I</sub> = ..... L (1:4)

V<sub>II</sub> = ..... L (1:4)

V<sub>III</sub> = ..... L (1:4)

5) Filtrar a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45 µm de porosidade;

6) Definir o filtrado obtido como sendo o extrato solubilizado;

7) Determinar o pH após a obtenção do extrato solubilizado:

pH<sub>I</sub>: .....

pH<sub>II</sub>: .....

pH<sub>III</sub>: .....

8) Analisar os parâmetros do extrato solubilizado de acordo com o *Standard methods for the examination of water and wastewater* ou USEPA – SW 846 – Test methods for evaluating solid waste: Physical/Chemical methods.

Obs<sub>1</sub>: É muito importante anotar a massa e o volume, pois, servirão de base para converter o resultado em mg.L<sup>-1</sup> para mg.kg<sup>-1</sup>

Massa do resíduo:..... g

Volume lixiviado:..... g

Código da(s) Amostra (s): ..... g

### ***A<sub>7</sub> - Procedimento Para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos – LIXIVIAÇÃO II***

Igual ao ensaio Lixiviação I, porém a amostra é usada na forma monolítica, ou seja, sem realizar a trituração do material E/S.

### ***A<sub>8</sub> – Umidade***

#### ***I - Referência Normativa***

As normas relacionadas a seguir contêm disposições que ao serem citadas neste texto, constituem prescrições para este ensaio. As edições indicadas estavam em vigor no momento da publicação do protocolo.

- U.S EPA – SW 846 – Test methods for evaluating solids waste: Physical/Chemical Methods. SW – 846, Washington, D.C., 1999 (ou versão mais atual)

#### ***II - Vidraria e Equipamentos***

- Balança com precisão de 0,01 g e carga mínima 1000g
- Cápsula de porcelana
- Dessecador
- Garras de ferro
- Estufa capaz de manter temperatura no intervalo de 105 ± 5 °C
- Garras de ferro

#### ***III - Procedimento***

- 1) Pesar o corpo de prova (g). Anotar a massa da amostra como massa da amostra natural,
- 2) Pesar a amostra em uma cápsula de porcelana previamente limpa e seca a 105°C. Anotar a massa como Peso da amostra natural mais peso da cápsula,
- 3) Levantar a cápsula mais a amostra à estufa a 105°C (±5) C, por 24 horas. Anotar a massa como peso da amostra mais peso da cápsula a 105°C (±5) C,
- 4) Deixar esfriar em um dessecador e pesar até peso constante.
- 5) Calcular a umidade:

$$\% H_2O = \frac{\text{PesoCap} + \text{amosNat} - \text{PesoCap} + 105^{\circ}C}{\text{PesoAmosNa } t} \times 100 \quad (13)$$

Onde:

- % Umidade = Teor de Umidade
- PesoamosNat = peso da amostra natural (g)
- PesoCap + amosNat = Peso da cápsula mais amostra natural (g)
- PesoCap + amos 105<sup>0</sup>C = Peso da cápsula mais amostra a 105<sup>0</sup>C (g)

### *A<sub>9</sub> – Massa Específica*

#### *I - Referência Normativa*

A norma relacionada a seguir contém disposição que ao ser citada neste texto, constitui prescrição para este ensaio. A edição indicada estava em vigor no momento da publicação do protocolo.

- WTC - 3/HÁ/9 - 1991. WASTEWATER TECHNOLOGY CENTER – WTC. Proposed evaluation protocol for cement - based stabilization/solidification wastes. Canada. Environment Canadá.

#### *III - Procedimento*

- 1) Triturar a amostra estabilizada por solidificação;
- 2) Em seguida, pesar a amostra e anotar o peso da amostra como massa  $m_1$  (g);
- 3) Adicionar a amostra (massa  $m_1$ ) numa proveta graduada e anotar a altura ocupada da amostra solidificada no interior da mesma, como  $h$ ;
- 4) Medir o diâmetro da proveta e anotar o valor como  $d$ ;
- 5) Calcular a massa específica aplicando a expressão:

$$\delta = \frac{m \cdot (g)}{V_{RS} \left( cm^3 \right)} \quad (14)$$

Considerando que:

$\delta$  = Massa específica em g.cm<sup>-3</sup>

$m$  = Massa do resíduo E/S em g

$V_{RS}$  = Volume ocupado pelo resíduo E/S em cm<sup>3</sup>

Em que:

$$V_{RS} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (15)$$



Onde:

$h$  = Altura ocupada pela amostra na proveta (cm)

$r$  = Raio da proveta graduada (cm)



## APÊNDICE B

	<b>Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC</b> <b>Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – ENS</b> <b>Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA</b>	
---	---	---

### QUESTIONÁRIO

#### I – Critérios que avaliam a integridade e durabilidade:

Qual (is) ensaio (s) é (são) IMPRESCINDÍVEL (EIS) para avaliar a integridade e a durabilidade da estabilização por solidificação. Para as alternativas assinaladas, por favor, justifique a resposta:  
 Para Assinalar Clique Sobre o Campo.

1- Resistência à compressão .....

Por quê:

2- Permeabilidade .....

Por quê:

3- Carga de tensão .....

Por quê:

4- Resistência à variação de temperatura  
 Umidificação/secagem.....

Congelamento/descongelamento.....

Por quê:

5- Capacidade de absorção de água .....

Por quê:

6- Porosidade .....

Por quê:

7- Outros:  Qual ?:

Por quê:

#### II – Critérios que avaliam a imobilização dos contaminantes:

Qual (is) ensaio (s) é (são) IMPRESCINDÍVEL (EIS) para avaliar a imobilização dos contaminantes resultante da estabilização por solidificação. Para as alternativas assinaladas, por favor, justifique a resposta:  
 Para Assinalar Clique Sobre o Campo.

1- Ensaio de Lixiviação (ABNT NBR 10.005).....

Por quê:

2- Ensaio de Solubilização (ABNT NBR 10.006).....

Por quê:

3- Capacidade de neutralização ácida .....

Por quê:

4- Outros:  Qual ?:

Por quê:

*III - Outros critérios que auxiliam a avaliação e não se enquadram nos critérios citados anteriormente:*

Qual (is) ensaio (s) é (são) importante (s) para auxiliar na avaliação da estabilização por solidificação. Para as alternativas assinaladas justificar a resposta:

Para Assinalar Clique Sobre o Campo.

1- Peso específico .....

Por quê:

2- Umidade .....

Por quê:

3- Densidade Aparente.....

Por quê:

4- Biodegradabilidade .....

Por quê:

5- Tempo de endurecimento da mistura .....

Por quê:

***Responsáveis Pelo Questionário***

**André Luiz Fiquene de Brito, Msc**  
Doutorando UFSC/PPGEA

**Sebastião Roberto Soares, Dr.**  
Professor UFSC/ENS/PPGEA

## ANEXO A

TABELA 51 - Valor absoluto mínimo para o coeficiente de correlação  $r$  de Pearson ser significativo

Nível de significância $\alpha$ num teste bilateral				
n	0,200	0,100	0,050	0,010
5	0,687	0,805	0,878	0,959
6	0,608	0,729	0,811	0,917
7	0,551	0,669	0,754	0,875
8	0,507	0,621	0,707	0,834
<b>9</b>	0,472	0,582	<b>0,666</b>	0,798
10	0,443	0,549	0,632	0,765
11	0,419	0,521	0,602	0,735
12	0,308	0,497	0,576	0,708
13	0,380	0,476	0,553	0,684
14	0,365	0,458	0,532	0,661
15	0,351	0,441	0,514	0,641
16	0,338	0,426	0,497	0,623
17	0,327	0,412	0,482	0,606
18	0,317	0,400	0,468	0,590
19	0,308	0,389	0,456	0,575
20	0,299	0,378	0,444	0,561
21	0,291	0,369	0,433	0,549
22	0,284	0,360	0,423	0,537
23	0,277	0,352	0,413	0,526
24	0,271	0,344	0,404	0,515
25	0,265	0,337	0,396	0,505
26	0,260	0,330	0,388	0,496
27	0,255	0,323	0,381	0,487
28	0,250	0,317	0,374	0,479
29	0,245	0,311	0,367	0,471
30	0,241	0,306	0,361	0,463
35	0,222	0,283	0,334	0,430
40	0,207	0,264	0,312	0,403
45	0,195	0,248	0,294	0,380
50	0,184	0,235	0,279	0,361
60	0,168	0,214	0,254	0,330
70	0,155	0,198	0,235	0,306
80	0,145	0,185	0,220	0,286
90	0,136	0,174	0,207	0,270
100	0,129	0,165	0,197	0,256

FONTE: BARBETTA et al. (2004)

Valor de  $r$  para todas as avaliações da correlação = 0,666

Critério de Avaliação: Se  $r$  calculado for maior (>) do que  $r$  tabelado, há correlação ao nível de 5%