

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

CRISTINA VASCONCELOS AMARAL

**APLICAÇÃO DO PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS
SOLIDIFICADOS AOS LODOS DE GALVANOPLASTIA (METAIS CROMO
E ZINCO), INCORPORADOS EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND**

**Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Ambiental.**

Orientador: Prof. Dr. Armando Borges de Castilho Jr.

**Florianópolis
2001**

**APLICAÇÃO DE PROTOCOLO DE AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS SOLIDIFICADOS
AOS LODOS DE GALVANOPLASTIA (METAIS CROMO E ZINCO)
INCORPORADOS EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND**

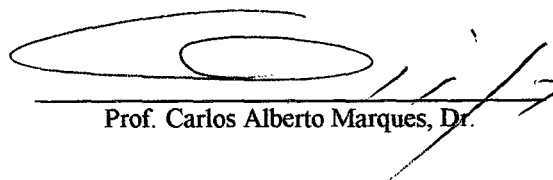
CRISTINA VASCONCELOS AMARAL

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

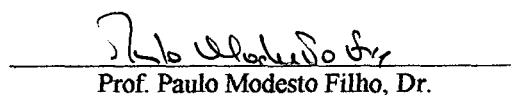
MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental


Aprovado por:




Prof. Carlos Alberto Marques, Dr.



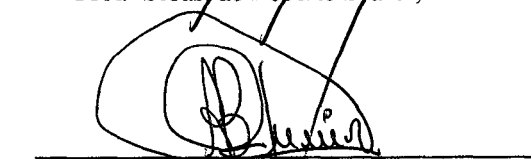
Prof. Paulo Modesto Filho, Dr.



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
(Coordenador)



Prof. Sebastião Roberto Soares, Dr.



Prof. Armando Borges de Castilhos Jr., Dr.
(Orientador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
ABRIL/2001

*Agradeço a meus pais, pelo total apoio,
para que eu pudesse me distanciar de
casa e realizar este trabalho.*

*Especialmente, dedico esta dissertação ao meu
noivo Nelson que sempre esteve a meu lado.
Agradeço-lhe pelo carinhoso incentivo.*

AGRADECIMENTOS

Foram várias as colaborações recebidas nos momentos mais oportunos deste trabalho, sendo impossível enumerar o quanto cada uma contribuiu para o sucesso desta dissertação. Desejo pois expressar sinceros agradecimentos a todos aqueles que têm intenções e principalmente força de vontade para difundir o conhecimento tecnológico e científico, transformando-o em alternativas que possam oferecer melhorias à qualidade de vida e, sobretudo, por se preocuparem com a preservação do meio ambiente.

Agradeço a Deus, por estar sempre ao meu lado, guiando os meus passos e dando-me forças para vencer os obstáculos que a vida nos proporciona.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de cursar o Mestrado nesta instituição.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq - pela bolsa de estudo concedida para que eu pudesse desenvolver a presente dissertação.

Ao professor e orientador Dr. Armando de Castilhos Jr., pela orientação, apoio e amizade firmada no decorrer desta atividade.

Ao professor, Paulo Modesto Filho, pela atenção e principalmente pelo seu esforço para conseguir a bolsa de estudo vinculada ao CNPq.

Aos professores, Sebastião R. Soares e Fernando S.P. Sant'Anna, pelo apoio durante as análises.

Às indústrias, Jahn Cromagem e Zinca Rápido, pela colaboração em ceder os resíduos para a realização dos experimentos.

Aos membros da banca examinadora pelo interesse em analisar, criticar e dar contribuições a fim de concluir esta exposição.

Ao amigo e técnico Américo, pela grande ajuda e atenção durante as análises e, em particular pelo apoio e dedicação dispensados.

Ao Roger D. Spence, que mesmo estando muito distante daqui, e não conhecendo minha pessoa, não mediu esforços para tirar dúvidas e emitir opiniões, de grande valia.

Aos professores do Departamento de Química Dr. Roldão Queiroz e Dr. Eduardo Carasek, pela atenção e ajuda na parte analítica do trabalho.

Às minhas tias Aparecida Prego e Lúcia Honório, pela colaboração nas correções ortográficas desta dissertação.

Aos amigos Áurea, Pio, Kátia, Kelly, Lúcia, a Empresa Votorantim, e a todos aqueles que por ventura possa ter esquecido, que apoiaram ou ajudaram de alguma forma, direta ou indiretamente.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE GRÁFICOS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUÇÃO	1
2 . OBJETIVOS	2
2.1. OBJETIVO GERAL.....	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
3 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS - CLASSIFICAÇÃO	3
3.2. SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO – DEFINIÇÕES E PROCESSOS	4
3.2.1. Definições	4
3.2.2. Processos.....	8
3.3. TÉCNICAS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS	12
3.3.1. Tratamento	12
3.3.2. Disposição Final.....	15
3.4. DISPOSIÇÃO FINAL DE RESÍDUOS ENCAPSULADOS	17
3.5. AGENTES AGLOMERANTES: CIMENTO PORTLAND E CAL.....	18
3.5.1. Cimento Portland.....	18
3.5.2. Cal.....	22
3.6. GALVANOPLASTIA: DEFINIÇÃO, METAIS CROMO E ZINCO.....	23
3.6.1. Definição.....	23
3.6.2. Cromo (Cr).....	25
3.6.3. Zinco (Zn).....	27
3.7. CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS DOS PROCESSOS DE S/E	28
3.8. INDÚSTRIAS GERADORAS DOS RESÍDUOS ESTUDADOS	29

3.8.1 .Resíduo 1 - Indústria Jahn Cromagem.....	29
3.8.2. Resíduo 2 - Indústria Zinca Rápido.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. INTRODUÇÃO.....	34
4.2. METODOLOGIA ADOTADA.....	35
4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS	36
4.3.1. Caracterização dos Resíduos.....	36
4.3.2. pH.....	36
4.3.3. Umidade Natural	37
4.3.4. Sólidos Totais, Fixos e Voláteis.....	38
4.3.5. Densidade Real.....	39
4.3.6. Análise dos Elementos que Solubilizaram na Água de Cura.....	40
4.3.7. Cromatografia Líquida por Troca Iônica.....	41
4.3.8. Espectrofotometria de Absorção Atômica	42
4.4. PROTOCOLO EXPERIMENTAL.....	43
4.4.1. Amostragem.....	43
4.4.2. Granulometria.....	46
4.4.3. Preparação da Argamassa	47
4.4.3.1. Resíduo 1 (Jahn Cromagem).....	47
4.4.3.2. Resíduo 2 (Zinca Rápido).....	50
4.4.4. Moldagem dos Corpos de Prova	51
4.4.5. Cura dos Corpos de Prova	53
4.4.6. Protocolo de Lixiviação de Resíduos Sólidos Solidificados.....	54
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	64
5.1. INTRODUÇÃO.....	64
5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA DO LODO GALVÂNICO (JAHN CROMAGEM)...	65
5.2.1 Protocolo de Avaliação de Resíduos Sólidos Solidificados	66
5.2.2. Variação do pH x Tempo na Água de Cura.....	71
5.2.3. Análise dos Elementos Cr e Zn da Água de Cura.....	72
5.2.4. Análise de NH_4^+ na Água de Cura e nos CPs Lixiviados.....	73

5.2.5. Concentração dos Elementos Químicos no Lixiviado.....	74
5.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA DO LODO GALVÂNICO (ZINCA RÁPIDO).....	76
5.3.1. Protocolo de Avaliação de Resíduos Sólidos Solidificados	77
5.3.2. Variação do pH x Tempo na Água de Cura.....	83
5.3.3. Análise dos Metais da Água de Cura	84
5.3.4. Concentração dos Elementos Químicos após Lixiviação	85
5.3.5. Cálculo da Eficiência da Técnica de Solidificação/Estabilização.....	86
6. CONCLUSÕES	87
7. RECOMENDAÇÕES	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA	35
FIGURA 2 – ANÁLISE DOS ÍONS NO APARELHO DIONEX	42
FIGURA 3 – SEPARADOR DE LÍQUIDO - RESÍDUO 1	44
FIGURA 4 – DECANTAÇÃO E SECAGEM DO LODO - RESÍDUO 1	45
FIGURA 5 - RESÍDUO DE CROMO NO TANQUE DE SECAGEM – RESÍDUO 2	45
FIGURA 6 – RESÍDUO DE ZINCO NO TANQUE DE SECAGEM – RESÍDUO 2	46
FIGURA 7 – PREPARO DA ARGAMASSA CIMENTO/CAL/RESÍDUO/ÁGUA	49
FIGURA 8 – CORPO DE PROVA MOLDADO APÓS SECAGEM DO RESÍDUO 1	49
FIGURA 9 – PREPARO DA ARGAMASSA CIMENTO/CAL/RESÍDUO/ÁGUA	51
FIGURA 10 – CORPOS DE PROVA MOLDADOS APÓS SECAGEM RESÍDUO 2	52
FIGURA 11 – CURA DOS CORPOS DE PROVA	54
FIGURA 12 – ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	62
FIGURA 13 – ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	63
FIGURA 14 – CORPO DE PROVA SEM ADIÇÃO DE CAL DO RESÍDUO 1	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – RELAÇÃO DE COMPOSTOS AGRESSIVOS AO CIMENTO	22
TABELA 2 - CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS PARA OS PROCESSOS DE S/E	29
TABELA 3 – PRODUTOS QUÍMICOS USADOS NO PROCESSO	31
TABELA 4 – CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO E DA CAL	44
TABELA 5 – RELAÇÃO DOS ELEMENTOS DOSADOS PARA O RESÍDUO 1	48
TABELA 6 – RELAÇÃO DOS ELEMENTOS DOSADOS PARA O RESÍDUO 2	50
TABELA 7 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO GALVÂNICO	66
TABELA 8 – RESULTADO DO TESTE DO PROTOCOLO PARA O RESÍDUO 1	67
TABELA 9 - RESULTADO DE ZINCO E CROMO TOTAL NA ÁGUA DE CURA – RESÍDUO 1	72
TABELA 10 – NH ₄ ⁺ LIBERADA NA ÁGUA DE CURA E APÓS LIXIVIAÇÃO – RESÍDUO 1	73
TABELA 11 - RESULTADO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO LIXIVIADO – RESÍDUO 1	75
TABELA 12 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO GALVÂNICO	76
TABELA 13 – RESULTADO DO TESTE DO PROTOCOLO DO RESÍDUO 2	78
TABELA 14 - RESULTADO DE ZINCO E CROMO NA ÁGUA DE CURA – RESÍDUO 2	84
TABELA 15 - RESULTADO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO LIXIVIADO – RESÍDUO 2	85
TABELA 16 – EFICIÊNCIA DA TÉCNICA S/E DO RESÍDUO 2	86

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – FRAÇÃO DE FRAGMENTOS SUPERIOR A 10 mm – RESÍDUO 1.....	68
GRÁFICO 2 – CAPACIDADE DE ABSORÇÃO EM ÁGUA – RESÍDUO 1.....	69
GRÁFICO 3 – FRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO – RESÍDUO 1.....	69
GRÁFICO 4 - FRAÇÃO DE MATERIAL SOLÚVEL – RESÍDUO 1.....	70
GRÁFICO 5 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO INICIAL E FINAL - RESÍDUO 1.....	71
GRÁFICO 6 - GRÁFICO DO pH X TEMPO DA ÁGUA DE CURA - RESÍDUO 1.....	71
GRÁFICO 7 – FRAÇÃO DE FRAGMENTOS SUPERIOR A 10 mm – RESÍDUO 2.....	79
GRÁFICO 8 – CAPACIDADE DE ABSORÇÃO EM ÁGUA – RESÍDUO 2.....	80
GRÁFICO 9 – FRAÇÃO DE FRAGMENTOS INSOLÚVEIS – RESÍDUO 2.....	81
GRÁFICO 10 – FRAÇÃO DE FRAGMENTOS SOLÚVEIS – RESÍDUO 2.....	81
GRÁFICO 11 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO INICIAL E FINAL – RESÍDUO 2.....	82
GRÁFICO 12 - GRÁFICO DO PH X TEMPO DA ÁGUA DE CURA – RESÍDUO 2.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	- American Society for Testing Materials
Ci/C/R/A	- Cimento/Cal/Resíduo/Água
Cr	- Cromo
CI	- Carbono Inorgânico
CPs	- Corpos de prova
CT	- Carbono Total
C ₃ S	- Silicato Tricálcico
C ₂ S	- Silicato Dicálcico
C ₃ A	- Aluminato Tricálcico
C ₄ AF	- Ferro-Aluminato Tetracálcico
ETE's	- Estação de Tratamento de Efluentes
EPA	- Environmental Protection Agency
EUA	- Estados Unidos da América
NF	- Norma Francesa
pH	- Potencial Hidrogeniônico
RC	- Resistência à Compressão
S/E	- Solidificação/Estabilização
SITE	- Superfund Innovative Technology Evaluation
VOCs	- Compostos Orgânicos Voláteis
Zn	- Zinco

RESUMO

O tratamento de resíduos sólidos perigosos utilizando a técnica de solidificação/estabilização, vem sendo cada vez mais empregada, por ser uma tecnologia inovadora e que tem apresentado resultados satisfatórios. Neste trabalho, aplicou-se um protocolo de avaliação de resíduos gerados por processos de solidificação, através da incorporação de resíduos de indústrias de galvanoplastia, em matrizes de cimento Portland. Os resíduos testados originaram-se de duas indústrias localizadas na região da Grande Florianópolis - Jahn Cromagem (resíduo 1) - e - Zinca Rápido - (resíduo 2). Optou-se por estudar estes resíduos devido à alta concentração dos metais zinco e cromo, o que lhes confere características de periculosidade. Da mesma forma, utilizou-se a técnica de solidificação baseada em cimento por ser economicamente viável e adequada tecnicamente para tratamento de resíduos contendo metais pesados. O protocolo francês de análise de resíduos gerados por processos de solidificação foi utilizado devido à especificidade da metodologia de avaliação. Os procedimentos experimentais constaram de amostragem e caracterização dos resíduos, preparação e moldagem dos corpos de prova, ensaios analíticos e experimentais. As relações cimento/cal/resíduos testadas foram as seguintes: 40/20/40, 30/20/50 e 30/10/60. A aplicação do protocolo apresentou resultados satisfatórios para os ensaios realizados, visto que praticamente todos os parâmetros analisados se encontravam nos limites definidos pelo protocolo. Os ensaios para os CPs moldados com resíduo 1, nas proporções 40/20/40 obtiveram resistência de 1,5 MPa, alcançando os valores mínimos de resistência para tijolo maciço que variam de 1,5 a 4,0 MPa conforme NBR 7170. Resultados ainda melhores foram alcançados nas análises dos CPs moldados com resíduo 2, nas proporções 40/20/40, visto que obtiveram uma resistência de 13 MPa. Finalmente, os cálculos de eficiência do uso da técnica de solidificação com cimento, no que se refere aos ensaios de lixiviação, mostrou que a eficiência é superior a 99 % em todos os casos de estudo.

Palavras-chave: metais pesados; cimento Portland; protocolo Francês; solidificação/estabilização.

ABSTRACT

The treatment of hazardous solid wastes, using the technique of solidification/stabilisation, has been more and more used, giving that it is an innovative technology that has presented satisfactory results. In this work, it was applied an evaluation of residues protocol, generated by processes of solidification through incorporation of wastes of plating industry in matrix of Portland cement. The wastes tested were generated from two industries situated in the Great Florianopolis region - Jahn Cromagem (waste 1) and - Zinca Rápido (waste 2). The study of these wastes were opted due to high concentration of zinc metals and chrome, what confer on them characteristics of hazard. In the same way, it was used the technique of solidification based on cement, for the fact that it is economically viable and technically adequate for the treatment of wastes containing heavy metals. The analyse of wastes french protocol generated by processes of solidification was used, due to the evaluation's methodology specificity. The experimental procedures consisted of wastes sampling and characterisation, proof bodies' preparation and moulding, analytic and experimental tests. The cement/lime/wastes relations were as follows: 40/20/40, 30/20/50 and 30/10/60. The application of protocol presented satisfactory results for the tests carried out, seeing that practically all analysed parameters were found in the limits defined by the protocol. The tests for the CPs moulded with waste 1, in the proportions 40/20/40, obtained resistance of 1,5 MPa, reaching the minimum values of resistance for solid bricks, which vary from 1,5 to 4,0 MPa, according to NBR 7170. Better results were still obtained in the analyses of CPs moulded with waste 2, in the proportions 40/20/40, seeing that they obtained a resistance of 13 MPa. Finally, the calculation of the use of solidification with cement technique's efficiency, concerning the leaching's test, showed that the efficiency is superior to 99% in all case study.

Word-key: heavy metals; Portland cement; French protocol; solidification/stabilization.

INTRODUÇÃO

Produzir riquezas, desenvolver a economia e promover a igualdade social é o grande desafio dos países em desenvolvimento, atualmente. Mas como fazer isso sem agredir o meio ambiente? Essa pergunta vem sendo feita desde que ecologia é palavra de ordem no mundo todo. Todo processo industrial gera resíduos, muitas vezes tóxicos e perigosos, não sendo possível simplesmente descartar esses materiais na natureza, na expectativa que a terra ou água os absorvam sem danos. A reação da sociedade contra as agressões ambientais fica mais forte a cada dia. Para uma empresa, hoje e futuramente, preservar o meio ambiente não é só uma obrigação moral, e sim, um dever de cada gerador de resíduos dar um destino correto aos contaminantes do seu processo de fabricação.

Nesta perspectiva, cresce a preocupação com o destino correto dos resíduos gerados nas indústrias. Esta preocupação ocorre em função do alto índice de contaminação presente nestes resíduos, nas formas gasosas, líquidas, sólidas e semi-sólidas (lodo).

Sendo assim, como uma alternativa de tratamento para resíduos Classe I, no presente trabalho, utilizou-se a técnica de solidificação/estabilização de metais pesados em matrizes de cimento Portland. Tais matrizes foram submetidas ao protocolo francês para resíduos sólidos solidificado, e deste modo, foram classificados como aptos ou não a serem submetidos ao ensaio de lixiviação dos corpos de prova nas formas maciças.

O protocolo francês foi escolhido para este trabalho uma vez que não existe protocolo brasileiro para esta técnica de S/E de resíduos.

Tem-se como principal meta, o controle dos contaminantes (cromo e zinco) para o meio circundante, objetivando posterior disposição final em aterros sanitários ou industriais.

2 . OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem o objetivo aplicar o protocolo francês de avaliação de matrizes originárias de procedimentos de solidificação/estabilização (S/E) dos elementos Cr (cromo) e Zn (zinco), resultantes dos processos de tratamento de efluentes de galvanoplastia. O processo de solidificação é realizado, através da incorporação dos resíduos em matrizes de cimento como aglomerante, para retenção dos metais, com o intuito de diminuir o impacto ambiental quando da disposição final destes materiais.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Aplicação do protocolo francês para resíduos sólidos solidificados;
- ✓ Ensaio de lixiviação dos CPs para posterior análise dos elementos químicos em:
 - Espectrofotometria absorção atômica de chama (metais pesados);
 - Cromatografia líquida por troca iônica (íons).

3 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS - CLASSIFICAÇÃO

De acordo com a NBR 10.004/87 Resíduos Sólidos – Classificação, resíduos sólidos são todos aqueles resíduos, quer no estado sólido ou semi-sólido, que resultem tanto de atividades domésticas como comerciais, de serviços de varrição, agrícola, hospitalar e industrial. Os resíduos industriais são definidos como aqueles resultantes das atividades industriais, bem como determinados líquidos oriundos do mesmo processamento, não passíveis de tratamento pelos métodos convencionais, e que, por suas características, não podem ser lançados na rede de esgoto ou em corpos d'água. De acordo com a Norma, estes materiais são classificados em resíduos classe I – perigosos; resíduos classe II – não-inertes e, resíduos classe III - inertes.

Segundo a norma, "quando as características de um resíduo não puderem ser determinadas nos termos desta norma, por motivos técnicos ou econômicos, a classificação deste resíduo caberá aos órgãos estaduais ou federais de controle da poluição e preservação ambiental".

Resíduos Classe I – Perigosos : "São aqueles que apresentam periculosidade (que em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e/ou riscos ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada), ou apresentarem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade".

Resíduos Classe II - Não Inertes : "São aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe III - Inertes, nos termos desta norma. Os resíduos classe II - podem ter propriedades, tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água".

Resíduos Classe III – Inertes : “Quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa, segundo NBR 10.007, e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme teste de solubilização, segundo NBR 10.006 - Solubilização de resíduos, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor. Como exemplo destes materiais, pode-se citar rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente”.

3.2. SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO – DEFINIÇÕES E PROCESSOS

3.2.1. Definições

O termo encapsulamento de resíduos tem sido utilizado no Brasil, e também em outros países, para definir uma tecnologia de tratamento de resíduos que utiliza processos de solidificação/estabilização de contaminantes. Sua função é melhorar as características físicas e de manuseio dos resíduos, diminuir a área superficial, através da qual os poluentes possam migrar ou lixiviar, limitar a solubilidade ou ainda destoxificar seus constituintes perigosos.

Normalmente, o termo é utilizado para designar a tecnologia que emprega aditivos para tratar resíduos perigosos e transformá-los em não-perigosos ou aceitáveis para as normas de disposição vigentes.

De modo geral, o emprego destas técnicas apresenta os seguintes objetivos, como apresentado nos objetivos específicos :

- a) Melhorar as características físicas e de manuseio de um resíduo;
- b) Diminuir a superfície de exposição, limitando a transferência de contaminantes;
- c) Limitar a solubilidade ou destoxificar os constituintes tóxicos do resíduo;
- d) Minimizar a taxa de migração de contaminantes para o meio ambiente;
- e) Reduzir o nível de toxicidade.

No Brasil, a pesquisa em tecnologia de solidificação de resíduos é bastante recente, e está basicamente direcionada ao tratamento de resíduos industriais classificados, segundo a ABNT, como Classe I, contaminados principalmente por metais pesados (ex.: lodos galvânicos). Esta técnica de solidificar os resíduos perigosos é considerada promissora, a qual vem sendo muito utilizada, principalmente nos Estados Unidos (resíduos industriais), no Japão (sedimentos contendo substâncias tóxicas) e Europa, entre outros.

Segundo PALMA (1998), estes pré-tratamentos (S/E) são processos físico-químicos que eliminam ou diminuem as características perigosas do resíduo. Nesse processo, agentes de estabilização reagem com componentes do resíduo, formando novos compostos menos tóxicos e menos solúveis, com características físico-químicas estáveis. Um lodo com alta concentração de metal pesado, através deste tratamento por microencapsulamento transforma-se em um sólido monolítico, com alta integridade estrutural, limitando assim a migração dos contaminantes.

Essa matriz estabilizada, ao ser lixiviada não possibilita a solubilização dos metais pesados, ou ainda, solubiliza menos, reduzindo o potencial de contaminação. A confiança na integridade do resíduo final, das propriedades do local para a

disposição dos mesmos, a pressão de novos regulamentos, tem sido a causa para um constante debate a nível mundial sobre a tendência da técnica da S/E.

A partir da década de noventa, as tecnologias de solidificação foram sendo constantemente aperfeiçoadas, principalmente através de pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novos produtos, com características favoráveis à minimização de poluentes do resíduo antes de sua disposição. A tecnologia de solidificação até recentemente era considerada imprópria para resíduos orgânicos, mas os processos e produtos desenvolvidos e atualmente disponíveis já consideram possível o tratamento de uma ampla variedade de compostos orgânicos, com uma extensa gama de propriedades e esta generalização serve para tratamento de muitos contaminantes orgânicos que geralmente ocorrem em resíduos comuns, NEDER (2000).

De acordo com PARAPAR et al. (1998), o processo de solidificação/estabilização é uma das tecnologias mais comuns para tratamento de resíduos industriais; esta técnica tem sido aplicada para minimizar os riscos de disposição de resíduos perigosos em aterros. Esta tecnologia é comumente usada para mudar a potencialidade dos resíduos perigosos líquidos ou sólidos em resíduos sólidos menos perigosos ou não-perigosos antes de serem dispostos no aterro, IBÁÑEZ et al. (1998).

A solidificação/estabilização é uma tecnologia amplamente utilizada tanto no tratamento de resíduos sólidos industriais (ex.: indústrias galvânicas) como urbanos (ex.: cinzas de incineradores municipais) e a sua utilização visa reduzir custos na disposição final (econômicos e ambientais), atender limites estipulados pela legislação e implementar ações ambientais. Entretanto, há uma enorme complexidade tanto na química como nos mecanismos de fixação dos diferentes

componentes dos resíduos, comprometendo a qualidade da forma residual final, LANGE; SCHWABE (1999).

O principal objetivo da técnica de solidificação/estabilização é produzir materiais com propriedades físicas e químicas elevadas, os quais deverão ser resistentes aos agentes de degradação - LANGE; SCHWABE; HILLS (1998). O encapsulamento é um processo também conhecido como fixação ou solidificação. O mecanismo básico é imobilizar os rejeitos, através da adição de produtos químicos e aglomerantes. Dessa forma, diminui-se a solubilidade dos constituintes tóxicos bem como a área superficial exposta, através da qual tais componentes poderiam ser transferidos para o meio circundante. O encapsulamento é particularmente eficiente para resíduos, contendo altos teores de metais tóxicos

Entretanto, os processos atualmente desenvolvidos e utilizados tratam rejeitos orgânicos, radioativos, alcalinos e muitos outros. O termo solidificação refere-se a técnica que transforma o resíduo líquido, pastoso ou sólido em um monolito de alta integridade estrutural. A solidificação não envolve necessariamente uma interação química entre o resíduo e os agentes solidificantes. Estabilização refere-se ao processo de conversão do resíduo para uma forma quimicamente mais estável. Esta conversão pode acontecer durante a solidificação e, quase sempre, envolve reações físico-químicas para transformar o contaminante em uma forma menos móvel e tóxica, LANGE; SCHWABE; HILLS (1998).

Nos Estados Unidos, o Programa SITE - SUPERFUND INNOVATIVE TECHNOLOGY EVALUATION foi criado, pelo governo americano, em 1986, para superar esses impedimentos e responder à demanda crescente pela validação de tecnologias de tratamento de resíduos perigosos. A EPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA) publicou em 1988 - apenas dois anos após a criação do SITE,

um guia com as Diretrizes para a Disposição de Resíduos Encapsulados - Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste. Nele, encontram-se as recomendações para utilização dessa tecnologia e os critérios adotados pela EPA para sua aprovação.

Segundo a política do Programa SITE, a imobilização é geralmente apropriada como um tratamento alternativo, somente para material contendo substâncias inorgânicas, semi-voláteis e/ou orgânicas não-voláteis. Baseado na presente informação, a EPA não acredita que a imobilização é uma alternativa de tratamento apropriado para compostos orgânicos voláteis – COVs, FREEMAN; HARRIS (1995). Esse processo de imobilização de substâncias inorgânicas é considerado a melhor tecnologia pela. Igualmente, o processo de solidificação e estabilização é uma alternativa de tratamento recomendado pela Ação de Recuperação e Conservação dos Recursos Naturais (RCRA) para muitos resíduos.

3.2.2. Processos

Nos EUA, a técnica de S/E é considerada ideal para o tratamento de certas formas inorgânicas de contaminação. Técnicas de solidificação/estabilização também foram usadas na Europa para o tratamento de resíduos perigosos. Porém, há dúvidas sobre o desempenho desta técnica a longo prazo. A quantidade de água exigida no preparo da argamassa varia com o sistema, e pode ser muito importante. Por exemplo, sistemas baseado em cimento, a relação de água/cimento é um fator importante no desenvolvimento inicial e a longo prazo nas propriedades do sistema. A água é um componente de reação do sistema, por isso deve ser um fator bem trabalhado durante o preparo da argamassa, ou seja, deve-se estudar a melhor proporção de água a ser adicionada para obter a melhor relação cimento/resíduo/água. Acredita-se que quanto menos água for adicionada, melhores serão os resultados de solidificação e resistência dos corpos de prova, SMITH (1998).

Os processos de solidificação/estabilização podem ser classificados, de acordo com o tipo de agente solidificante utilizado, em 7 grupos principais, segundo LANGE; SCHWABE; HILLS (1998).

- 1) Solidificação/estabilização baseada em matrizes de cimento (CPs, CPs + materiais pozolânicos, etc.);
- 2) Solidificação/estabilização baseada em matrizes de cal (cal, cal + materiais pozolânicos, etc.);
- 3) Materiais absorventes (argilas, serragem, etc.);
- 4) Materiais termoplásticos (asfalto, polímeros termoplásticos, etc.);
- 5) Polímeros estabilizados termicamente;
- 6) Vitrificação;
- 7) Materiais cerâmicos.

A técnica de solidificação/estabilização mais utilizada é a baseada em matrizes de cimento. De acordo com ROCCA; IACOVANE; BARROTTI (1993), podem-se verificar as vantagens e desvantagens da técnica de solidificação/estabilização baseada em cimento.

Principais Vantagens:

- o preço dos aditivos são mais baratos se comparados com outras tecnologias, como por exemplo a incineração de resíduos;
- as técnicas de mistura e manuseio do cimento são bem desenvolvidas e conhecidas;
- a secagem e a desidratação do resíduo não são necessárias, visto que o cimento precisa de água para sua hidratação e posterior endurecimento. Assim sendo, a

quantidade de cimento a ser adicionada pode ser dosada em função do teor de água do resíduo;

- o processamento com equipamentos são facilmente disponíveis;
- o sistema é tolerante à maioria das variações químicas. O cimento, dada a sua alcalinidade, pode neutralizar ácidos e não é afetado por oxidantes fortes, tais como nitratos ou cloretos;
- a resistência e permeabilidade do produto pode ser variada para controlar a quantidade de cimento adicionado;
- a elevação do pH devido o uso do cimento, transforma os cátions em carbonatos e hidróxidos insolúveis.

Principais Desvantagens:

- a necessidade de quantidades relativamente grandes de cimento, por isso, a importância de serem utilizados em conjunto com o cimento outros aditivos para diminuir sua quantidade;
- o peso e o volume do produto final são, normalmente, o dobro de outros processos de fixação;
- a necessidade de efetuar um pré-tratamento ou utilizar cimentos especiais de custo mais elevado ou aditivos, caso os resíduos contenham impurezas que afetem a pega e a cura da mistura, tais como boratos e sulfatos;
- a formação de amônia, a partir do íon amônio, devido à alcalinidade do cimento;
- a natureza do resíduo pode conter impurezas, podendo afetar no endurecimento do cimento.

Muitos resíduos contaminados podem ser misturados diretamente ao cimento, permitindo a incorporação dos contaminantes na matriz solidificada. Este processo é particularmente eficiente para resíduos com altos teores de metais tóxicos, porque o

pH da matriz de cimento favorece a formação de cátions em hidróxidos e carbonatos insolúveis, e muitos íons metálicos podem ser incorporados à estrutura cristalina da matriz de cimento, CHAMIE (1994). A presença de compostos inorgânicos e impurezas orgânicas, no resíduo ou na água utilizada na confecção da matriz, podem interferir negativamente nas reações de cura e nas características mecânicas da matriz de cimento.

Em muitos casos, os lodos necessitarão de condicionamento prévio com adição de produtos químicos para que possam ser submetidos aos processos de secagem e desidratação. É importante verificar a eficiência e os custos associados aos sistemas de tratamento disponíveis comercialmente e que são aplicáveis aos rejeitos em questão. Os rejeitos classificados como perigosos e gerados em grandes quantidades são os que comumente justificam esse tipo de tratamento. O primeiro passo para a seleção do processo mais adequado de tratamento é conhecer profundamente os rejeitos a serem processados. Deve-se efetuar um inventário complexo de todo os seus constituintes em cada fonte de geração, isto é, para cada tipo de rejeito deve ser identificado o processo ou operação que gerou, como esse foi transportado, estocado e tratado, qual a quantidade produzida e como se dá esta produção. Tais dados serão também necessários para um plano de disposição final.

Um processo de fixação ideal torna os constituintes nocivos quimicamente não reativos ou estáveis, de forma a obter uma disposição final segura. Para ser completamente eficaz, o processo de tratamento deve gerar um produto final com boa estabilidade dimensional, resistência às intempéries, ao ataque de agentes biológicos e elevada capacidade de suporte, OLIVEIRA (1992).

Os produtos utilizados nos processos de estabilização/solidificação não possuem uma abrangência universal e são comuns algumas modificações específicas

nos aditivos utilizados para um resíduo específico. Por esta razão, são necessários testes piloto para estabelecer o melhor reagente para cada tipo de resíduo, visando a característica do produto final. De preferência, os testes feitos rotineiramente para a caracterização e teste de resíduos deverão seguir a série NBR 10.004, 10.005, 10.006).

Entretanto, existem diferentes testes que poderão ser aplicados ao resíduo tratado para a determinação do potencial de migração de contaminantes. Os sólidos da solidificação/estabilização são submetidos a diferentes testes físico-químicos para avaliar os resultados obtidos e verificar a eficiência do processo. Os testes físicos normalmente são: resistência à compressão, densidade real, umidade, permeabilidade, e durabilidade, BARTH In: PARAPAR et al. (1998).

O ensaio de lixiviação é o teste mais comum analisado neste processo de solidificação/estabilização. Há vários mecanismos que controlam a lixiviação e o conhecimento destes permite fazer uma avaliação dos contaminantes ao longo do tempo, em certas condições e quais serão suas conseqüências. Baseando-se nestas condições, a lixiviabilidade de produtos estabilizados com cimento é fortemente influenciada pela alcalinidade da matriz, e a maioria dos íons tem lixiviação mínima na faixa de pH 7 a 10, SLOOT (1991).

3.3. TÉCNICAS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS

3.3.1. Tratamento

É possível afirmar que uma enorme variedade de processos industriais, juntamente com uma grande diversidade de produtos fabricados, conduz a uma problemática complexa em relação aos efluentes industriais. Os aspectos problemáticos não se restringem à poluição das águas e do ar, mas igualmente à

geração de resíduos sólidos, semi-sólidos, muitos com alto teor de umidade, aos quais se tem dado o nome genérico e apropriado de resíduos perigosos, JORDÃO (1995).

Historicamente a preocupação, por parte das empresas e dos organismos governamentais responsáveis pelo controle ambiental, foi a de criar mecanismos que possibilitassem uma destinação adequada aos resíduos e rejeitos produzidos. Dessa forma, diretrizes técnicas e regulamentações legislativas, quanto ao tratamento, disposição e estocagem foram exaustivamente definidos e explorados.

Com relação ao parágrafo anterior, acredita-se que possa considerar que a produção de rejeitos industriais é um fato que pode ser evitado pelas indústrias através da prevenção e remediação em seus processos. Esta questão deve ser debatida em academias tanto do ponto de vista custo benefício como custos humanos e ambientais.

Claramente, pode-se observar que em âmbito mundial, o meio ambiente e a postura ecológica tem se tornado cada vez mais presente, refletindo-se não só nas manifestações espontâneas das populações, bem como na representação parlamentar. Como consequência, legislações específicas vêm sendo criadas e aperfeiçoadas, aumentando as exigências e restrições ao tratamento dos rejeitos, QASSIM (2000).

Segundo FISCHER (1999) a atualidade tecnológica oferece inúmeras soluções para o tratamento de resíduos industriais gerados nos processos de transformação das matérias primas em produtos acabados para o consumo. Algumas dessas tecnologias alternativas disponíveis no Brasil são:

- Desumidificação

Existem vários equipamentos atualmente disponíveis para a desumidificação de lodos, os quais podem retirar água em até 100% de diversas soluções orgânicas e

inorgânicas. É o caso da desumidificação de lodos galvânicos úmidos (LGU) gerados nas estações de tratamento de efluentes (ETE's) de sistemas de eletrodeposição de metais. Nos processos convencionais chega-se até 30% de sólidos contidos nestes lodos ativos. Principais vantagens da técnica:

- Quanto menor for a quantidade de água nos lodos galvânicos gerados nas ETE's, mais estáveis estes ficarão e mais fácil será o tratamento deles;
- Com a redução do índice de água, os custos de transporte e deposição diminuem significativamente;
- Os aterros sanitários ou industriais necessitarão de menores investimentos em proteção ambiental além de exigirem áreas menores para o tratamento.

- Inertização

É um processo químico exotérmico que transforma resíduos das classes toxicológicas I e II em um produto inerte. Isto quer dizer que o resíduo continua contendo metais pesados, e outros, em estado insolúvel e não lixiviável. Pode-se caracterizar o produto resultante na classe II ou III, para o qual os custos de deposição são significativamente mais reduzidos.

Os resíduos inertizados podem ser encapsulados em lajotas, pisos e módulos de concreto, concretagem de pisos, base para as estradas asfaltadas, desde que respeitados os percentuais confirmados nas pesquisas de laboratório e autorizados pelas agências ambientais estaduais.

- Encapsulamento

Os lodos galvânicos úmidos - LGUs podem ser encapsulados em argilas cerâmicas dentro de percentuais previamente estabelecidos por projetos de pesquisa com as argilas locais. Esse encapsulamento confere aos metais pesados, entre outros compostos, as características da insolubilidade e de não lixiviação. O processo de

queima (oxidação) em temperaturas acima de 1.000°C os torna estáveis e inativos. A seleção do processo mais adequado de tratamento de lodo requer um conhecimento detalhado dos constituintes e das características do rejeito a ser tratado, da quantidade a ser manuseada, da localização e das características ambientais da área onde ele será disposto, OLIVEIRA (1992).

3.3.2. Disposição Final

Nos últimos anos vem aumentando a preocupação por parte das indústrias com relação à disposição final dos rejeitos gerados no processo de fabricação de seus produtos. Na maioria das vezes, esses resíduos são oriundos do processo industrial de tratamento de efluentes, como o lodo, que são dispostos de forma inadequada no terreno afetando o meio ambiente. Um dos métodos mais utilizados para destinação de lodo é o aterro industrial. Mas este processo tem suas limitações, tal como o teor de umidade do rejeito, que deve ser baixo, evitando, assim, a liberação da fase líquida, através da percolação. O correto, seria que todo lodo industrial fosse desidratado e secado antes de ser disposto no terreno, evitando a percolação e contaminação das águas subterrâneas.

Segundo a NBR 8.418 – Apresentação de Projetos de Aterros de Resíduos Industriais Perigosos – “aterro de resíduos industriais perigosos é a técnica de disposição de resíduos industriais perigosos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos industriais perigosos a menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores se for necessário”. Esta estrutura possui vantagens e desvantagens. Entre as vantagens, podem ser citadas as seguintes:

- disposição dos resíduos de forma adequada;

- capacidade de absorção diária de grande quantidade de resíduos;
- condições especiais para decomposição da matéria orgânica presente no resíduo.

Como desvantagens, tem-se:

- possibilidade de poluição do solo, das águas superficiais e subterrâneas pela ação dos líquidos percolados;
- formação de gases tóxicos nocivos;
- maus odores.

Baseando-se nestes conceitos é que estão sendo estabelecidas condições para admissão do resíduo no solo. Os conceitos de aterros industriais e aterros sanitários sofreram, nos últimos anos, significativas mudanças. As técnicas modernas de pré-tratamento e tratamento de resíduos influenciaram de tal maneira a concepção de novos projetos, que em alguns casos, a implantação de alguns aterros industriais, simplesmente, foi cancelada.

Para avaliar a composição química do resíduo, a análise mais utilizada é o teste de lixiviação, o qual avalia quais as espécies químicas e em que quantidades são liberadas com a água. Este teste é capaz de revelar se o resíduo atende às condições de admissão no aterro sanitário ou se é necessário um pré-tratamento antes da disposição no mesmo.

O crescente descarte de resíduos tóxicos em sistemas de águas potáveis e de irrigação; a disposição de resíduos sólidos urbanos e industriais em lixões, causando doenças aos manuseadores dos mesmos; as poluições de lençóis freáticos, etc., são fatores que demonstram algumas das necessidades para que a execução de uma urgente reforma ambiental seja efetivada, LANGE; SCHWABE; HILLS (1998). Os novos tempos, as novas tecnologias e principalmente a economicidade da produção,

são as condições peculiares que oferecem importante fator da competitividade industrial.

3.4. DISPOSIÇÃO FINAL DE RESÍDUOS ENCAPSULADOS

Para a disposição de resíduos encapsulados em aterros sanitários, devem-se tomar algumas medidas de prevenção de contaminação, mesmo estando estes fixados nas matrizes de cimento. O desprendimento de metais da matriz pode ocorrer, principalmente, a longo tempo, sendo assim, existe a necessidade de preparar o aterro para sua disposição.

O local de destinação mais correto para rejeitos encapsulados são aterros com fundo impermeabilizado. Embora as exigências para essa disposição possam ser menos rigorosas do que aquela imposta a aterros de resíduos perigosos, os mesmos cuidados básicos (como tipo de solo, localização, potencial de contaminação de aquíferos e densidade populacional da área) precisam ser tomados na escolha do local e na escolha do tipo de aterro.

O aterro escolhido para essa disposição de resíduos deve ser rigidamente monitorado, através de poços, para verificar se houve contaminação das águas subterrâneas, HANNA (1990). O monitoramento dos aterros é feito através de poços à jusante e à montante do mesmo (um à jusante e três à montante), no sentido de escoamento preferencial do lençol freático, podendo desta forma comparar os resultados dos poços, os quais, se houver contaminação, serão apresentados nos poços à montante, ou seja, após o aterro.

3.5. AGENTES AGLOMERANTES: CIMENTO PORTLAND E CAL

3.5.1. Cimento Portland

Cimento Portland é um tipo de cimento hidráulico que, com a adição de água, produz uma pasta endurecida. Esta pasta age como uma "cola" forte para ligar todos os agregados e outras substâncias para formar o concreto e estabilizar os resíduos, ADASKA; TRESOUTHICK; WEST (1991).

De acordo com o comitê do ACI–American Concrete Institute (1991) “a durabilidade do concreto de cimento Portland é definida como a capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração, isto é, o concreto durável conservará a sua forma original, qualidade e capacidade de utilização quando exposto ao seu meio ambiente”, MARAGNO; POVINELLI (2000).

A maioria dos resíduos, na forma de lodo, pode ser misturada diretamente com o cimento e os sólidos suspensos serão incorporados na matriz rígida do concreto endurecido. Este processo é particularmente eficiente para resíduos com elevados teores de metais tóxicos, uma vez que no pH da mistura, diversos cátions de múltiplas valências são convertidos em hidróxidos e carbonatos insolúveis.

Os íons metálicos também podem ser incorporados na estrutura cristalina que os minerais do cimento formam, ROCCA; IACOVANE; BARROTTI (1993). Existem cinco tipos de cimento Portland. Utilizou-se nesta pesquisa o cimento Tipo I - Normal - que é conveniente para uso geral. Também é o mais usado no sistema de S/E. Os quatro elementos químicos necessários para produzir cimento Portland são: cálcio, silício, alumínio e ferro. Durante a operação de fabricação do clinker do cimento Portland, os principais compostos formados são:

- *Silicato Tricálcico* - hidrata e endurece rapidamente, é largamente responsável pela solidificação e resistência do concreto;
- *Silicato Dicálcico* - hidrata e endurece o concreto lentamente;
- *Aluminato Tricálcico* - libera calor nos primeiros dias de hidratação e logo em seguida, ocorre o endurecimento. O gesso é adicionado à mistura para evitar que amesma solidifique rapidamente;
- *Ferro-Aluminato Tetracálcico* - reduz a temperatura do clinker.

Talvez a aplicação mais diferente usando cimento, seja no tratamento de resíduos solidificados/estabilizados. Este tratamento envolve misturas de cimento em meio contaminado para imobilizar contaminantes dentro do material. Misturando cimento Portland em meio líquido contendo resíduos, o bloco ganha integridade física ou se torna mais sólido. São usadas as propriedades químicas de hidratação do cimento Portland para baixar a solubilidade dos contaminantes tóxicos no resíduo e em alguns casos, também baixar a toxicidade de um componente perigoso.

De acordo com a EPA, solidificação/estabilização é a tecnologia de tratamento freqüentemente selecionada por controlar as fontes de contaminação ambiental. Há muitas vantagens em usar cimento Portland como um reagente de liga no processo de S/E. Em primeiro lugar, a fabricação do cimento assegura, através de especificações, sua uniformidade.

Também, seu desempenho foi provado e bem documentado para tratamento de resíduos nos Estados Unidos desde 1950. Desde então foi usado cimento Portland para tratar uma variedade de resíduos, WASTE TREATMENT (2000).

Os sistemas baseados em cimentos hidráulicos podem utilizar a fase aquosa, a qual normalmente encontra-se presente nos resíduos, em suas reações hidráulicas. Segundo LANGE; SCHWABE; HILLS (1998) a solidificação e estabilização em matrizes de cimento tem como base a reação de hidratação do cimento. A

cimentação da mistura resíduo/cimento inicia-se quando a água é adicionada, tanto diretamente ou já como parte do resíduo. Uma vez em contato com água, o aluminato tricálcico presente no cimento, hidrata provocando um rápido endurecimento da mistura.

A reação química que toma lugar quando o cimento Portland é misturado com a água é chamada de hidratação e o calor gerado, calor de hidratação. Este calor é um fator crítico que influencia na estrutura final do concreto formado. A quantidade de calor gerado depende da composição química do cimento e a reação pode ser afetada pela temperatura de cura, entre outras variáveis, JANUSA et al. (1998).

A hidratação se dá em dois estágios, sendo que no primeiro ocorre a formação de uma membrana protetora na superfície das partículas de silicato de cálcio e no segundo, após a cura inicial, observa-se em cada grão de cimento o crescimento de fibrilas, que se irradiam por todo espaço intersticial. Desta forma, tem-se um aumento no comprimento e no número de fibrilas, que gradualmente começam a emaranhar-se uma com as outras e, quando cessa o seu crescimento, elas começam a unir-se lateralmente formando lâminas contínuas do material. Esta matriz fibrilar incorpora os agregados e/ou resíduos adicionados na massa sólida monolítica.

Como muitas outras reações químicas, a hidratação dos compostos do cimento é exotérmica, chegando a liberar energia de até 500 J/g de cimento. Como a condutividade térmica do concreto é relativamente pequena, ele pode se comportar como isolante e, no interior de grande massa de concreto, a hidratação pode resultar em grandes elevações de temperatura. Ao mesmo tempo, o exterior da massa de concreto perde um pouco de calor, de modo que se estabelece um acentuado gradiente de temperatura e, durante o resfriamento subsequente do interior, pode ocorrer uma fissuração séria.

Uma temperatura mais alta durante e depois do contato inicial entre o cimento e a água reduz a extensão do período de latência de modo que a estrutura total da pasta de cimento hidratada se define mais cedo. Embora aumente as resistências logo às primeiras idades, uma temperatura mais alta pode prejudicar a resistência após 7 dias de idade. A explicação é que uma hidratação inicial rápida aparentemente forma produtos com uma estrutura fisicamente mais pobre, provavelmente mais porosa, de modo que uma fração dos poros resulta uma resistência menor, se comparada com a de pasta de cimento menos porosa. O concreto resiste bem ao ataque químico, desde que usada uma mistura apropriada e o concreto seja bem adensado. No entanto, há algumas exceções, pois o concreto de cimento Portland, sendo altamente alcalino, não resiste ao ataque de ácidos fortes ou de compostos que podem dar origem a ácidos.

Como consequência, a menos que protegido, o concreto não deve ser usado quando pode ocorrer esse tipo de ataque. Em geral, o ataque químico do concreto ocorre pela decomposição de produtos da hidratação e formação de outros produtos que, se forem solúveis, podem ser lixiviados e, se insolúveis podem se expandir no próprio local onde se formam. Os compostos agressivos devem estar dissolvidos. A resistência do concreto ao ataque químico é aumentada, deixando-o secar antes da exposição, mas após uma cura apropriada. A seguir, pode-se ver na tabela 01 uma relação extraída e limitada dessas relações, NEVILLE (1997):

TABELA 1 – RELAÇÃO DE COMPOSTOS AGRESSIVOS AO CIMENTO

Ácidos	
Inorgânicos	Orgânicos
Carbônico	Acético
Hidroclórico	Cítrico
Hidrofluórico	Fórmico
Fosfórico	Láctico
Sulfúrico	Tânico
Outras substâncias	
Cloreto de alumínio	Gorduras vegetais e animais
Sais de amônio	Óleos vegetais
Sulfeto de hidrogênio	Sulfatos

3.5.2. Cal

Existem alguns tipos de cal, sendo que a cal mais indicada para a construção é a cal hidratada, pois seu processo de hidratação é feito na indústria com alto controle e tecnologia, gerando um produto de qualidade, o que normalmente acontece com a hidratação da cal virgem na obra. Toda cal hidratada usada na construção civil na forma de argamassa deverá ser misturada à areia e ao cimento. A cal apresenta diversas características fundamentais para se obter uma argamassa de baixo custo, durável e de fácil aplicabilidade, dentre as quais destacam-se, ICAL (2000):

- Plasticidade - confere liga à argamassa;
- Poder de incorporação de areia - aglomera os grãos de areia em maior proporção que o cimento;
- Economia - reduz o consumo de cimento nas argamassas;
- Aderência - a argamassa adere ao substrato, aumentando a capacidade de trabalho do pedreiro;
- Retenção de água - retém água na argamassa, possibilitando uma cura prolongada;

- Eliminação das trincas - a cura prolongada de uma argamassa elimina a ocorrência de trincas;
- Fungicida e Bactericida - evita mofo e combate as bactérias existentes na areia;
- Durabilidade - a cal, ao longo do tempo, aumenta a resistência das argamassas.

3.6. GALVANOPLASTIA: DEFINIÇÃO, METAIS CROMO E ZINCO

3.6.1. Definição

Pode-se definir galvanoplastia como a tecnologia responsável pela transferência de íons metálicos de uma dada superfície sólida ou meio líquido denominado eletrólito, para outra superfície, seja ela metálica ou não.

O nome do processo se deve a Galvani, químico italiano que descobriu os princípios básicos da eletrólise e sua aplicação no setor industrial.

A galvanoplastia refere-se a um dos mais antigos processos industriais que surgiram com a necessidade de se obterem características físico-químicas diferentes dos materiais utilizados para a confecção de diferentes tipos de peças e equipamentos.

O acabamento superficial é de extrema importância para a alta tecnologia e as indústrias estratégicas de eletrônicos, telecomunicações, computação, etc. Os progressos no acabamento superficiais têm promovido amplamente a produção de componentes lasers, Unidade Central de Processamento (UCP), filmes supercondutores, etc. Por outro lado, também se tem uma crescente aplicação da galvanoplastia no que diz respeito à: resistência a corrosão para diversos metais, uso decorativo, dureza, reutilização das propriedades mecânicas, devido à mudanças produzidas pelo acabamento superficial nestes materiais (térmicas, óticas, elétricas, magnéticas estrutura superficial, como também propriedades físicas e químicas), ROJAS (1994).

A indústria de galvanoplastia é considerada uma das maiores vilãs no que se refere à poluição do meio ambiente. Tanto no aspecto de efluentes líquidos como no de efluentes gasosos e do lodo, observa-se nesta atividade, uma série de itens que devem ser considerados antes do descarte final, dentre eles, a contaminação dos leitos dos rios e de águas pluviais pelos despejos dos banhos ou mesmo das águas utilizadas nas limpezas das peças que são tratadas nas galvânicas. Esta é certamente uma das maiores agressões ao meio ambiente geradas pelas indústrias.

As galvânicas têm, por características, o fato de que a maioria dos produtos químicos utilizados em seu processo, é convertida quase que diretamente em materiais residuais. A ineficiência no uso dos materiais deve-se as características inerentes do processo empregado, em que as peças são mergulhadas em tanques com produtos químicos concentrados e posteriormente em tanques de lavagem com fluxos de água limpa. As águas residuárias resultantes originam a maior parte dos resíduos das operações da galvanoplastia.

O processo de lavagem é necessário para a remoção da fina película de produtos químicos concentrados que aderem nas peças após serem removidas dos banhos de recobrimento. Geralmente estes efluentes são tratados no próprio local, através de várias técnicas, entre as quais a decantação, gerando um lodo tóxico que deve ser disposto em aterros tecnicamente capacitados ou enviados para estações de reciclagem para recuperação dos metais. Igualmente, o lodo pode ser gerado através do processo convencional de precipitação dos hidróxidos no processo de tratamento. De modo geral, o lodo proveniente do tratamento das águas residuárias constitui o principal resíduo sólido perigoso derivado da galvanoplastia, constituído geralmente por metais pesados.

Infelizmente, pouco se conhece sobre as condições de geração, quantidades geradas e destino dado aos mesmos. Diagnósticos que apontem maiores informações sobre a situação em questão fazem-se necessários, no sentido de se buscar em soluções ambientalmente corretas ao manejo destes resíduos. Quando se trata de

avaliar os impactos ambientais causados pelas atividades industriais, bem como a busca de soluções através de tecnologias para a recuperação, reuso, reutilização ou o tratamento dos resíduos gerados, torna-se necessária uma avaliação quali-quantitativa da geração, manejo e destinação final destes resíduos, situação que pode ser alcançada através de diagnósticos ambientais. Relativo a este assunto, existem poucas ou nenhuma informação oriunda de investigação direta, apesar dos resíduos galvânicos apresentarem um potencial significativo de contaminação ambiental, SCHNEIDER (2000).

Os principais metais utilizados nas galvânicas são:

Cromo	Zinco
Cobre	Ouro
Alumínio	Prata
Níquel	Cádmio

3.6.2. Cromo (Cr)

O cromo tem como principal finalidade, na galvanoplastia dar recobrimento final às camadas de zinco e níquel, para, desta forma, aumentar-lhe a resistência à corrosão. O cromo praticamente só é atacado pelo ácido clorídrico e pelo ácido sulfúrico a quente e é totalmente resistente às condições atmosféricas, ENGELBERG (1967).

O cromo é raramente encontrado nas águas naturais, contudo, pode ocorrer como contaminante das águas, sujeitas à poluição de despejos de curtumes; de indústrias de cromatos e de circulação de águas de refrigeração, em que é usado o cromo para controle de corrosão, BATALHA & PARLATORE (1977).

O cromo pode ter vários graus de oxidação em solução, sendo mais comum os graus de Cr (III) e Cr (VI) e, às vezes, o Cr (II). Do ponto de vista do impacto

ambiental, o cromo é mais prejudicial no estado de oxidação de Cr (VI) que em formas catiônicas mais baixas. O cromo é geralmente presente em lamas de hidróxidos metálicos, variando sua forma de acordo com a origem do resíduo, DIET(1996).

O Cr (III) adicionado ao solo em forma de lodo, pode ser oxidado a Cr (VI), sendo então, um fator restritivo para o uso do solo como um sistema terciário de tratamento de lodos, devido seu alto potencial de toxicidade, mesmo em pequenas quantidades de Cr (VI). Somente encontra-se Cr (VI) móvel no solo se a quantidade de Cr (VI) adicionada exceder a capacidade de adsorção e de redução do solo. A reação de redução de Cr (VI) é favorecida em solo ácido e é espontânea na presença de compostos orgânicos, que atuam como fonte de elétrons, e não ocorre em solos com baixo teor de matéria orgânica. A oxidação do Cr (III) é favorável em valor de $\text{pH} > 4$, porém entende que o Cr (III) no solo tende a precipitar na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ entre $\text{pH} 5$ e 12 , TREBIEN (1994).

Para avaliar o impacto dos efluentes contendo cromo, é conveniente conhecer as concentrações de cromo que podem ser esperadas como “background”(antecedente) natural. Em princípio todos os elementos químicos estão presentes em todas as rochas naturais, embora em concentrações mínimas. Em serpentinitos as concentrações de cromo costumam ser maiores. O cromo antropogênico é introduzido ao meio ambiente tanto como resíduo da produção (indústria química, galvanização, curtumes) como em produtos descartados (roupa, sapatos, outros produtos tingidos com pigmentos de cromo, madeira tratada). Compostos de cromo também são usados na construção (tintas), impressão (processos de reprodução fotomecânicos), fósforos e fogos artificiais, fitas cassete, em algumas memórias magnéticas em computadores.

Sais de cromo também são utilizados como anticorrosivos. O cromo é um elemento essencial para a vida animal. A deficiência de cromo pode ocorrer, em

casos extremos, em seres humanos. Diversas doenças têm sido associadas com uma deficiência de cromo: certas formas de diabetes, arteriosclerose, problemas do crescimento, etc. Considera-se que o cromo na sua forma hexavalente é entre 100 a 1000 vezes mais tóxico que no estado de oxidação trivalente. A dose fatal para seres humanos é 0,5 – 1g de bicromato de potássio, KELLER et al. (1998).

Segundo BENETTI & BIDONE (1993), o cromo quando inspirado pode causar câncer. O cromo hexavalente, em concentrações de até 11 mg/l, pode ser tolerado pelo homem por vários anos. O cromo pode ser introduzido no organismo por via oral, dérmica ou pulmonar e sua absorção é dependente do seu estado de oxidação (quanto maior o grau de oxidação, maior será a absorção). Os compostos de cromo III têm baixa toxicidade e não há indicações de efeitos severos a eles atribuídos. Suas ações são semelhantes à do cromo VI, porém, com muito menor intensidade, provavelmente devido à sua menor absorção. São descritos na literatura casos letais em humanos com doses de 1,5 gramas de dicromato de potássio e para o ácido crômico consideram-se 3,0 gramas como dose letal, LARINI (1997).

3.6.3. Zinco (Zn)

O zinco faz parte dos metais pesados e existe em forma bivalente nas suas combinações. O zinco forma complexo com amoníaco, aminas, cianetos e halogênios. O zinco está presente na natureza apenas como compostos conjuntamente com o chumbo e o cádmio. A concentração de zinco no solo varia entre 10 e 300 mg/kg. A concentração média na água do mar é de 1 - 10µg/l, PAREY (1999).

O zinco é empregado em materiais galvânicos, fins elétricos, pigmentos para pinturas, cosméticos, produtos farmacêuticos, inseticidas, podendo encontrar-se em muitos resíduos industriais, BATALHA & PARLATORE (1977). Na galvanoplastia, as camadas de zinco são empregadas para aumentar a resistência à

corrosão assim como para fins decorativos; freqüentemente deverão ser obtidas as duas finalidades, ROJAS (1994). A taxa de corrosão é de 10 a 50 vezes menos intensa que a do aço sem proteção e quanto mais espesso for o revestimento de zinco, maior será a durabilidade de sua proteção, CSN (2000).

Estudos realizados com solos áridos nos quais o zinco foi adicionado ao limite de saturação, revelaram que os mesmos retêm cerca de 80% do elemento. O zinco fixado permanece parte como ácido solúvel e disponível para as plantas, porém parte permanece fixada como silicato de zinco. O zinco pode ser removido, trocando de posição com outros íons, especialmente o hidrogênio. A percolação de solução de sais pode carrear o elemento profundamente no perfil do solo. O zinco é precipitado sob a forma de óxido de zinco ou carbonato. O excesso de zinco no solo pode vir a debilitar a cultura por deficiência de ferro, PAGANINI (1997).

3.7. CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS DOS PROCESSOS DE S/E

Considerando-se que todos os resíduos a serem dispostos não possuem nenhum valor comercial, todos os custos envolvidos nos processos de estabilização/solidificação representam despesas adicionais que devem ser repassadas ao custo do produto final ou do serviço prestado. Portanto, uma completa análise econômica deve considerar os custos de transporte, equipamentos e materiais necessários para a estabilização/solidificação, mão-de-obra especializada, taxas para o uso de processos patenteados, custos de transporte e disposição final dos resíduos tratados, entre outros.

Na tabela 02 tem-se um resumo dos dados relativos aos custos dos processos de S/E.

TABELA 2 - CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS PARA OS PROCESSOS DE S/E

Tipo de processo	Materiais utilizados	Custo unitário dos materiais (1980)	Quantidade de material requerido para tratar 100 kg de resíduo	Custo de material requerido para tratar 1,00 kg de resíduo	Preço de mercado	Custo de equipamento	Custo de energia
A base de cimento	Cimento Portland	US\$ 0,07/kg	100 kg	US\$ 6,62	Estável	Baixo	baixo
A base de Cal e Materiais pozolânico	Cal e materiais Pozolânicos	US\$ 0,07/kg	100 kg	US\$ 6,62	Estável	Baixo	baixo
Termoplásticos	Betume e tambores	US\$ 0,11/kg US\$ 27/tambor	100 kg 1,8 tambor	US\$ 41,00	Sobe com o preço do petróleo	Muito alto	alto
Polímeros orgânicos	Poliéster Catalisador Tambores	US\$ 0,99/kg US\$ 2,45/kg US\$ 17/tambor	43 kg de poliéster misturado com catalisador	US\$ 61,00	Pode subir rapidamente com a falta de petróleo	Muito alto	alto

Fonte: LANDRETH, Robert E. (1982). Guide to Disposal Chemically Stabilized Solidified Waste. USEPA, Cincinnati, Ohio, USA. In: ROCCA, Alfredo Carlos C.; IACOVANE, Angela Maria M.B.; BARROTTI, Ariovaldo José. Resíduos sólidos industriais. CETESB, São Paulo, 1993. 87 - 115 p.

3.8. INDÚSTRIAS GERADORAS DOS RESÍDUOS ESTUDADOS

3.8.1 .Resíduo 1 - Indústria Jahn Cromagem

O funcionamento do processo de galvanoplastia da indústria Jahn Cromagem tem basicamente o mesmo procedimento da indústria a ser vista a seguir, diferenciando no que se refere ao resíduo final, em que o mesmo é misturado (zinco + cromo) resultando assim em uma consistência endurecida, com umidade mais

baixa que o da indústria Zinca Rápido. O lodo gerado nesta indústria, após secagem, é enviado para outra indústria que trata estes resíduos de classe I.

3.8.2. Resíduo 2 - Indústria Zinca Rápido

O sistema projetado é composto por um tanque decantador e um leito de secagem. Estas unidades atenderão separadamente os três tanques de lavagem, pois dado o intervalo de tempo entre os despejos (15 a 20 dias), pode-se realizar em separado o tratamento de cada um deles.

- Leito de secagem: são duas caixas de formato retangular, em concreto, com uma camada filtrante formada de areia, brita e tijolos. Esta unidade também possibilitará a filtragem dos despejos líquidos.
- Corpo receptor: é a área onde se encontra instalada a empresa, não é provida de rios com capacidade de receber os despejos líquidos, porém, é dotada de rede de água pluvial que servirá como meio receptor, depois de completadas as operações de tratamento químico das águas. O lodo inorgânico, gerado pelo processo (sedimentação/secagem), era enterrado no próprio terreno de propriedade da empresa, onde está instalado o sistema de tratamento. Recentemente, este lodo está sendo enviado para uma empresa que trata estes resíduos.
- Tanque de decantação: Operação e Manutenção
Operação: após período de decantação (24 horas), abrem-se os registros laterais para esgotamento da água. Ao esgotar toda a água, abrir registro de descarga de fundo para conduzir o lodo ao leito de secagem.

Manutenção: terminada a operação (esgotamento), lavar o tanque decantador com água tratada (rede pública). Observar funcionamento dos registros. Desobstruir a tubulação de descarga, caso seja necessário.

Despejos Líquidos: os despejos ocasionados pelo processo são provenientes dos tanques de lavagem, sendo estes descontínuos, obedecendo a um intervalo de tempo que varia de 15 a 20 dias.

TABELA 3 – PRODUTOS QUÍMICOS USADOS NO PROCESSO

Tanques (Lavagem)	Despejo/Capacidade (m³)
Decapagem – HCl	16,0
Banho de Zinco	11,0
Cromatizante	11,0
Total	38,0

Produtos Auxiliares	Quantidade Consumida		
	Quinzenal	Mensal	Anual
Ácido Muriático (kg)	250	500	6000
Cromo Hexavalente (kg)	03	05	060
Água (m ³)	20	45	540

Obs.: A quantidade consumida de matéria e de produtos auxiliares obedece a uma descarga e recarga de 15 em 15 dias.

- Leito de secagem: Operação e Manutenção

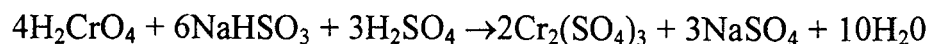
Operação: esta unidade depende exclusivamente da operação do decantador, pois após receber os despejos dependerá somente da ação do tempo, ou seja, mineralização do lodo (07 dias). Dimensões adotadas:

Volume total	2,70 m ³	Comprimento	2,20 m
Largura	1,60 m	Altura	0,75 m
Altura livre	0,20 m		
Camada filtrante (h):		Areia fina	0,05 m
		Tijolos	0,08 m
		Areia média	0,10 m
		Areia grossa	0,10 m
		Brita 3/8	0,10 m
		Brita N.º 2	0,12 m
Total			0,55 m

Manutenção: após seco, o lodo é retirado junto com a camada de areia fina, para que o mesmo possa ser enterrado ou colocado como aterro no terreno.

A seguir são apresentados os procedimentos adotados pela empresa para separação do cromo da água de lavagem do banho de cromatização (abrilhantador externo):

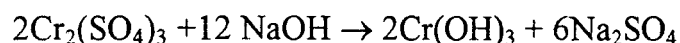
* Bissulfito de sódio (NaHSO₃). Acidular com ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluído à solução até pH 2,5 – 3,0. Adicionar à mesma uma solução de bissulfito de sódio a 30%, obtendo assim a redução do Cr VI a Cr III, conforme indica a reação abaixo:



Aguardar 15 a 20 minutos, assegurando uma completa redução do Cr VI.

* Precipitação do Cr III do sulfato de cromo solúvel obtido para a forma de hidróxido de cromo $2\text{Cr}(\text{OH})_3$ insolúvel:

Adicionar à água de lavagem, contendo o cromo III $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ em solução, uma solução a 10% de hidróxido de sódio (NaOH) até $\text{pH} = 7,5 - 8,5$ precipitando com isto, o hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), conforme reação abaixo:



O precipitado do hidróxido de cromo obtido pode ser separado por decantação e secagem (leito de secagem).

Igualmente, são apresentados os procedimentos adotados pela empresa para separação do zinco da água de lavagem do banho de zinco alcalino.

* Neutralização e precipitação do Zn:

Como a água de lavagem possui meio alcalino ($\text{pH} = 11$), acidular a água com uma solução diluída de ácido sulfúrico (10%) até a obtenção do $\text{pH} 7,5$ a $8,5$. Com isto, o zinco precipita na forma de hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), podendo ser separado por decantação e secagem (leito de secagem).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho, optou-se por pesquisar os lodos de galvanoplastia devido à problemática apresentada pelo alto grau de contaminação destes materiais por metais pesados. Estes resíduos, quando dispostos no solo de forma inadequada ou mesmo em aterros sanitários, causam sérios riscos ao meio ambiente e, conseqüentemente, ao homem.

Neste contexto, após análise preliminar de caracterização dos elementos químicos contidos no resíduo, definiu-se trabalhar com os metais cromo e o zinco, visto que estes apresentam os maiores índices de concentrações.

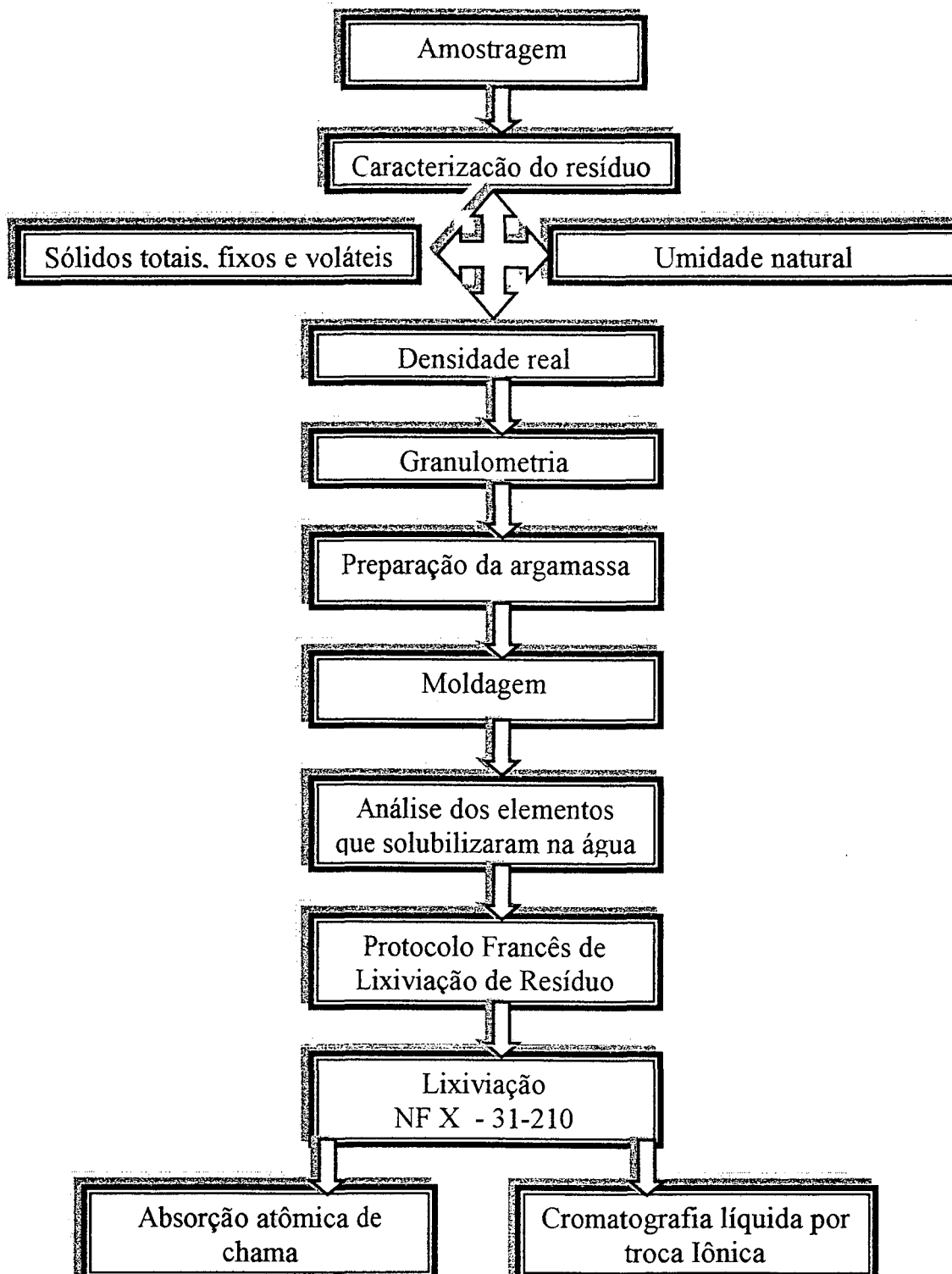
A tecnologia aplicada consistiu, basicamente, na mistura do resíduo com cimento Portland + Cal, com o objetivo de solidificar e concentrar os metais nesta matriz, antes de sua eventual disposição em aterro, evitando assim que os contaminantes sejam solubilizados para o meio externo. A principal razão da escolha desta tecnologia deve-se ao fato de que o pH da matriz de cimento favorece a formação de hidróxidos e carbonatos insolúveis.

Neste sentido, muitos íons metálicos podem ser incorporados à estrutura cristalina da matriz de cimento, imobilizando-os e impedindo sua solubilização. Finalmente, observa-se que o principal objetivo deste estudo sobre solidificação de resíduos de classe I é a retenção dos metais Cr e Zn nas matrizes de cimento para disposição em aterro de resíduos de classe II

4.2. METODOLOGIA ADOTADA

O esquema da metodologia usada, para a condução do programa de pesquisa, aplicado na solidificação destes resíduos, é apresentado na figura 1.

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA



4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

4.3.1. Caracterização dos Resíduos

Para a caracterização dos lodos, os seguintes parâmetros foram avaliados:

- pH;
- Umidade natural;
- Sólidos totais, fixos e voláteis;
- Densidade real;
- Cromatografia líquida por troca iônica (íons);
- Absorção atômica de chama (metais).

4.3.2. pH

Para a determinação deste parâmetro, utilizou-se o método eletrométrico, Kiehl (1998). A determinação do pH (potencial hidrogeniônico) da amostra se faz, preferivelmente, a partir de material recentemente colhido e com sua umidade natural. É usado universalmente para expressar o grau de acidez ou basicidade da amostra. Os materiais utilizados foram:

- 03 becker de 50 ml;
- 01 becker de 100 ml;
- pHmetro com sensibilidade de 0,01;
- Solução tampão pH 7,0;
- Solução tampão pH 4,0.

Procedimentos analíticos:

- a) Ferver 150 ml de água destilada e deixar esfriar (isenta de CO₂);
- b) Pesar 10 g da amostra in natura para cada becker de 50 ml;
- c) Colocar 50 ml de água fervida em cada becker;
- d) Aguardar entre 3 e 12 horas (até temperatura ambiente);
- e) Calibrar o pHmetro nas soluções tampão 7,0 e 4,0;
- f) Fazer a leitura do pH.

Calculou-se a média dos três resultados.

4.3.3. Umidade Natural

Utilizou-se o Standard Methods, ed. 18, (1992):

A umidade natural dos resíduos foi determinada pelo método de secagem em estufa. Foi realizado para verificar a umidade do resíduo. Os seguintes materiais foram utilizados:

- Cápsula de porcelana;
- Estufa 105° C (± 5° C);
- Dessecador.

Procedimento:

- a) Pesar três cápsulas previamente limpas e secas;
- b) Pesar 20 g de resíduo;
- c) Levar em estufa à temperatura de 105° C (± 5° C) por 24 h;
- d) Deixar esfriar em dessecador e pesar em seguida.

$$\%Umidade = \frac{(P_{cap.amos.} - P_{amos.105^{\circ}})}{(P_{amos.nat.})} \times 100$$

Calculou-se a média dos resultados.

4.3.4. Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

Utilizou-se o Standard Methods, ed. 18, (1992):

Este método se aplica à determinação de sólidos totais e suas frações fixas e voláteis em amostras sólidas e semi-sólidas como sedimentos de rio ou lago, lodos separados em processos de tratamento de águas limpas e residuárias e aglomerações de lodos filtrados a vácuo, centrifugação e outros processos de desidratação de lodo. Foi realizado com o objetivo de quantificar tais elementos, principalmente para ser obter a informação dos sólidos voláteis, que nos dá a quantidade de matéria orgânica presente no resíduo. Os seguintes materiais foram utilizados:

- Estufa de secagem ($0 - 180 \pm 2^\circ \text{C}$);
- Forno mufla para operar a $550^\circ \text{C} \pm 50^\circ \text{C}$;
- Garra metálica;
- Dessecador;
- Cápsula de evaporação tipo porcelana (capacidade 100 gramas);
- Balança analítica de precisão.

Procedimento:

- a) Inserir três cápsulas de porcelana limpas no forno mufla por 1 hora, para total eliminação da umidade;
- b) Em seguida, deixar esfriar no dessecador;
- c) Pesar as cápsulas na balança, colocar aproximadamente 20 g de resíduo em cada uma delas;
- d) Levar para a estufa a 105°C por 24 horas;
- e) Deixar esfriar no dessecador, e pesar;
- f) Colocar no forno mufla a 550°C por uma hora;
- g) Esfriar no dessecador e pesar.

Aplicou as seguintes fórmulas:

$$\%SólidosTotais = \frac{(Pamos.105^{\circ} - Pcáp.)}{(Pamos.nat. - Pcáp.)} \times 100$$

$$\%SólidosFixos = \frac{(Pamos.106^{\circ} - Pcáp.)}{(Pamos.105^{\circ} - Pcáp.)} \times 100$$

$$\%SólidosVoláteis = \frac{(Pamos.105^{\circ} - Pamos.106^{\circ})}{(Pamos.105^{\circ} - Pcáp.)} \times 100$$

Calculou-se a média dos resultados.

4.3.5. Densidade Real

É a razão entre a massa da parte sólida e a massa de igual volume de água pura. Utilizou-se o método do picnômetro. Este ensaio foi feito com o intuito de avaliar se o material analisado continha altos teores de matéria orgânica. Os seguintes materiais foram utilizados:

- 03 picnômetros;
- Balança;
- Peneira n.º 4;
- Aquecedor Thermolyne;
- Estufa 105° C ($\pm 5^{\circ}$ C)

Procedimento:

- a) Encher os picnômetros previamente limpos e secos com água destilada;
- b) Retirar cerca de 2/3 da água;

- c) Secar o resíduo em estufa a 105° C, pesar 50g para cada picnômetro e passar pela peneira n.º 4;
- d) Adicionar o resíduo nos picnômetros;
- e) Levar ao aquecedor e deixar ferver por aproximadamente 15 minutos;
- f) Deixar esfriar, preencher com água destilada até encher e pesar.

$$\delta = \frac{(P1)}{P2 - (P3 - P1)}$$

Em que:

P1 = peso da amostra seca, 50g;

P2 = peso do picnômetro + água;

P3 = Peso do picnômetro + água + resíduo.

Calculou-se a média dos resultados.

4.3.6. Análise dos Elementos que Solubilizaram na Água de Cura

Esta análise foi realizada durante o período de cura dos corpos de prova, comparando os resultados tendo como referência o pH da água da torneira (resíduo 1) e o pH da água destilada (resíduo 2) e dos resultados das análises dos lixiviados dos dois resíduos, a fim de que se possa verificar se os elementos químicos fixaram dentro da matriz ou solubilizaram para o meio externo. Os seguintes materiais foram utilizados:

- pHmetro;
- Absorção atômica de chama;
- Cromatografia líquida por troca iônica.

Procedimento:

- a) Verificar primeiramente o pH da água da torneira e destilada;
- b) Colocar os CPs para cura durante um período de 28 dias;
- c) Verificar o pH da água de cura (água + CPs) diariamente;
- d) Analisar no equipamento de absorção atômica se houve eliminação de Cr e Zn na água de cura.

4.3.7. Cromatografia Líquida por Troca Iônica

A cromatografia de íons é uma técnica que emprega alguns princípios bem estabelecidos da troca iônica e permite que a condutância elétrica seja usada para a detecção e a determinação quantitativa dos íons (cátions e ânions) em solução, depois da separação.

O aparelho usado para a análise foi o DIONEX – 120. Esse aparelho opera segundo os princípios da cromatografia líquida por troca iônica. Ele permite analisar alguns íons por medida da condutividade. As amostras devem ser previamente filtradas. Os seguintes materiais foram utilizados:

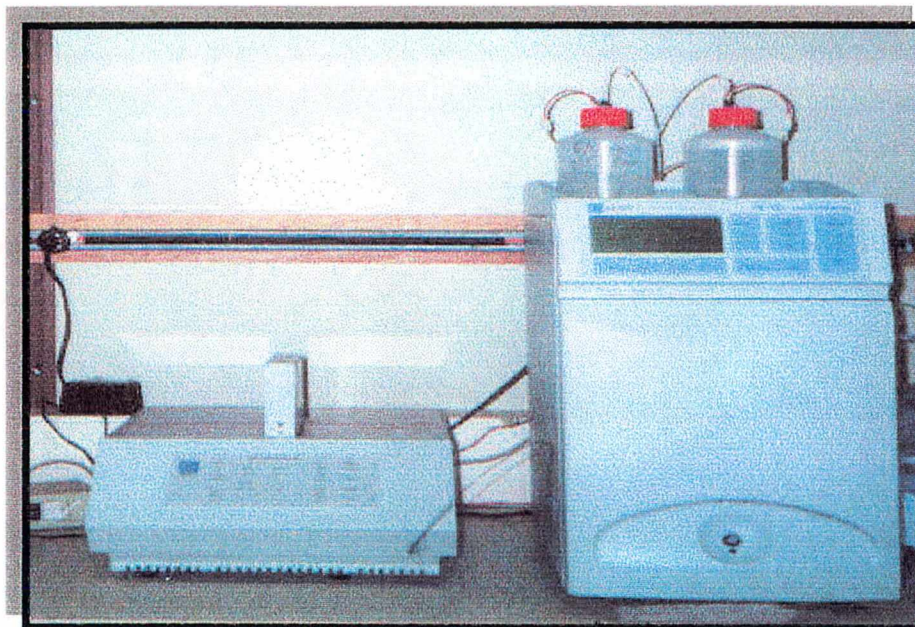
- Aparelho Cromatógrafo iônico Dionex-120 (figura 2);
- Membrana 0,45 μm ;
- Água ultra pura 17,8 $\text{M}\Omega\text{-cm}$;
- Padrões e eluentes;
- Seringa.

Procedimento:

- a) Filtrar a amostra antes das análises em membrana 0,45 μm ;
- b) Selecionar a coluna para cátions;

- c) Aguardar a linha de base estabilizar de acordo com os padrões estabelecidos para o funcionamento;
- d) Injetar a amostra com o auxílio de uma seringa $\pm 3,0$ ml;
- e) Aguardar o tempo necessário para completar a análise.

FIGURA 2 – ANÁLISE DOS ÍONS NO APARELHO DIONEX



4.3.8. Espectrofotometria de Absorção Atômica

As amostras foram analisadas no Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT) da Universidade do extremo sul catarinense – UNESC, localizado no município de Criciúma – SC, onde fez-se o acompanhamento com o técnico responsável. Para as análises dos metais zinco e cromo total, utilizou-se o espectrofotômetro de absorção atômica AASA, marca Zeiss – Germany. O limite de detecção para o zinco era de 0,01 mg/l e do cromo total 0,02 mg/l. Para a determinação dos metais, fez-se a digestão das amostras e, em seguida, a leitura no espectrofotômetro.

4.4. PROTOCOLO EXPERIMENTAL

4.4.1. Amostragem

Os seguintes materiais foram utilizados:

- Pá;
- Sacos plásticos.

Os resíduos galvânicos foram gerados nas indústrias Jahn Cromagem e Zinca Rápido, localizadas no município de Palhoça e São José – SC, respectivamente. Os lodos das duas indústrias foram coletados no tanque de secagem das empresas, como podem ser vistos nas figuras: 3 e 4 (Jahn Cromagem), 5 e 6 (Zinca Rápido). Para a amostragem do lodo, observaram-se os procedimentos recomendados pela NBR 10.007 – Amostragem de Resíduos - da ABNT, obtida com o auxílio de uma pá e armazenada em sacos plásticos, os quais foram devidamente fechados e preservados em temperatura ambiente.

Para o processo de solidificação, o cimento escolhido foi o cimento Portland tipo I - simples. O cimento foi devidamente armazenado em local seco para não reter umidade. Após a abertura das embalagens, os sacos de cimento foram conservados em plásticos para evitar que sofressem reações com a umidade do ar. Utilizou-se a cal hidratada, adquirida em loja de construção civil. As características dos materiais (cimento e cal) são apresentadas na tabela 4.

TABELA 4 – CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO E DA CAL

Cimento Portland	%	Cal	%
Simples		Hidratada	
SiO₂	18,26	CaO	44,11
Al₂O₃	4,20	MgO	29,21
Fe₂O₃	2,77	Fe₂O₃	0,15
CaO	60,75	Al₂O₃	0,08
MgO	5,56	Outros	traços
K₂O	1,13	—	—
Na₂O	0,07	—	—
SO₃	3,91	—	—

FIGURA 3 – SEPARADOR DE LÍQUIDO - RESÍDUO 1



FIGURA 4 – DECANTAÇÃO E SECAGEM DO LODO - RESÍDUO 1



FIGURA 5 - RESÍDUO DE CROMO NO TANQUE DE SECAGEM – RESÍDUO 2

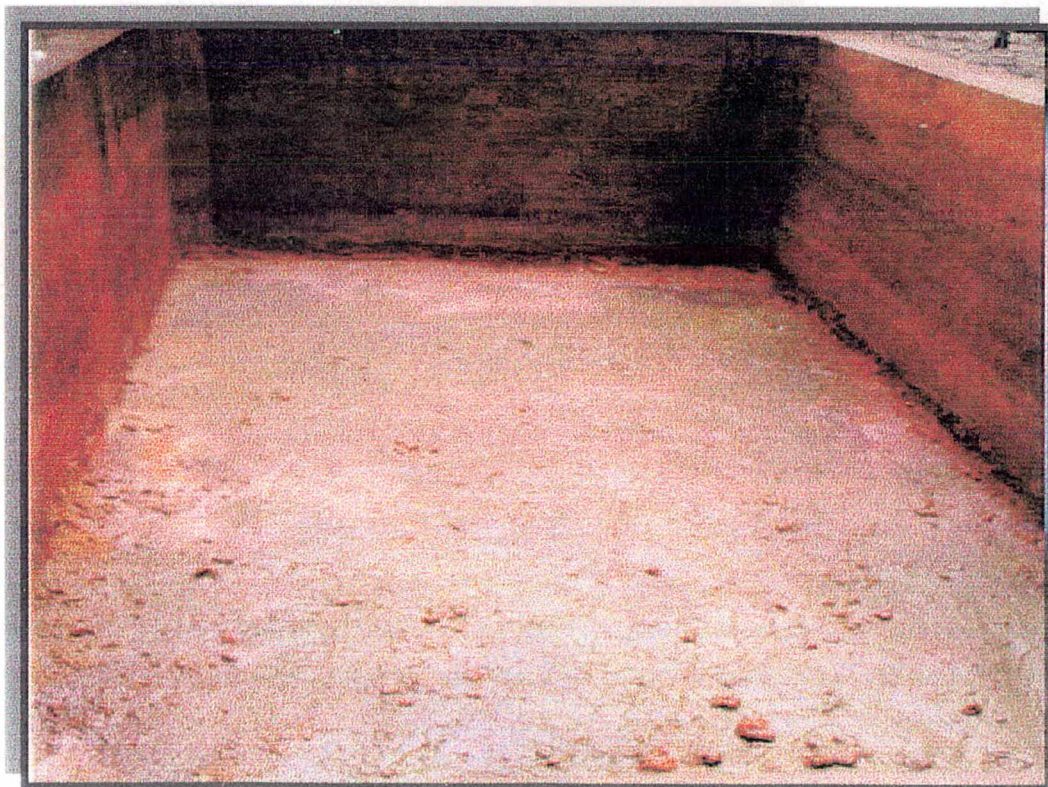
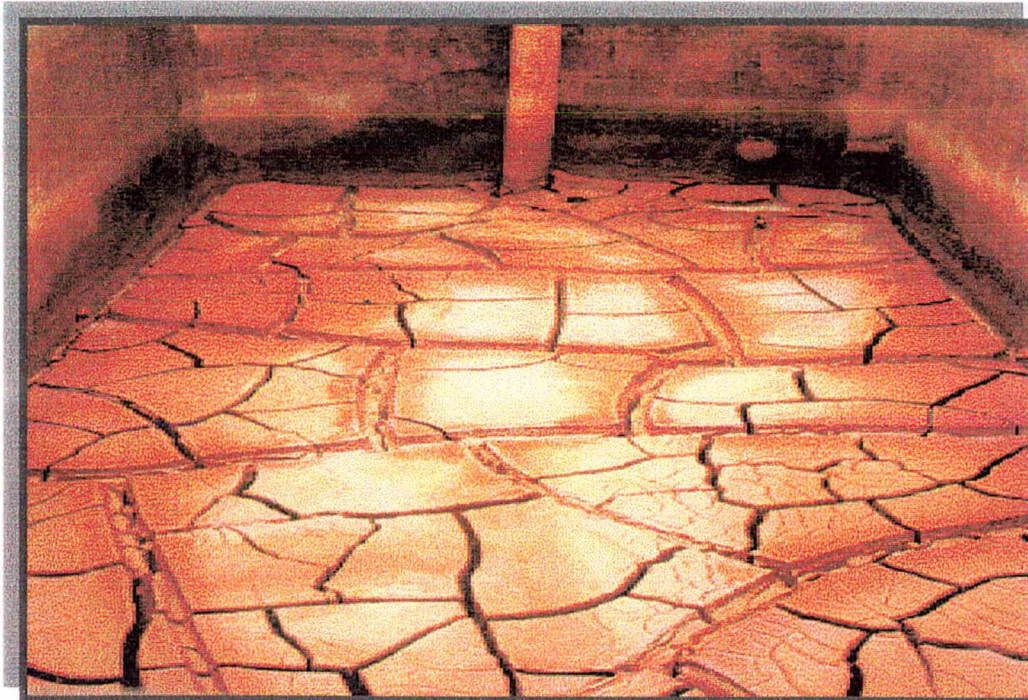


FIGURA 6 – RESÍDUO DE ZINCO NO TANQUE DE SECAGEM – RESÍDUO 2



4.4.2. Granulometria

Esta etapa ocorreu apenas com o resíduo da Jahn Cromagem, por apresentar textura semelhante a um solo, com baixo teor de umidade. Já para o resíduo da Zinca Rápido não foi necessário classificá-lo, pois o mesmo tinha consistência pastosa, com alto teor de umidade. Sua granulometria apresentava-se $< 0,15$ mm. Os materiais utilizados foram:

- Jogo de peneiras;
- Agitador de peneiras.

Procedimento:

Colocou-se o resíduo por partes, no jogo de peneiras para classificá-lo. Com o auxílio do agitador de peneiras, fez-se a classificação. Para a escolha da melhor

granulometria a ser utilizada no experimento, realizaram-se testes variando a granulometria de < 0,15; 1,20 e 2,30 mm.

4.4.3. Preparação da Argamassa

Para o preparo da argamassa, vários testes foram realizados para a escolha da melhor relação cimento/cal/resíduo/água. As quantidades desses materiais foram medidas em peso, o que nos dá segurança absoluta quanto à qualidade da argamassa e quantidade no consumo e apropriação de custos. Em alguns testes para a escolha da melhor relação resíduo/cimento/água foram escolhidos baseados nas pesquisas de: SING-TENIERE (1998) e LANGE; SHUWABE (1999). A metodologia de preparo da argamassa para cada tipo de resíduo pode ser visualizada a seguir:

4.4.3.1. Resíduo 1 (Jahn Cromagem)

A relação cimento/água foi dosada de acordo com DIET (1996), na qual o autor especifica que a melhor mistura está na relação 1 kg/0,42 kg. Com a adição da cal e do resíduo, a água foi acrescentada aos poucos, de forma a obter uma boa maleabilidade, utilizando o mínimo de água necessário. A escolha da melhor granulometria a ser trabalhada foi < 0,15 mm (que possibilitou uma melhor mistura e conseqüentemente maior homogeneidade da massa). Em seguida, organizou-se a tabela 5 com as devidas quantidades em peso dos materiais cimento, cal, resíduo e água. Cada relação foi feita em triplicata para obtenção de um resultado mais preciso. O branco são os corpos de prova moldados apenas com cimento/água.

TABELA 5 – RELAÇÃO DOS ELEMENTOS DOSADOS PARA O RESÍDUO 1

Relação Ci/C/R *	Cimento (g)	Cal (g)	Resíduo (g)	Água (g)	Granulometria (mm)
40/20/40	100	50	100	111	< 0,15
30/20/50	75	50	125	107,5	< 0,15
30/10/60	75	25	150	93,3	< 0,15
Ci/A **	200	---	---	84	< 0,15

* Ci/C/R – cimento/cal/resíduo

** Ci/A – cimento/água

Materiais:

- Balança de precisão;
- Estufa de secagem (0 – 180° C ± 2° C);
- Vasilha de porcelana;
- Espátula;
- Becker.

A mistura obedeceu à seguinte ordem:

- a) No preparo da argamassa cimento/cal/resíduo/água – Ci/C/R/A, pesou-se primeiramente o cimento, a cal, o resíduo e a água em gramas (g) na balança;
- b) Misturou-se o resíduo + cal + água e deixou-se reagir por 24 horas antes de adicionar o cimento, a fim de diminuir ou eliminar a grande quantidade de sais de amônia presentes;
- c) Após este tempo (24 horas), colocou-se o cimento junto à mistura e mexeu por 5 minutos, como mostra a figura 7;
- d) Moldaram-se os corpos de prova , figura 8.

FIGURA 7 – PREPARO DA ARGAMASSA CIMENTO/CAL/RESÍDUO/ÁGUA

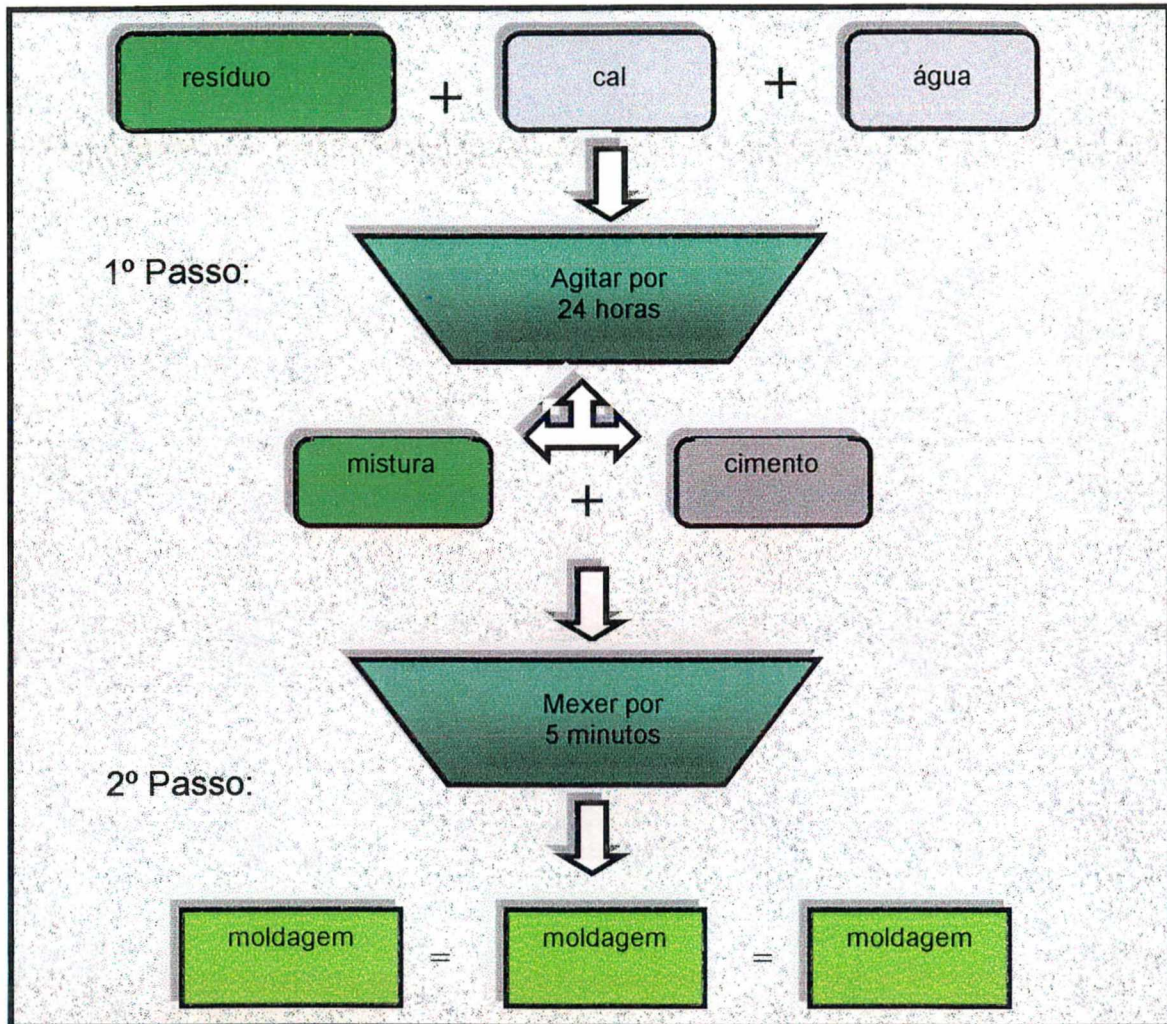
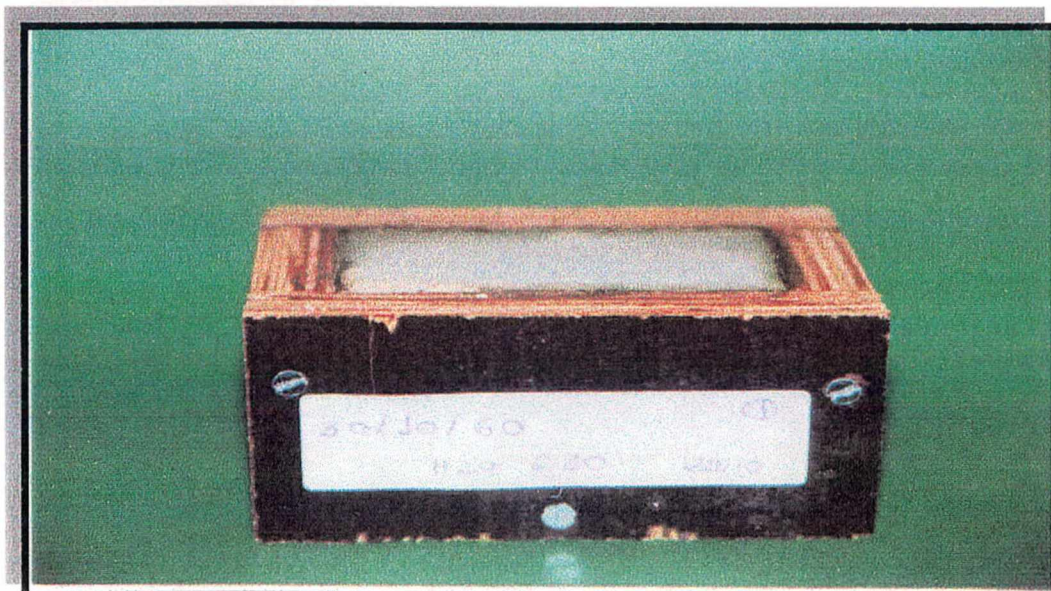


FIGURA 8 – CORPO DE PROVA MOLDADO APÓS SECAGEM DO RESÍDUO 1



4.4.3.2. Resíduo 2 (Zinca Rápido)

Como a umidade dos resíduos era bastante alta, a quantidade de água adicionada à pasta foi bem menor que na indústria Jahn, sendo acrescentada, de acordo com a necessidade de adquirir uma boa maleabilidade da massa. A cal foi adicionada, neste resíduo, para dar maior resistência aos CPs, uma vez que os mesmos desintegravam quando colocados na água de cura e, também, para economizar cimento. A relação dos aglomerantes pode ser verificada na tabela 6.

TABELA 6 – RELAÇÃO DOS ELEMENTOS DOSADOS PARA O RESÍDUO 2

Relação Ci/C/R *	Cimento (g)	Cal (g)	Resíduo (g)	Água (g)	Granulometria (mm)
40/20/40	100	50	100	32	< 0,15
30/20/50	75	50	125	10	< 0,15
30/10/60	75	25	150	3	< 0,15

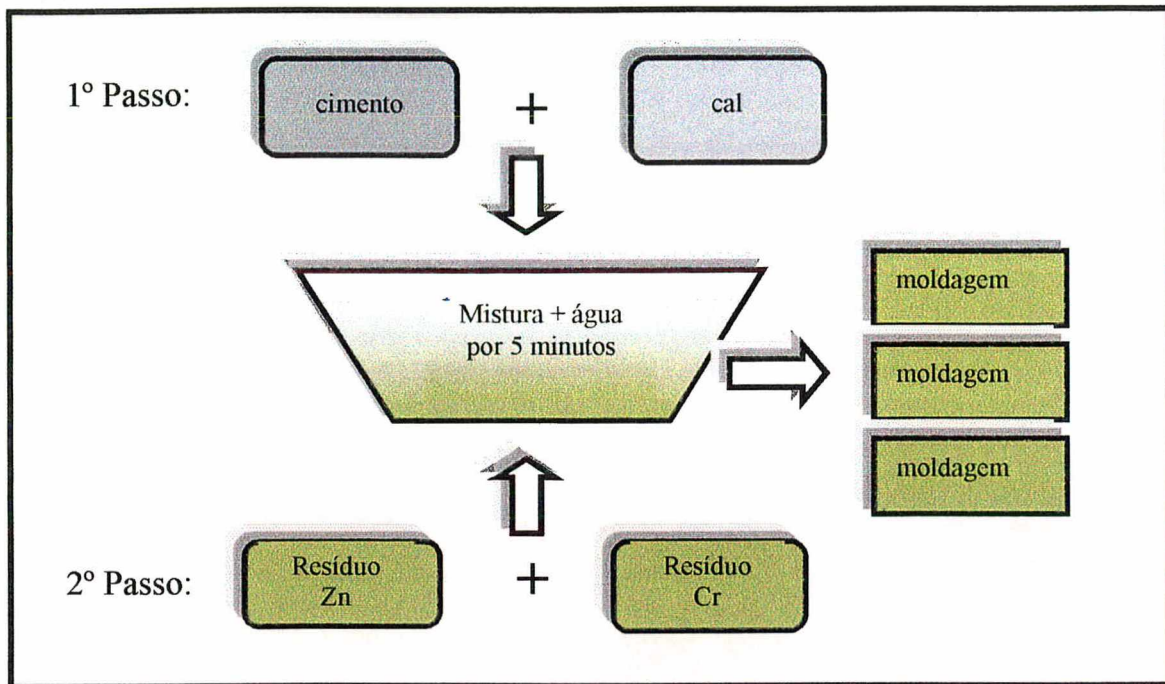
* Ci/C/R – cimento/cal/resíduo

Procedimento:

- a) No processo de preparo da argamassa cimento/cal/resíduo/água - Ci/C/R/A, pesou-se primeiramente o cimento, os resíduos de Cr e Zn em partes iguais, em gramas (g) na balança;
- b) Misturou-se bem a cal + cimento manualmente;
- c) Misturou-se também os resíduos de cromo e zinco;
- d) Em seguida, juntaram-se as duas misturas e mexeu bem até ficar homogênea por 5 minutos, dosando a água ao mesmo tempo, até que se verificasse uma boa trabalhabilidade da pasta;
- e) Em seguida moldaram-se.

O esquema da mistura pode ser visto na figura 9.

FIGURA 9 – PREPARO DA ARGAMASSA CIMENTO/CAL/RESÍDUO/ÁGUA



4.4.4. Moldagem dos Corpos de Prova

Materiais utilizados:

- Pincel;
- Espátula;
- Moldes;
- Estufa;
- Óleo lubrificante mineral.

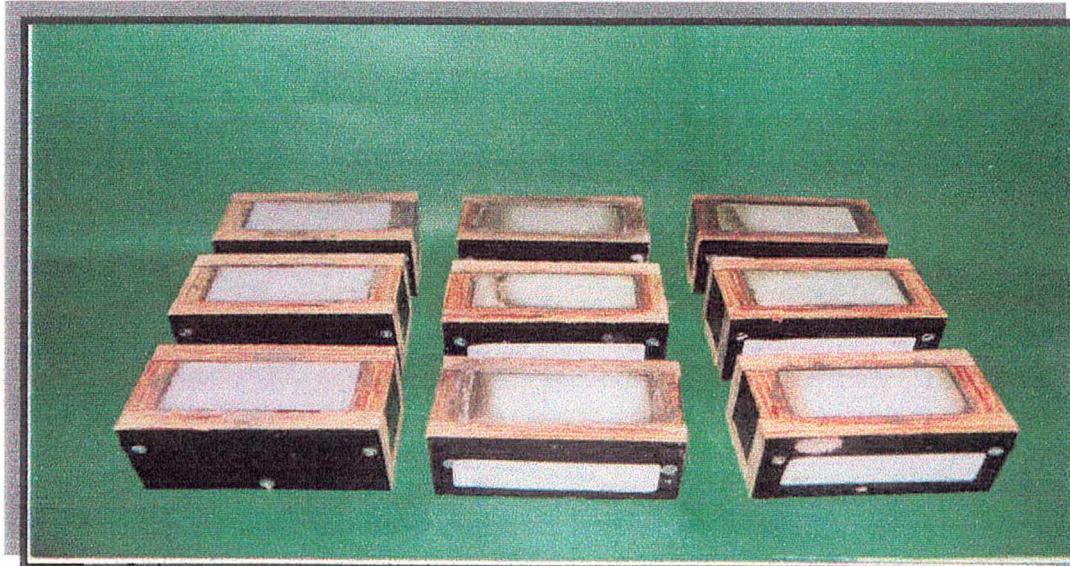
As moldagens foram feitas logo após o término da mistura da argamassa. O material utilizado na confecção dos moldes foi a madeirite, madeira própria para esse fim. Sua forma era de paralelepípedo com dimensões 4 x 4 x 8 cm, como pode ser visto na figura 10. Anteriormente a execução da mistura, os moldes foram previamente lubrificados com óleo mineral, facilitando assim a desmoldagem das

formas. Para evitar a contaminação dos corpos de prova, os moldes foram utilizados de forma descartável, usando apenas uma vez.

Procedimento:

A colocação da pasta nos moldes foi feita com uma espátula, com pequenas vibrações manuais a cada camada (num total de três camadas) eliminando, assim, os vazios no interior da pasta, tornando-a mais homogênea. Essa operação teve fim com a raspadura do topo dos moldes, por meio de uma régua que deslizava com firmeza sobre as bordas deles, em seguida, dispostos para secar por 24 horas em estufa a 24° C (devido ao tempo chuvoso, colocaram-se os CPs em estufa a 24° C, simulando a temperatura ambiente para uma secagem constante).

FIGURA 10 – CORPOS DE PROVA MOLDADOS APÓS SECAGEM RESÍDUO 2



4.4.5. Cura dos Corpos de Prova

Cura é um conjunto de medidas que visa garantir quantidade de água suficiente para hidratar o cimento e recomenda-se que ela seja feita, pelo menos nos primeiros 7 dias, período em que o cimento desenvolve cerca de 60% da sua resistência final que é atingida aos 28 dias. Baseando nestes critérios, escolheu-se o tempo de cura de 28 dias.

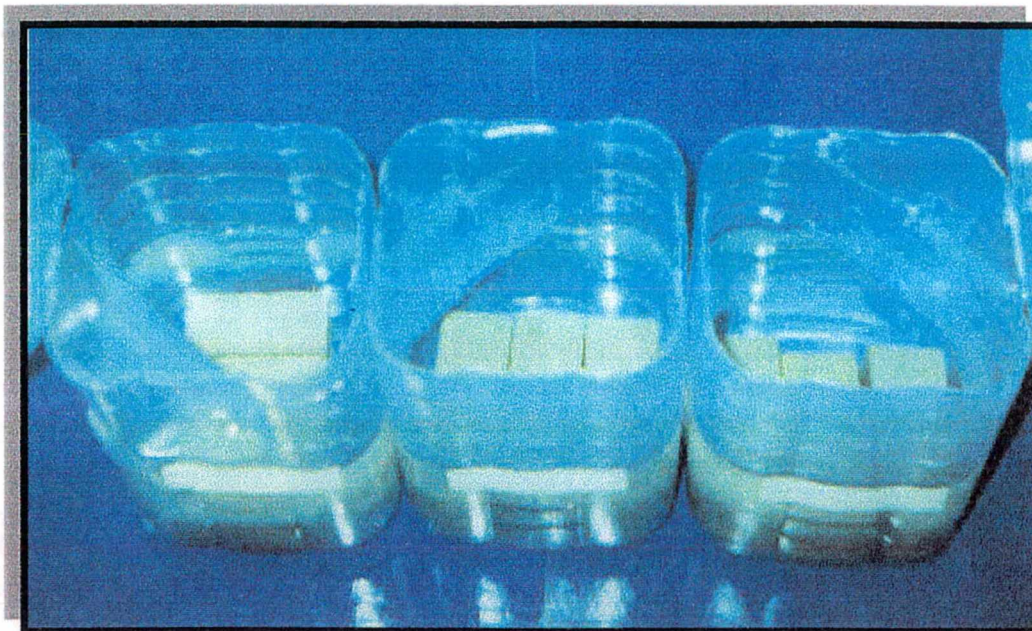
Materiais:

- Baldes;
- Água potável;

Procedimento:

- a) Os CPs Após a secagem por 24 horas na estufa a 24° C, foram colocados em vasilhas com água potável (figura 11);
- b) Os CPs foram dispostos separadamente de acordo com a relação de materiais utilizados. Como foram feitos em triplicata, foram três CPs para cada vasilha;
- c) Após os 28 dias de cura, como o teste de resistência já foi feito previamente durante o protocolo para verificar se o corpo de prova era sólido, os CPs foram encaminhados diretamente para o teste de lixiviação.

FIGURA 11 – CURA DOS CORPOS DE PROVA



4.4.6. Protocolo de Lixiviação de Resíduos Sólidos Solidificados

Para este teste, utilizou-se o protocolo francês de lixiviação de resíduo sólido, inicialmente maciço ou gerado por procedimento de solidificação, Norma Francesa NF X 31-210 – Ensaio de Lixiviação.

Este ensaio, além de ser específico para resíduos solidificados, é prático com relação à metodologia de operação e, quanto aos materiais e equipamentos necessários, se comparada com a NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos. A seguir, são apresentados os procedimentos dos experimentos adaptados para cada caso:

I - Objetivo

O protocolo comporta as três seções seguintes:

- Seção 1 – Teste preliminar de pré-seleção dos resíduos sólidos maciços ou solidificados;
- Seção 2 – Teste de verificação da integridade e da perenidade da estrutura física;

- Seção 3 – Procedimento de experiência de lixiviação reservada aos resíduos, tendo satisfeito às exigências citadas nos resultados dos testes das seções 1 e 2 acima.

II – Campo de aplicação

O presente protocolo se aplica aos resíduos sólidos de estrutura maciça ou fragmentada grosseiramente, consideradas em nível de sua produção ou de sua estocagem ou oriundos de tratamentos de aglomeração de resíduos particulares finais.

As amostras, nas quais será aplicado o presente protocolo, resultarão de uma amostragem realizada conforme as regras usuais e garantindo sua representatividade em relação ao lote de resíduos para o qual serão tomadas decisões operacionais, em vista dos resultados obtidos por aplicação do presente protocolo e interpretação das características das lixívias.

III – SEÇÃO 1 – Teste preliminar de pré-seleção

III – 1. Objetivo

Realizar uma primeira etapa de seleção dos resíduos levando a distinguir:

- Os resíduos admissíveis às provas de seleção mais propensas descritos pela seção 2 abaixo,
- Os resíduos não admissíveis nas seções 2 e 3, serão excluídos do campo de aplicação do presente protocolo, devendo ser submetido à norma AFNOR X31-210.

III – 2. Princípio

Verificação da consistência física da água do material estudado, por colocar em contato em condições não penalizantes mecanicamente.

Quantificação da degradação do estado físico (modificação de granulometria) do material e de seu grau de solubilização nas condições da experiência.

O número de amostragens a ser trabalhado foi fixado em três por grandeza de medida, com um cuidado de representatividade. Os resultados expressaram a média de três valores obtidos.

Todo resíduo, cuja amostra representativa contiver menos de 70 % em massa de fragmentos iniciais de tamanho superior a 10 mm, será excluído da aplicação da seqüência do protocolo e será submetido à norma AFNOR X31-210.

III – 3. Materiais e equipamentos

- Estufa 103° C
- Água desmineralizada de resistividade > 0,2 M Ω hm.cm
- Relação massa líquida/matéria sólida: 10
- Duração de contato: 16 horas
- Corpo de prova: 03 para cada relação de resíduos, com um total de 21, contando com as duas indústrias e o branco.

III – 4. Descrição do processo

Etapa 1

- 1 – pesar precisamente os corpos de prova, para se obter a massa m_o .
- 2 – em seguida, estes mesmos corpos de prova devem ser levados para secagem em estufa a 103° C por 24 horas, obtendo-se assim a massa m_{os} .

Etapa 2

- 1 – Imergir os corpos de prova na água por 16 horas.
- 2 – Ao término do período de imersão, os corpos de prova foram retirados da água e depositados sobre uma peneira, para o completo escoamento.
- 3 – Recuperar a fração m_{10} (dispondo dos CPs sobre um papel filtro) da solução presente sobre o passador e levá-la à estufa a 103° C, por 24 horas.
- 4 – Pesar a fração m_{10} após secagem, obtendo-se assim a m_{10s} .

III – 5. Modo de expressão dos resultados

Expressão do resíduo seco a 103° C:

m_o – massa da amostra bruta inicial (3 valores)

m_{os} – massa da amostra após a secagem (3 valores)

Resíduo a 103° C (% em relação as matérias brutas):

$$R_s(\%) = (m_{os} / m_o) \times 100 \text{ (média dos três valores).}$$

Fração F_{10} dos fragmentos residuais de diâmetro superior a 10 mm:

m_o – massa da amostra bruta inicial (3 valores)

m_{10s} – massa da fração residual após a secagem (3 valores)

R_s – Resíduo a 103° C (média dos três valores)

$$F_{10}(\%) = \frac{10000m_{10s}}{R_s m_o} \text{ (média dos três valores) em \% da massa inicial seca.}$$

III – 6. Orientação do resíduo na seqüência do teste preliminar

- Se $F_{10} \geq 80 \%$, o resíduo é considerado apto a suportar as provas da seção 2;
- Se $F_{10} \leq 80 \%$, o resíduo não é considerado apto a suportar as provas da seção 2 e deverá ser encaminhado para a norma AFNOR X31-210.

IV – SEÇÃO 2 – Verificação da integridade e da perenidade da estrutura sólida

IV – 1. Objetivo

Verificar que o estado físico sólido maciço, presumido no termo da aplicação do teste da Seção 1, é suficientemente estável para evitar uma desagregação posterior significativa do resíduo, nas condições do ambiente natural e, por conseguinte, um aumento da lixiviação dos poluentes ao contato com as águas.

IV – 2. Princípio

Determinação de algumas grandezas elementares, caracterizando a natureza ou o comportamento do resíduo.

Realização dos ciclos sucessivos de umidificação – secagem.

Teste de resistência à compressão, após a realização dos 6 ciclos.

IV – 3. Capacidade de absorção em água (C.A.A.)

Capacidade de absorção em água, caracterizando a porosidade aparente do resíduo.

IV – 3.1. Materiais e equipamentos

- Estufa 103° C
- Água desmineralizada de resistividade > 0,2 Môm.cm
- Relação massa líquida/matéria sólida: 10
- Duração de contato: 16 horas
- Corpos de prova: utilizaram-se os mesmos corpos de prova da seção anterior.

IV – 3.2. Descrição do processo

1 – Imergir os corpos de prova em água durante 16 horas. Em seguida, colocá-los sobre uma grade para o escoamento livre da água.

2 – Pesar a massa do corpo de prova saturada, obtendo assim m_e .

IV – 3.3. Expressão dos resultados

m_e - massa da amostra saturada em água após escoamento (três valores)

m_{os} – massa da amostra após a secagem 103° C (3 valores)

O resultado se expressa pela Capacidade de Absorção em Água C.A.A., expressa em % da massa da amostra saturada em água.

$$C.A.A.(%) = ((m_e - m_{os}) \times 100/m_e) \text{ (média dos três valores)}$$

IV – 3.4. Interpretação dos resultados

SE C.A.A. < 40 %, o resíduo será admitido a suportar a seqüência do presente protocolo.

SE C.A.A. \geq 40 %, o resíduo será excluído do presente protocolo e suportará o teste normalizado AFNOR X31-210.

IV – 4. Teste de umidificação – secagem

Totalmente idêntico àquele utilizado quando do teste preliminar (com relação aos equipamentos), devendo suportar 6 ciclos de imersão – sucessivas secagens.

IV – 4.1. Materiais e equipamentos

- Água desmineralizada de resistividade > 0,2 M Ω hm.cm
- Relação massa líquida/matéria sólida: 10
- Duração de contato: 16 horas
- Papel filtro 0,45 μ m
- Chapa de aquecimento
- Corpo de prova: utilizaram-se os mesmos corpos de prova da seção anterior.

IV – 4.2. Descrição do processo

1 – Imergir os corpos de prova em água durante 24 horas. Em seguida, colocá-los sobre uma grade para o escoamento livre da água por mais 24 horas. Assim se dá o 1º ciclo e se repetirá do mesmo modo até completar os 6 ciclos. A água é renovada após cada ciclo.

2 – Após cada ciclo, deverá ser determinada a fração solúvel (f_s) e a fração insolúvel (f_i).

3 – A fração insolúvel será determinada, através da filtração em papel filtro 0,45 μ e, em seguida, secagem na estufa a 103° C.

4 – A fração solúvel será o que passar pelo papel filtro durante a filtração e, em seguida, colocado na chapa aquecida até a completa evaporação da água, ficando retidos os sólidos solúveis.

5 – Ambas as frações devem ser calculadas através do peso antes e após secagem.

IV – 4.3. Expressão dos resultados

Sejam m_i a massa dos insolúveis < 10 mm (após secagem a 103° C) produzida quando de um ciclo (3 valores)

m_o – massa da amostra bruta inicial (3 valores)

m_s – massa dos solúveis produzida quando de um ciclo (3 valores)

R_s – o % do resíduo seco a 103° C, determinado sobre o resíduo bruto inicial (média).

Será expresso para cada ciclo n:

- A massa $(m_i)_n$ de matéria insolúvel de granulometria inferior a 10 mm, liberada ao longo do ciclo,
- A massa $(m_s)_n$ da matéria solúvel, liberada ao longo do ciclo.

E para o conjunto dos 6 ciclos:

- A fração F_i da matéria particular de granulometria inferior a 10 mm, liberada a partir da amostra:

$$F_i(\%) = \frac{10000 \sum_{n=1}^{n=6} (m_i)_n}{m_o \times R_s}$$

- A fração F_s de matéria solúvel, liberada a partir da amostra:

$$F_s(\%) = \frac{10000 \sum_{n=1}^{n=6} (m_s)_n}{m_o \times R_s}$$

IV – 4.4. Interpretação dos resultados

SE F_i é inferior a 15 % e F_s é inferior a 15 %, o material sólido residual será submetido às medidas de resistência mecânica.

SE F_i é superior a 15 % e F_s é superior a 15 %, o resíduo será considerado como de estrutura sólida não perene e submetido à aplicação da norma AFNOR X31-210.

IV – 5. Experiência de resistência mecânica

IV – 5.1. Objetivo

Caracterização da resistência do resíduo no seu estado inicial e no término dos 6 ciclos de umidificação-secagem, em vista de apreciar a perenidade da estrutura maciça do material.

IV – 5.2. Materiais e equipamentos

Corpos de prova paralelepípedos 4 x 4 x 8 cm de material bruto inicial.

As experiências serão conduzidas sobre três amostras distintas.

Os resultados serão expressos em kN (quilo Newton) por unidade de superfície (cm^2). A interpretação dos resultados se fará a partir da média RC das três experiências.

IV – 4.3. Interpretação dos resultados

Serão considerados como tendo uma estrutura sólida suficientemente resistente para ser encaminhados à seção 3 (teste de lixiviação):

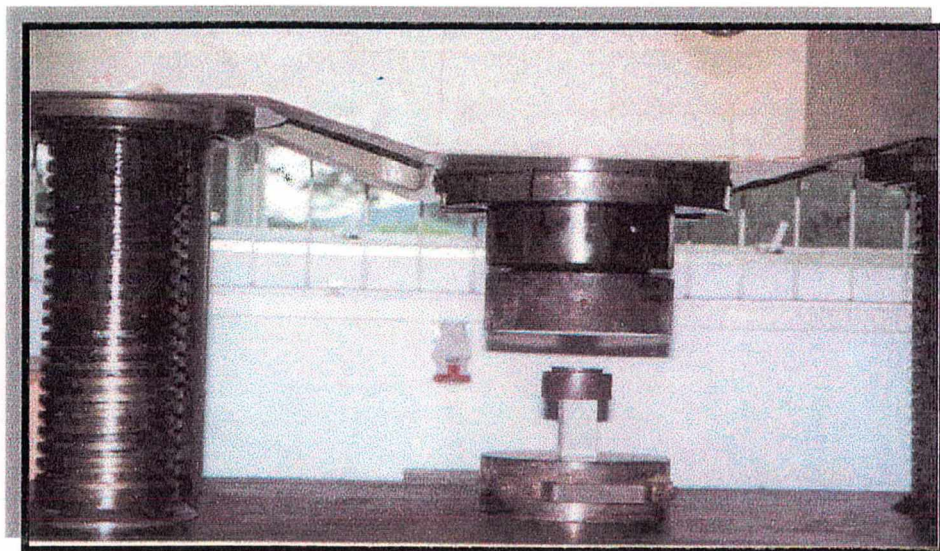
- Tendo, no estado inicial, uma resistência à compressão (RC) superior a $0,1 \text{ kN/cm}^2$,

Ou

- Cuja resistência à compressão, medida no prazo dos 6 ciclos de umidificação-secagem, foi reduzida em menos de 30 %.

A resistência à compressão foi realizada antes e após o teste do protocolo da norma francesa (seções 1, 2 e 3). Utilizou-se para este teste o modelo UH – 2000 KNA, SHIMADZU CORPORATION, que pode ser visto na figura 12.

FIGURA 12 – ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO



V – SEÇÃO 3 – Teste de lixiviação

V – 1. Objetivo

A presente seção tem por objetivo definir o modo operatório da experiência de lixívia a ser aplicada aos resíduos, tendo sucessivamente atendido aos critérios de seleção definidos nas seções 1 e 2 acima.

V – 2. Princípios

Realização de operações sucessivas de contato de uma amostra de resíduo sob forma de corpo de prova única ou sob forma de um conjunto de fragmentos de granulometria definida, com um volume determinado de água desmineralizada. Separação da lixívia obtida no prazo de cada operação de contato.

NF X 31-210 – Ensaio de Lixiviação

Materiais:

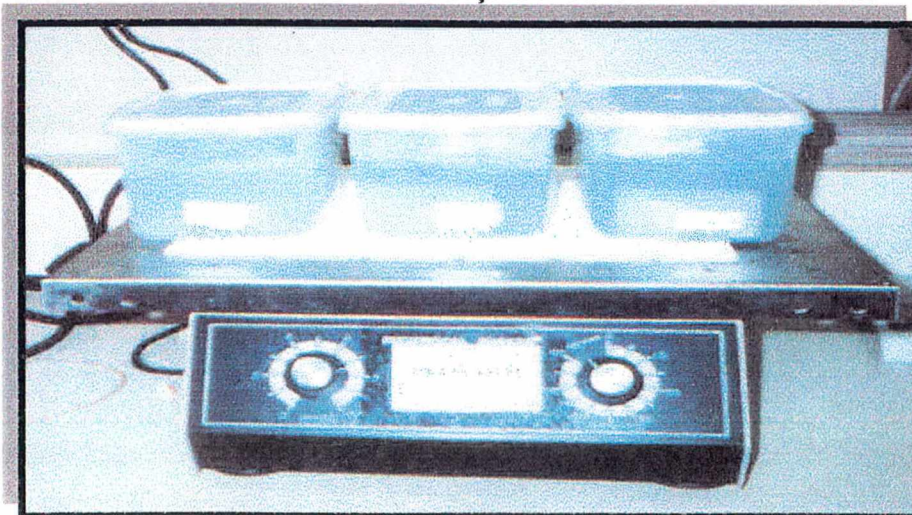
- Frasco hermeticamente fechado cujo volume se aproxime o máximo possível de 2 vezes o volume de água necessária;

- Dispositivo de agitação: agitador de movimento alternativo linear de amplitude $3 \text{ cm} \pm 0,5 \text{ cm}$, com uma frequência de agitação de $60 \text{ ciclos/min.} \pm 2 \text{ ciclos/min.}$

Procedimento:

- a) Pesar a massa do resíduo utilizado para a experiência e anotar o resultado;
- b) Instalar, no sentido do comprimento do frasco, o cesto contendo o resíduo. Manter um espaço compreendido entre $0,5$ e 1 cm entre o cesto e a parede inferior do frasco. Encher lentamente, por baixo, o frasco com a água desmineralizada (relação massa líquida/matéria sólida igual a 10);
- c) Após 16 horas de agitação, separar a lixívia do resíduo restante, seja por filtração em um filtro de diâmetro médio de poros de $0,45 \mu\text{m}$, precedida eventualmente de uma filtração grosseira, seja por centrifugação de no mínimo 2000 g a fim de obter uma lixívia límpida, seguida de uma filtração ($0,45 \mu\text{m}$);
- d) A fase aquosa que constitui cada uma das lixívias propriamente ditas é conservada separadamente para toda operação posterior de caracterização, após tratamento prévio eventual, em função dos objetivos pesquisados;
- e) O teste de lixiviação foi realizado em triplicata para cada porcentagem de resíduo, para se ter representatividade nos resultados (figura 13).

FIGURA 13 – ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA



5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. INTRODUÇÃO

Visualmente, o lodo galvânico coletado na indústria Jahn Cromagem apresentava textura seca, granulometria semelhante à areia grossa e coloração verde, devido provavelmente à presença de cromo. No processo de mistura do lodo com o cimento, observa-se a exalação de forte odor de amônia.

Essa mistura foi objeto, ainda, de adição de cal hidratada, com a dupla finalidade de promover uma melhor solidificação da mistura e colaborar na liberação da amônia desta matriz durante a fase experimental. Como não foi possível esclarecer na própria indústria, o motivo da presença da amônia no lodo, procurou-se verificar através de pesquisas, como essa substância possa ter sido detectada. Os seguintes motivos podem sugerir a presença de amônia :

- o uso de hidróxido de amônio (NH_4OH) no tratamento do efluente para precipitar os metais e aumentar o pH;
- a presença de compostos orgânicos presentes nas reações industriais, resultando em compostos aminados que a partir de reações redox, libera a amônia sob a forma de íon amônio;
- a amônia pode ser suplementarmente formada devido à alcalinidade do cimento, a partir do íon amônio segundo (ROCCA; IACOVANE; BARROTTI, 1993).

Já o lodo da indústria Zinca Rápido era bastante úmido, com textura pastosa ou semi-sólida. Na medida em que os resíduos desta indústria eram dispostos em tanques separados, fez-se a caracterização do resíduo de cromo, separada do resíduo de zinco. Em seguida, misturaram-se os dois resíduos para moldar os CPs para posteriores análises.

As proporções 40/20/40, 30/20/50 e 30/10/60 (cimento/cal/resíduo) foram definidas a partir de testes preliminares realizados, que objetivaram desenvolver uma matriz suficientemente estável, do ponto de vista mecânico e que possibilitasse a constituição de corpos de prova passíveis de serem moldados, desmoldados e realizar a cura sem que se fragmentassem.

Outro fator importante observado foi que as matrizes pudessem conter a maior quantidade possível de resíduos na menor relação cimento cal, devido aos fatores de custos do processo.

Os resultados são mostrados a seguir, primeiramente, da indústria Jahn Cromagem, e em seguida, da indústria Zinca Rápido.

5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA DO LODO GALVÂNICO (JAHN CROMAGEM)

Os dados da tabela 7 permitem afirmar que o lodo é composto de 32,10% de água, com um total de 67,90 % de sólidos totais; 30,11% de sólidos voláteis, ou seja, de matéria orgânica contida no lodo e sua maior parte é constituída de sólidos fixos 69,89%. O valor da densidade real é elevado, quando comparado com resíduos de indústrias têxteis ($1,51 \text{ g/cm}^3$), estudados por PRIM (1998).

Segundo CAPUTO (1996), o valor da densidade depende do constituinte mineralógico da partícula. Para a maioria dos solos, seu valor varia entre 2,65 e 2,85 g/cm^3 , diminuindo para solos com alto teor de matéria orgânica e cresce para os solos ricos em óxidos de ferro.

A análise do íon NH_4^+ obteve 29,48 mg/l, assim como Na = 524,24 mg/l; K = 73,98 mg/l; Mg = 119,85 mg/l e Ca = 114,19 mg/l, todos analisados após ensaio de lixiviação do resíduo bruto.

Para os metais zinco e cromo, os valores apresentados foram de 4.712,12 mg/kg (0,47%) e 1.030,78 mg/kg (0,10%), respectivamente, sendo ambos analisados em base seca.

TABELA 7 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO GALVÂNICO

Características	Resultados
pH	8,21
Umidade natural	32,10 %
Sólidos totais	67,90 %
Sólidos fixos	69,89 %
Sólidos voláteis	30,11 %
Densidade real	2,24 g/cm ³
Zinco (Zn)	4.712,12 mg/kg
Cromo total (Cr)	1.030,78 mg/kg
Sódio (Na)	524,24 mg/l
Amônio (NH₄⁺)	29,48 mg/l
Potássio (K)	73,98 mg/l
Magnésio (Mg)	119,85 mg/l
Cálcio (Ca)	114,19 mg/l

5.2.1 Protocolo de Avaliação de Resíduos Sólidos Solidificados

Os resultados dos testes do protocolo francês podem ser visualizados na tabela 8, seguidos dos gráficos 1 a 5, para cada item analisado.

TABELA 8 – RESULTADO DO TESTE DO PROTOCOLO PARA O RESÍDUO 1

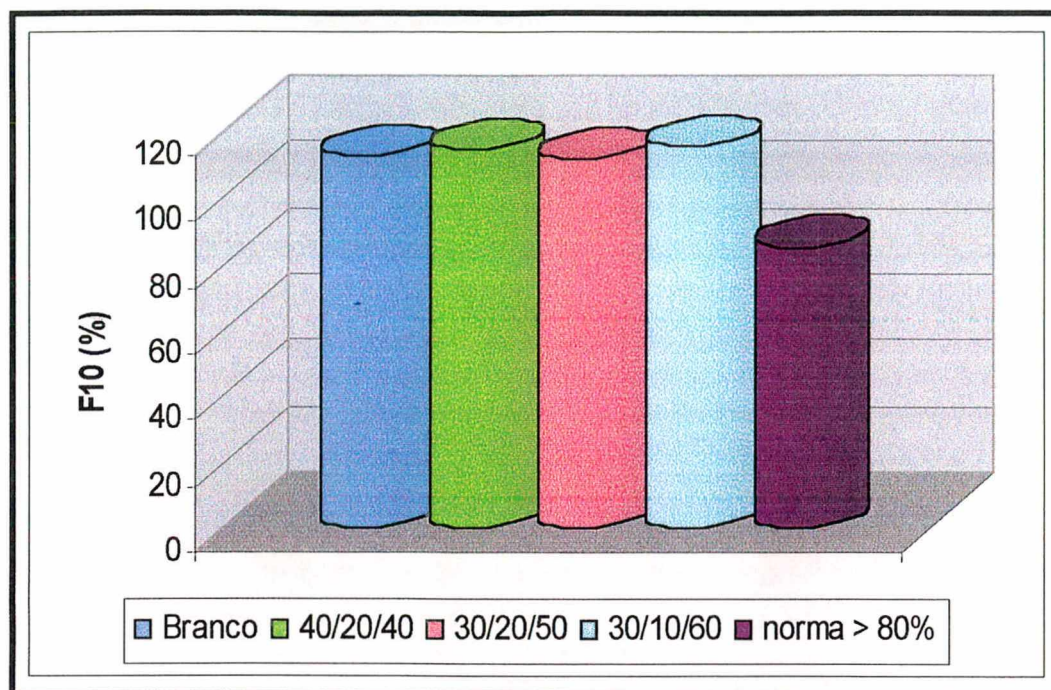
Ci/C/R	Branco	40/20/40	30/20/50	30/10/60	Norma Francesa
Itens					
F_{10} (%)	112,58	114,26	111,86	115,50	> 80%
CAA (%)	18,31	33,37	34,72	33,65	< 40%
F_i (%)	0,003	0,015	0,092	0,134	< 15%
F_s (%)	0,503	1,380	2,151	2,192	< 15%
$RC_{inicial}$ (kN/cm ²)	3,67	0,15	0,10	0,11	> 0,1 kN/cm ² *
RC_{final} (kN/cm ²)	3,67	0,15	0,07	0,08	Reduzir ≤ 30% da $RC_{inicial}$

LEGENDA:

F_{10} (%) – Fração de fragmentos superior a 10 mm	RC_{final} (kN/cm ²) – Resistência à compressão dos corpos de prova tendo suportado os ciclos de umidificação-secagem
CAA (%) – Capacidade de absorção em água	* 1 MPa = 10,197 kgf/cm ²
F_i (%) – Fração de material particulado	N = 0,10197 kgf/cm ²
F_s (%) – Fração de material solúvel	
$RC_{inicial}$ (kN/cm ²) – Resistência à compressão dos corpos de prova de material bruto inicial	

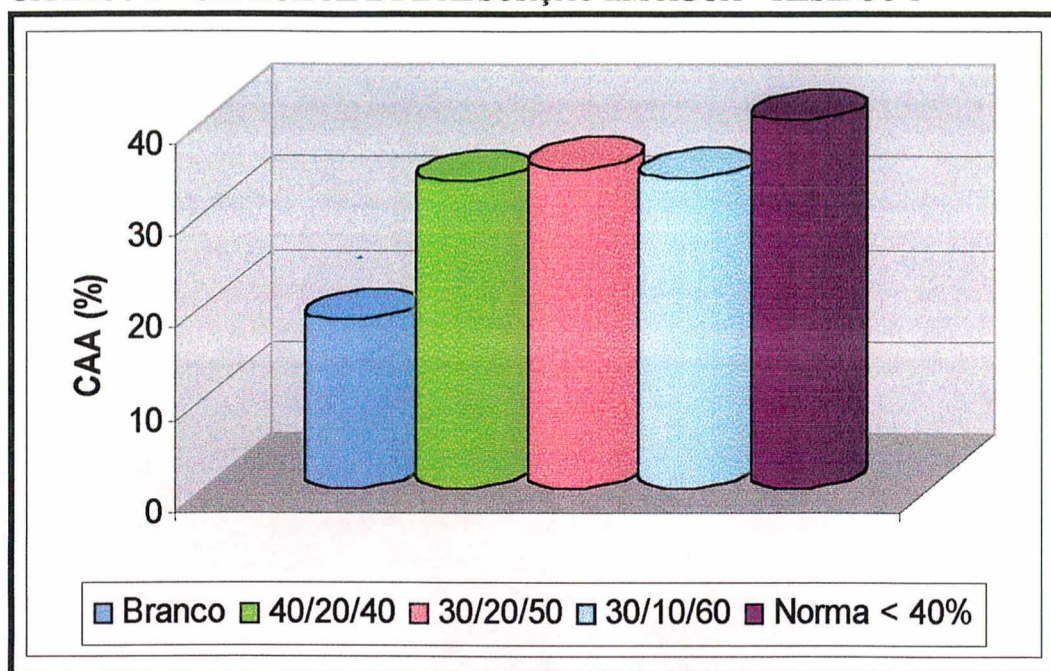
O gráfico 1, apresenta os resultados do ensaio de quantificação da degradação do estado físico dos CPs, fração de fragmentos superior a 10 mm. Segundo o protocolo, todo resíduo cuja amostra representativa contiver menos de 80 % em massa de fragmentos iniciais de tamanho superior a 10 mm, será excluído da aplicação da seqüência do protocolo. Verifica-se que todos os corpos de prova apresentam valores superiores a 80 %, ou seja, pode-se afirmar que não houve fragmentação importante dos CPs durante este ensaio. A matriz pode seguir os testes seguintes.

GRÁFICO 1 – FRAÇÃO DE FRAGMENTOS SUPERIOR A 10 mm – RESÍDUO 1



Os valores de capacidade de absorção em água (gráfico 2) dos CPs variaram de 18,31 % (menor valor, branco) a 34,72 % (maior valor, CP com relação 30/20/50). Percebe-se claramente que este parâmetro, representativo da porosidade aparente da matriz solidificada, praticamente duplica de valor com a adição de resíduos na massa de cimento/cal, sem que se observasse mudanças significativas quando a proporção de resíduo variava de 40 para 60 %. O limite definido pelo protocolo para este parâmetro é < 40 %, o que permite observar que as matrizes apresentam valores no limite superior definido, o que contudo, permitiu a continuidade dos experimentos de avaliação dos CPs. É importante lembrar que a umidade inicial do resíduo bruto era de aproximadamente 32 %.

GRÁFICO 2 – CAPACIDADE DE ABSORÇÃO EM ÁGUA – RESÍDUO 1



Os valores de F_i , (gráfico 3) ou seja material insolúvel, liberado pelas matrizes solidificadas, após ensaios de umidificação-secagem, apresentaram resultados dentro dos limites definidos pelo protocolo, ou seja, < 15 %. A mesma observação é válida para o parâmetro F_s (gráfico 4), fração solúvel. Estes resultados permitiram a continuidade dos ensaios definidos pelo protocolo.

GRÁFICO 3 – FRACÃO DE MATERIAL PARTICULADO – RESÍDUO 1

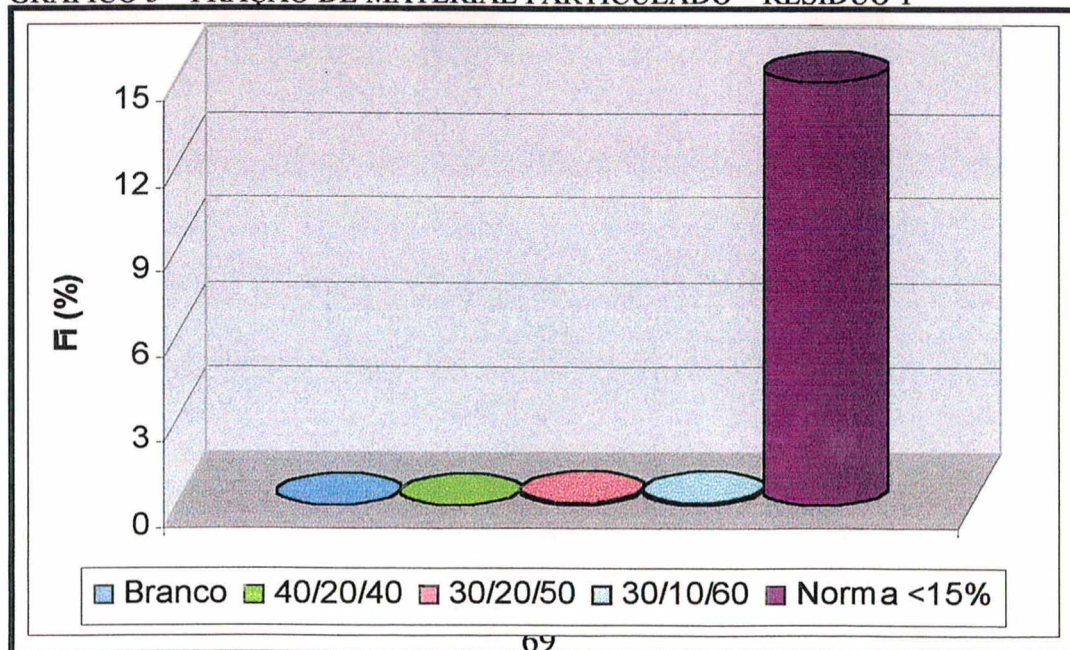
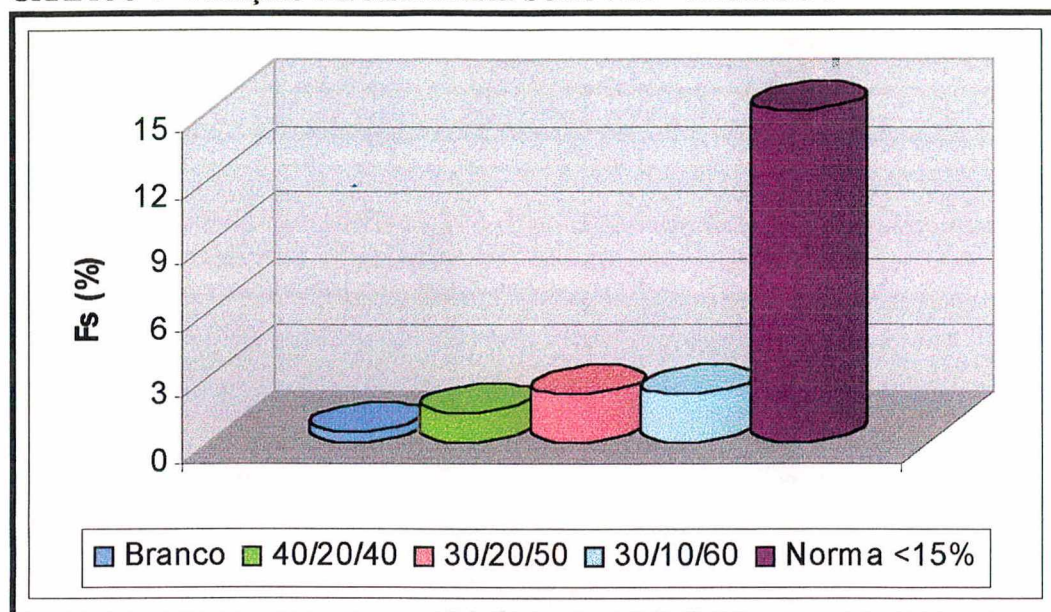


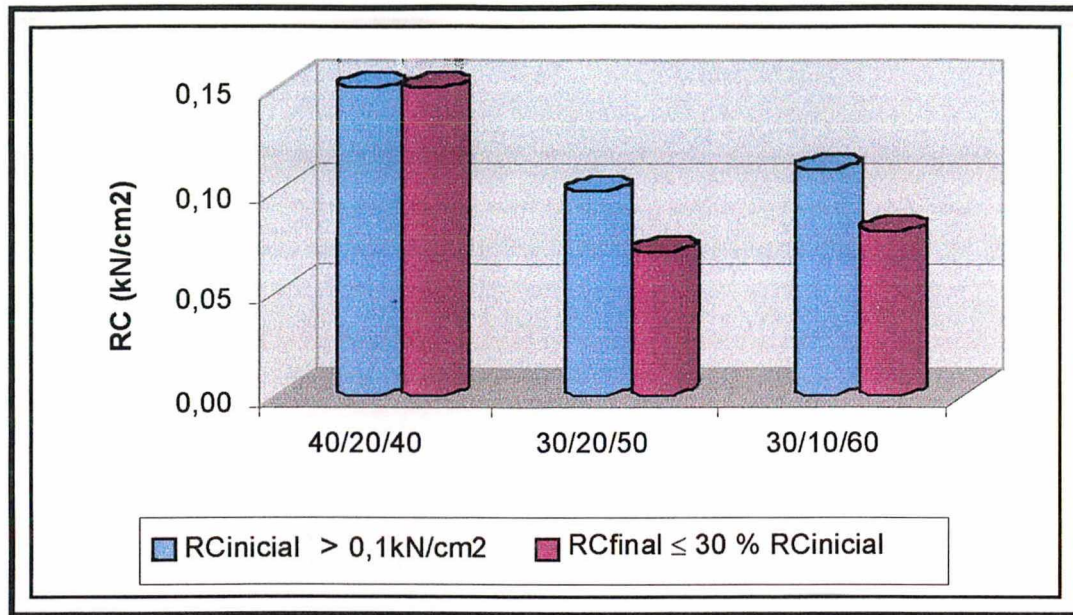
GRÁFICO 4 - FRAÇÃO DE MATERIAL SOLÚVEL – RESÍDUO 1



O gráfico 5 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à compressão, definidos pelo protocolo de avaliação de resíduos solidificados. Estes ensaios foram efetuados para caracterizar a resistência do resíduo no seu estado inicial e final dos ciclos de umidificação - secagem, em vista de apreciar a perenidade da estrutura maciça do material.

Analisando-se os resultados, pode-se dizer que todos obedeceram aos padrões limites, de acordo com a norma que estipula para $RC_{inicial} \geq 0,1 \text{ kN/cm}^2$ e para os CPs rompidos após o ciclo de umidificação-secagem - RC_{final} não ser inferior a 30% da $RC_{inicial}$. Os resultados experimentais obtidos estão dentro dos limites sugeridos pelo protocolo, porém verifica-se que se encontram muito próximos destes valores limites.

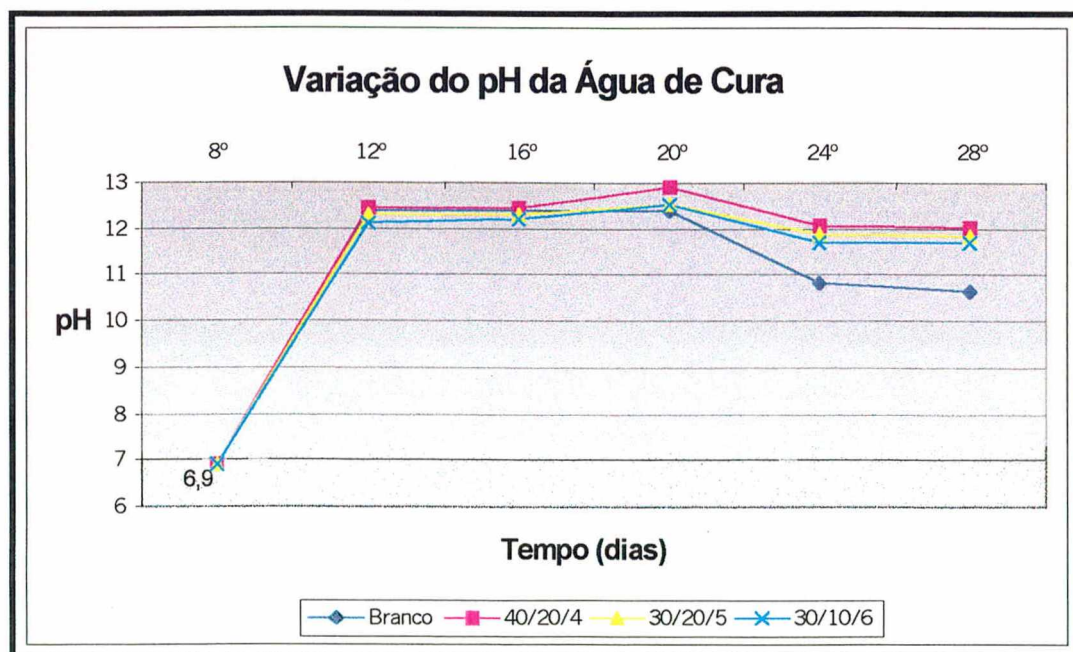
GRÁFICO 5 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO INICIAL E FINAL - RESÍDUO 1



5.2.2. Variação do pH x Tempo na Água de Cura

Esta análise foi realizada, durante o período de cura dos corpos de prova, para verificar se os elementos químicos se fixaram dentro da matriz ou se solubilizaram para o meio externo.

GRÁFICO 6 - GRÁFICO DO pH X TEMPO DA ÁGUA DE CURA - RESÍDUO 1



O gráfico 6 mostra a variação do pH da água de cura x tempo. Pode-se observar que o mesmo se manteve entre 12 e 13 na maior parte do ensaio, baixando gradativamente, até alcançar valores entre 11 e 12 já próximo dos 28 dias da cura. O valor 6,9 refere-se ao pH da água da torneira (foi usada água da torneira, com o intuito de se aproximar o máximo possível, como se estivesse sendo aplicado em escala real). Este valor manteve-se mais próximo da faixa ótima do pH, o que pode ser explicado devido este não conter resíduo em sua constituição.

Provavelmente, se o tempo de cura se estendesse por mais dias, a tendência do pH seria ficar na faixa de no máximo 9 e 10, como foi constatado por PRIM (1998). Este tipo de análise é fundamental para projetos com ênfase de aplicabilidade na construção civil. Como nosso objetivo é disposição em aterro sanitário, o tempo de cura, não foi prolongado por mais que 28 dias.

Segundo SLOOT (1991), a lixiviabilidade de produtos estabilizados com cimento é fortemente influenciada pela alta alcalinidade da matriz. O fator de retenção nestes produtos é função do pH. Logo, se pode dizer que houve uma estabilização parcial dos metais na matriz de cimento, uma vez que os mesmos foram verificados nas análises da água de cura como pode ser visto no item a seguir.

5.2.3. Análise dos Elementos Cr e Zn da Água de Cura

TABELA 9 - RESULTADO DE ZINCO E CROMO TOTAL NA ÁGUA DE CURA – RESÍDUO 1

Relação Ci/C/R*	Zinco (mg/kg)	Cromo total (mg/kg)
Branco	0,26	0,13
40/20/40	0,28	1,01
30/20/50	0,83	1,01
30/10/60	0,61	1,10
Bruto	4.712,12	1.030,78

* Ci/C/R – cimento/cal/resíduo

Após o término da cura dos CPs, a água foi analisada em termos de metais (Cr e Zn), podendo assim constatar se houve ou não uma estabilização desses metais na

matriz de cimento. Este fato foi comprovado, como pode-se observar na tabela 9, em que as concentrações dos elementos Cr e Zn são bem inferiores a do resíduo bruto.

5.2.4. Análise de NH_4^+ na Água de Cura e nos CPs Lixiviados

TABELA 10 – NH_4^+ LIBERADA NA ÁGUA DE CURA E APÓS LIXIVIAÇÃO – RESÍDUO 1

Relação Ci/C/R*	NH_4^+ na água de cura (mg/l)	NH_4^+ no lixiviado (mg/l)
Branco	1,619	0,000
40/20/40	13,977	6,725
30/20/50	14,677	5,361
30/10/60	11,300	6,427
Bruto	-	29,48

* Ci/C/R – cimento/cal/resíduo

Como se pode observar na tabela 10, houve uma redução considerável (devido a adição da cal) das concentrações do íon amônio tanto na água de cura como no lixiviado se comparado com a concentração deste íon no resíduo bruto. Este fato é notado principalmente durante o processo de secagem dos CPs, como pode ser visto na figura 14, na qual, antes da adição da cal, são visíveis as fissuras causadas pela ação da amônia nos CPs, prejudicando assim sua solidificação.

Esta diferença antes e após a adição da cal, também, é notada através do odor, pois o mesmo é observado com grande intensidade, principalmente durante o preparo da argamassa e da cura, enquanto que, após o tratamento com cal, este cheiro era sentido apenas durante a reação da cal com o resíduo, já quase não sendo mais sentido nos demais processos.

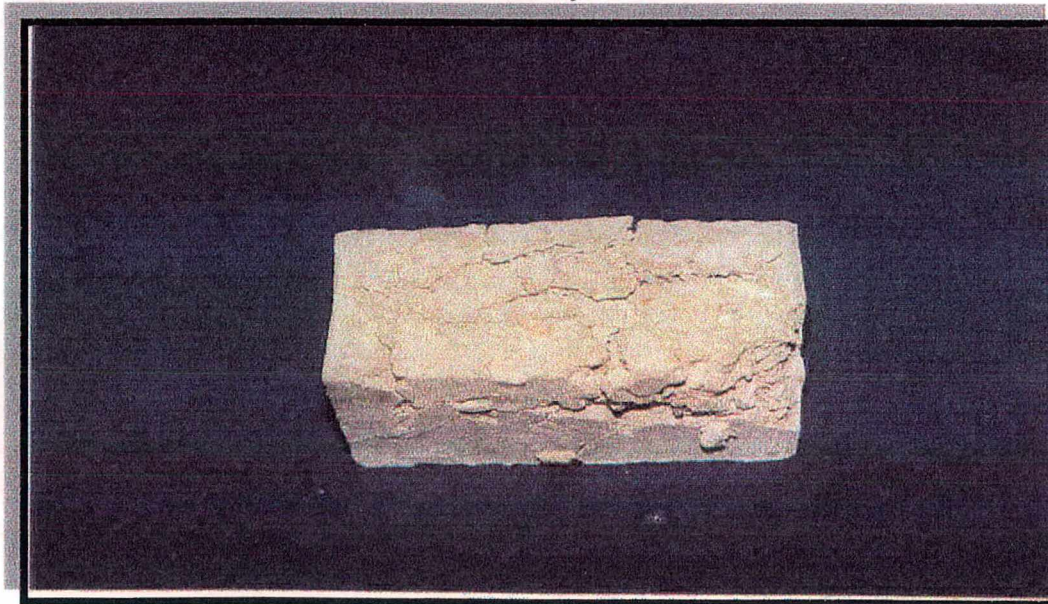
Como o resíduo da indústria Jahn Cromagem continha 29,48 mg/l de amônia, como visto na tabela 7 (quantidade suficiente para prejudicar a solidificação dos CPs),

o mesmo foi tratado com cal com o intuito de diminuir seu efeito durante o processo de endurecimento do cimento.

Conforme LEA (1970), "a amônia é liberada pela reação de sais de amônia com cal. Deste modo, cloretos de amônia ou soluções de nitrato dissolvem gradualmente a cal do concreto, enfraquecendo-o".

Sendo assim, pode-se afirmar que compostos de amônia reagem com o cálcio (Ca) nas fases reativas do cimento, causando a evaporação da amônia, retardando a fase original do cimento de hidratar e solidificar. Para efeito de controle, foram feitas análises de cromatografia líquida por troca iônica - para NH_4 .

FIGURA 14 – CORPO DE PROVA SEM ADIÇÃO DE CAL DO RESÍDUO 1



5.2.5. Concentração dos Elementos Químicos no Lixiviado

Na medida em que as matrizes solidificadas foram aprovadas nos ensaios definidos pelo protocolo de avaliação de resíduos solidificados, procedeu-se então ao ensaio de lixiviação dos CPs. A tabela 11 abaixo apresenta os resultados destes ensaios de lixiviação.

TABELA 11 - RESULTADO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO LIXIVIADO – RESÍDUO 1

Relação Ci/C/R***	Na (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	Zn (mg/l)	Cr (mg/l)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)
Branco	174,03	659,83	4,03	11,37	< 0,01*	< 0,02*	< 0,04	< 0,09
40/20/40	25,20	2,11	174,13	N.D.**	< 0,01*	< 0,02*	< 0,06	< 0,11
30/20/50	31,68	1,10	182,19	N.D.**	< 0,01*	< 0,02*	< 0,06	< 0,12
30/10/60	43,72	N.D.**	200,96	N.D.**	< 0,01*	< 0,02*	< 0,06	< 0,12
Bruto	524,24	73,98	119,85	114,19	0,04	< 0,02*	0,40	< 0,20

* Limite de detecção do aparelho: Cr - < 0,02 mg/l e Zn - < 0,01 mg/l

** N.D.: não detectável

*** Ci/C/R: cimento/cal/resíduo

Limites admissíveis:

Cromo Total - < 50 mg/kg	Zinco Total - < 250 mg/kg
--------------------------	---------------------------

Pode-se observar uma diminuição considerável dos elementos Na, K e principalmente do Ca. Para o Mg, houve um aumento da concentração, conforme aumentava-se a proporção de resíduo, porém as concentrações são superiores às do resíduo bruto. Este fato pode ser explicado pela presença deste íon no cimento e cal. As análises de Ca, porém, fogem a esta regra, pois causa estranheza não detectarem estes elementos nos lixiviados. Portanto, para estes elementos recomenda-se que em um outro trabalho se faça um acompanhamento mais detalhado.

Para os resultados dos metais cromo e zinco no lixiviado com 40, 50 e 60 % de resíduo detectado pela análise de absorção atômica foram abaixo do limite de detecção do aparelho, com < 0,01 mg/l e < 0,02 mg/l para zinco e cromo respectivamente. Sendo assim, pode-se afirmar que os resultados obtidos ficaram dentro dos limites estipulados pela Norma Francesa < 250 mg/kg para zinco e < 50 mg/kg para cromo total, JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE In: SING-TENIERE (1998).

Conforme SLOOT (1991), a lixiviabilidade de produtos estabilizados com cimento é fortemente influenciada pela alcalinidade da matriz, e a maioria dos íons tem lixiviação mínima na faixa de pH 7 a 10. Na medida em que a água utilizada apresentava pH neutro e o pH do cimento e da cal é aproximadamente 12, pode-se

dizer que os metais contidos nestas matrizes permaneceram imobilizados dentro da matriz. Este resultado poderia ser diferente, caso a metodologia adotada para lixiviação fosse outra como, por exemplo, a NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos, no qual o pH durante o processo fica em torno de 5,0, possibilitando a mobilização dos metais para o meio circundante.

Para CHAMIE (1994) o processo de S/E, em matrizes de cimento, é particularmente eficiente para resíduos com altos teores de metais tóxicos, porque o pH da matriz de cimento favorece a transformação de cátions em hidróxidos e carbonatos insolúveis e muitos íons podem ser incorporados à estrutura cristalina da matriz de cimento.

5.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA DO LODO GALVÂNICO (ZINCA RÁPIDO)

TABELA 12 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO GALVÂNICO

Parâmetros	Resultados	
	Resíduos de Zinco	Resíduos de Cromo
pH	8,18	7,00
Umidade natural	95,87 %	87,06 %
Sólidos totais	4,13 %	12,94 %
Sólidos fixos	57,28 %	81,03 %
Sólidos voláteis	42,72 %	18,97 %
Densidade real	2,41 g/cm ³	2,42 g/cm ³
Zinco	230.300,00 mg/kg	1.300,00 mg/kg
Cromo total	290.700,00 mg/kg	13.600,00 mg/kg
Sódio (Na)	N.D. *	28,52 mg/l
Potássio (K)	8,66 mg/l	6,12 mg/l
Magnésio (Mg)	N.D. *	3,49 mg/l
Cálcio (Ca)	7,58 mg/l	15,73 mg/l

N.D. * não detectável

Como pode ser observado na tabela 12, o resíduo desta indústria tem grande diferença, em relação aos sólidos, sendo sua maior parte composto por sólidos fixos - 81,03%, quando comparado aos resíduos da Jahn Cromagem. A umidade era bastante alta, sendo 95,87% para resíduo de zinco e 87,06% para resíduo de cromo. Esta diferença, se comparada com os resíduos da Jahn, aconteceu porque a água de banho dos metais não é misturada nos tanques, com isso, seu processo de secagem é baixo (pois o resíduo do banho de ferro ajuda no processo de endurecimento do resíduo) e o resíduo final fica com textura pastosa.

A densidade real foi determinada em 2,41 e 2,42 g/cm³ para zinco e cromo respectivamente, mostrando que é um valor alto, se comparado com resíduos com maiores teores de matéria orgânica, como foi visto no item 5.2. Como o resíduo de cromo era disposto em tanque separado do resíduo de zinco, analisaram-se separadamente os metais para cada resíduo, verificando, assim, a contaminação por outros metais em cada resíduo.

Deste modo, pode-se observar que, independente do resíduo, ambos possuem os dois metais, sendo 230.300,00 mg/kg (23,03%) de zinco e 1.300,00 mg/kg (0,13%) de cromo para o resíduo do tanque de zinco e 290.700,00 mg/kg (29,07%) de zinco e 13.600,00 mg/kg (1,36%) de cromo para o resíduo do tanque de cromo.

Este fato evidencia a contaminação do resíduo de cromo pelo resíduo de zinco e vice-versa, o que já era esperado, uma vez que os tanques de destinação final dos resíduos não são exclusivos para cada banho, pois servem tanto para o cromo como para zinco.

5.3.1. Protocolo de Avaliação de Resíduos Sólidos Solidificados

Pode-se constatar que segundo o protocolo francês para resíduos solidificados, obteve-se o mesmo perfil, tanto para a indústria Zinca Rápido como para Jahn Cromagem. Os resultados dos testes são mostrados na tabela 13, seguido dos gráficos

8 a 13 para cada item analisado e da respectiva discussão, como para os mesmos segue como para a indústria Jahn, estando todos de acordo com a Norma Francesa.

TABELA 13 – RESULTADO DO TESTE DO PROTOCOLO DO RESÍDUO 2

Ci/C/R	Branco	40/20/40	30/20/50	30/10/60	Norma Francesa
Itens					
F₁₀ (%)	112,58	118,82	117,75	113,30	> 80%
CAA (%)	18,31	31,34	33,35	34,50	< 40%
F_i (%)	0,003	0,008	0,016	0,013	< 15%
F_s (%)	0,503	0,697	2,297	1,055	< 15%
RC_{inicial} (kN/cm²)	3,67	1,37	0,47	0,22	> 0,1 kN/cm ² *
RC_{final} (kN/cm²)	3,67	0,96	0,33	0,39	Reduzir ≤ 30% da RC _{inicial}

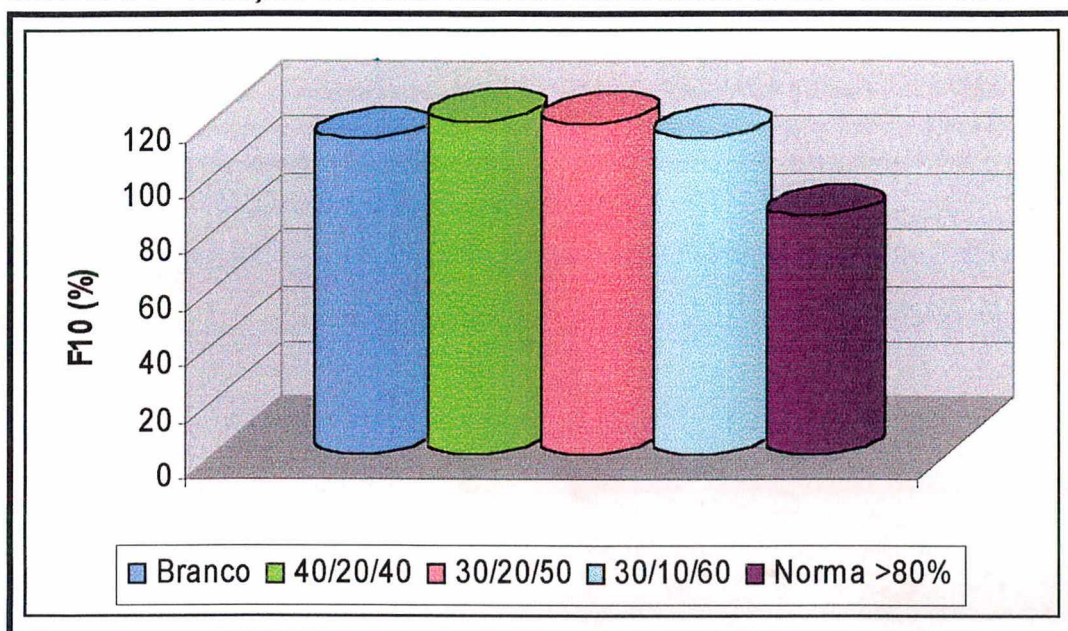
LEGENDA:

F ₁₀ (%) – Fração de fragmentos superior a 10 mm	RC _{final} (kN/cm ²) – Resistência à compressão dos corpos de prova tendo suportado os ciclos de umidificação-secagem
CAA (%) – Capacidade de absorção em água	* 1 MPa = 10,197 kgf/cm ² ;
F _i (%) – Fração de material particulado	N = 0,10197 kgf/cm ²
F _s (%) – Fração de material solúvel	
RC _{inicial} (kN/cm ²) – Resistência à compressão dos corpos de prova de material bruto inicial	

O gráfico 7 apresenta os resultados do ensaio de quantificação da degradação do estado físico dos CPs, fração de fragmentos superior a 10 mm. Segundo o protocolo, todo resíduo cuja amostra representativa contiver menos de 80 % em massa de fragmentos iniciais de tamanho superior a 10 mm, será excluído da aplicação da seqüência do protocolo. Verifica-se que todos os corpos de prova apresentam valores superiores a 10 mm (a norma indica o valor superior a 80 %), assim como para a indústria Jahn. Comparando os resultados das duas indústrias, observa-se que apenas para os CPs de proporção 10/20/60, a fração de fragmentos é menor para a indústria

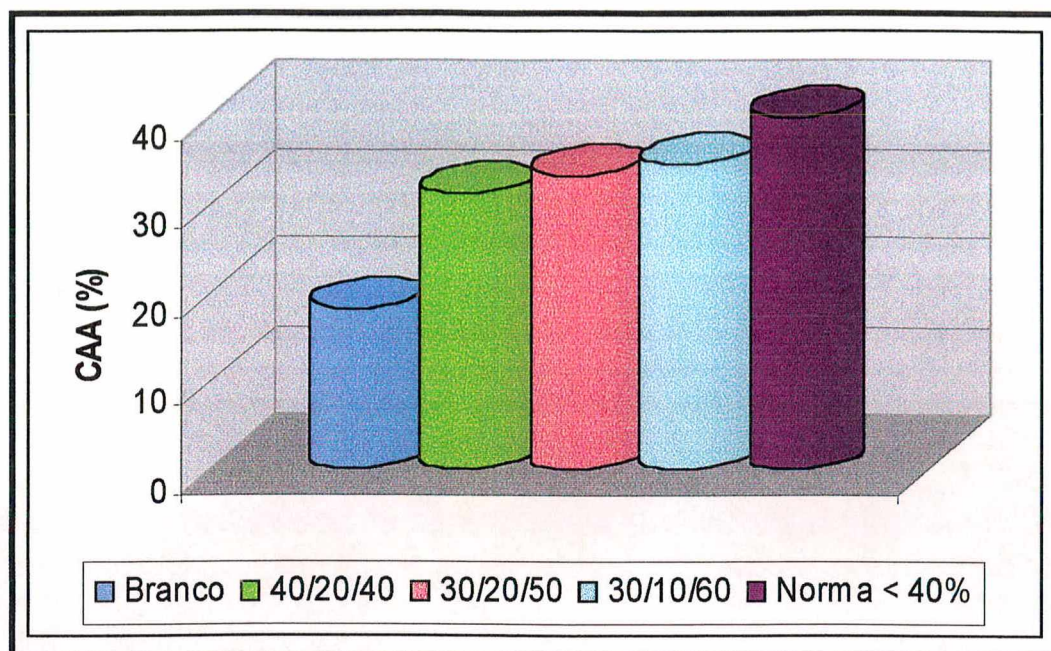
Zinca Rápido, estando as demais proporções com os valores superiores ao da indústria Jahn. Deste modo, pode-se afirmar que não houve fragmentação importante dos CPs, durante este ensaio, podendo ser encaminhados para os testes seguintes.

GRÁFICO 7 – FRAÇÃO DE FRAGMENTOS SUPERIOR A 10 mm – RESÍDUO 2



Os valores de capacidade de absorção em água (gráfico 8) dos CPs variaram de 18,31 % (menor valor, branco) a 34,50 % (maior valor, CP com relação 30/20/60). Para a indústria Jahn, o maior valor ocorreu no CP de relação 30/20/50. Ainda assim, pode-se perceber claramente, assim como para a Jahn, que este parâmetro representativo da porosidade aparente da matriz solidificada, praticamente duplica de valor com a adição de resíduos na massa de cimento/cal, sem se observarem mudanças significativas quando a proporção de resíduos varia de 40 para 60 %. O limite definido pelo protocolo para este parâmetro é de < 40 %, estando todos os CPs de acordo com este parâmetro, permitindo a continuidade dos experimentos de avaliação dos CPs. Lembrando que a umidade inicial dos resíduos brutos era de aproximadamente 95 % e 87 % para zinco e cromo respectivamente.

GRÁFICO 8 – CAPACIDADE DE ABSORÇÃO EM ÁGUA – RESÍDUO 2



Os valores de F_i , (gráfico 9) ou seja material insolúvel, liberado pelas matrizes solidificadas, após ensaios de umidificação - secagem, assim como para a indústria Jahn, apresentaram resultados dentro dos limites definidos pelo protocolo < 15 %, estando todos abaixo de 1%.

Para os parâmetro F_s (gráfico 10) fração solúvel, todos os CPs também ficaram dentro do limite definido pelo protocolo < 15 %, sendo os resultados apresentados um pouco menores que o da Jahn, com exceção do CP 30/20/50 com 2,30 %, superior ao da Jahn de 2,15 %. Esta diferença não tem significado importante na fração solúvel, uma vez que os mesmos estão bem abaixo do limite estipulado pela norma, como dito anteriormente. Em seguida, os CPs foram encaminhados para os ensaios posteriores.

GRÁFICO 9 – FRAÇÃO DE FRAGMENTOS INSOLÚVEIS – RESÍDUO 2

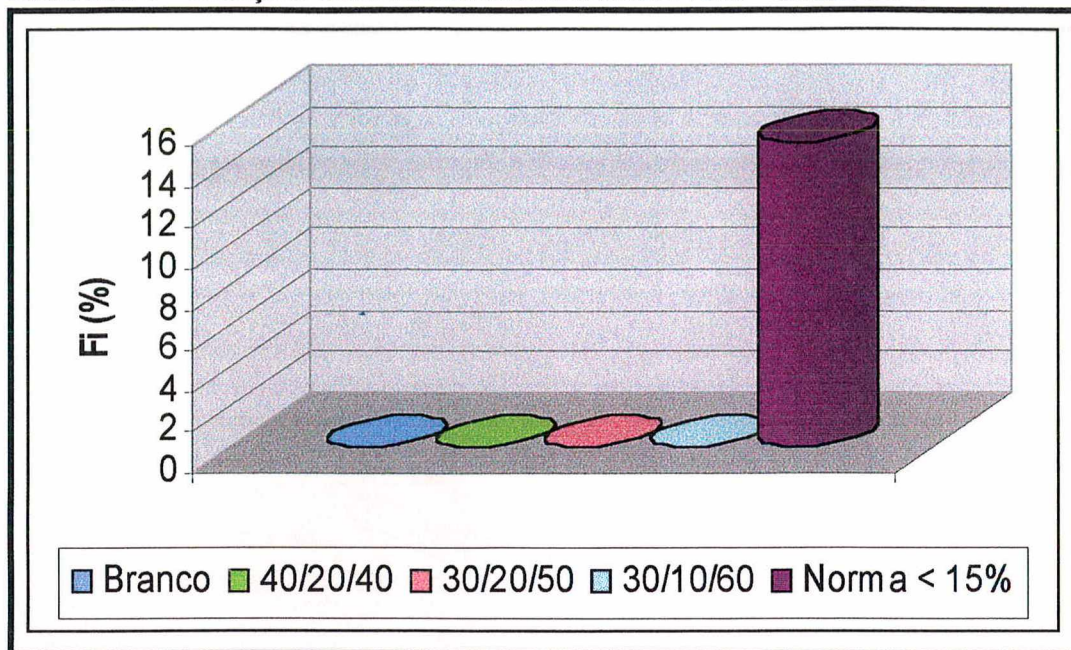
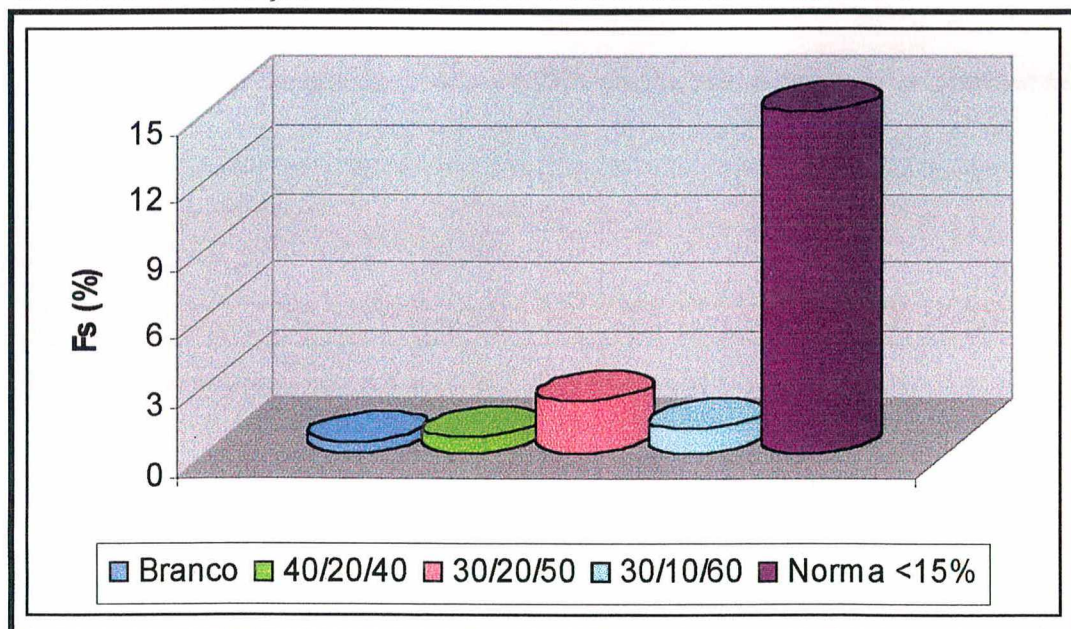


GRÁFICO 10 – FRAÇÃO DE FRAGMENTOS SOLÚVEIS – RESÍDUO 2



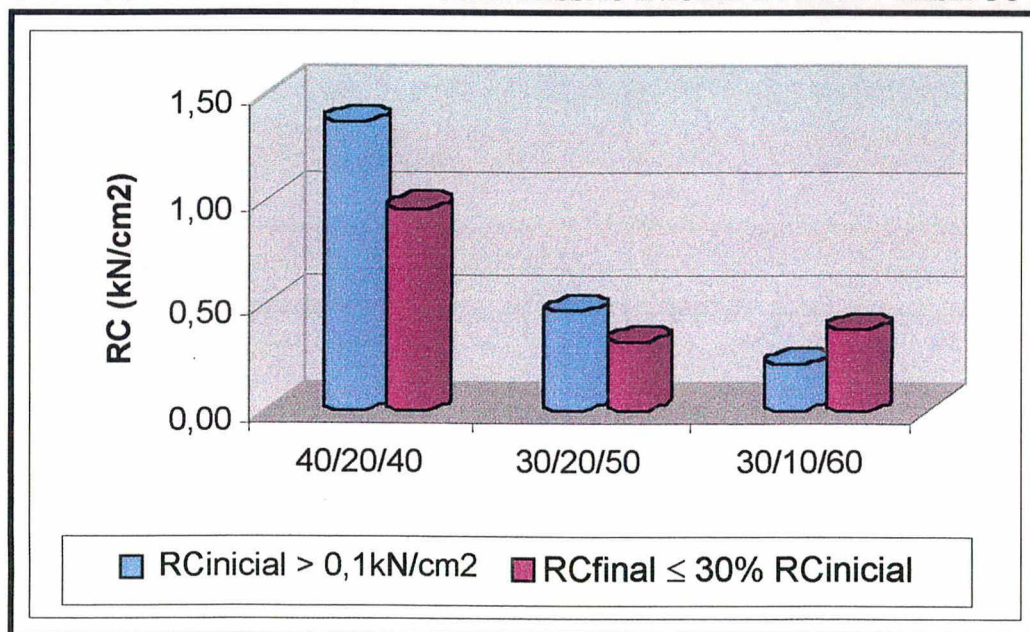
O gráfico 11 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à compressão, definidos pelo protocolo de avaliação de resíduos solidificados. Os mesmos foram efetuados no seu estado inicial e no término dos ciclos de umidificação – secagem,

assim como para a indústria Jahn, em vista de apreciar a perenidade da estrutura maciça do material.

Para os ensaios de $RC_{inicial}$, todos os CPs ficaram dentro do limite estipulado pelo protocolo de $RC_{inicial} \geq 0,1 \text{ kN/cm}^2$. Comparando estes resultados com os da Jahn, pode-se observar uma resistência inicial superior, principalmente em relação aos CPs moldados com 40/20/40, que para a Zinca Rápido foi $1,37 \text{ kN/cm}^2$ e para a Jahn, $0,15 \text{ kN/cm}^2$. Este fato nos mostra que a utilização do resíduo da Zinca Rápido na técnica de solidificação, proporcionou uma resistência maior aos CPs que o resíduo da Jahn, provavelmente por não apresentar amônia em sua composição.

Os resultados dos ensaios de RC_{final} ficaram dentro dos limites da norma de $RC_{final} \leq 30\% \text{ RC}_{inicial}$, sendo que, para o CP moldado com 30/10/60 da indústria Zinca Rápido, a RC_{final} aumentou ao invés de diminuir.

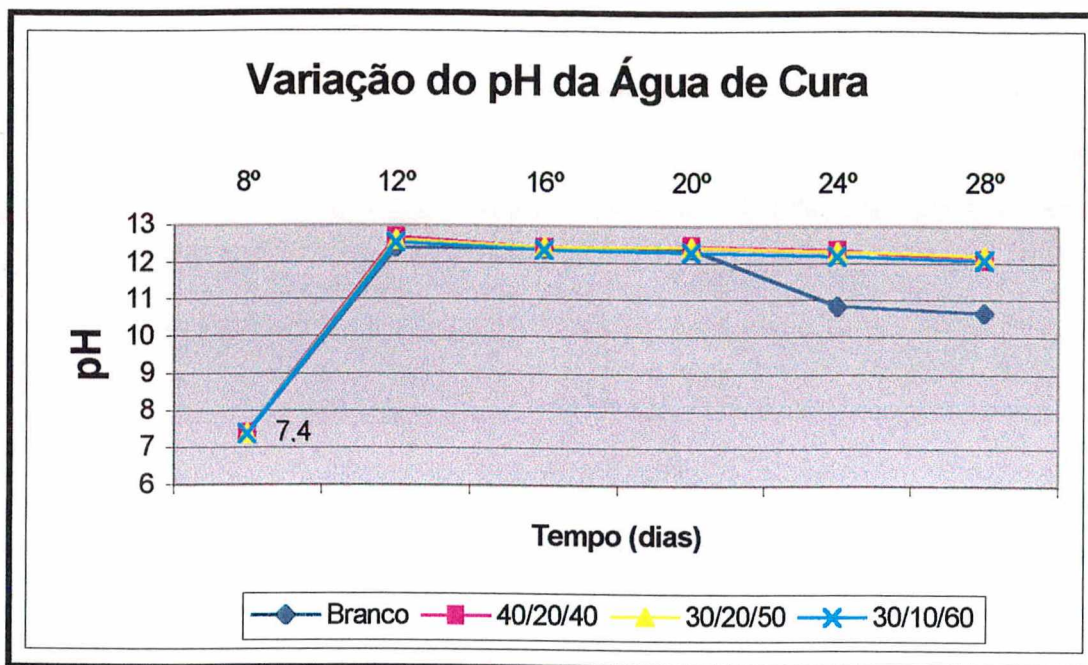
GRÁFICO 11 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO INICIAL E FINAL – RESÍDUO 2



5.3.2. Variação do pH x Tempo na Água de Cura

Esta análise foi realizada durante o período de cura dos corpos de prova e teve o mesmo objetivo da indústria Jahn Cromagem, o de verificar se os elementos químicos se fixaram dentro da matriz ou solubilizaram para o meio externo.

GRÁFICO 12 - GRÁFICO DO PH X TEMPO DA ÁGUA DE CURA – RESÍDUO 2



Para o gráfico 12, pode-se dizer que o comportamento do pH x tempo da água de cura da indústria Zinca Rápido teve pouca diferença em relação a indústria anterior. Para esta indústria, a água utilizada no processo da cura foi a destilada pH 7,4 (para verificar se haveria uma diferença significativa no resultado, comparando com água de torneira). Se compararmos os resultados, o que se pode observar, é que a variação do pH com água de torneira foi mais instável, ou seja, os valores do pH variaram durante os 28 dias, vindo a baixar somente nos últimos dias de cura. Já a variação do pH com água destilada, foi mais estável, baixando muito pouco, conforme os dias de cura se passavam.

Deste modo, pode-se dizer o mesmo que foi dito para a indústria Jahn, que segundo SLOOT (1991), devido à alta alcalinidade da matriz, a retenção dos metais é

função do pH e como este pH ficou na faixa de 12, pode-se dizer, como no item 5.2.2., que provavelmente se o tempo de cura fosse prolongado, a tendência desse pH seria baixar entre 10 e 11. Deste modo, pode-se dizer que houve estabilização parcial dos metais na matriz de cimento, que pode ser constatada a seguir.

5.3.3. Análise dos Metais da Água de Cura

TABELA 14 - RESULTADO DE ZINCO E CROMO NA ÁGUA DE CURA – RESÍDUO 2

Relação Ci/C/R	Zinco (mg/kg)	Cromo total (mg/kg)
Branco	0,26	0,13
40/20/40	116,19	0,16
30/20/50	570,10	0,46
30/10/60	1.142,85	0,78
Bruto Zinco	230.300,00	1.300,00
Bruto Cromo	290.700,00	13.600,00

As análises dos metais Cr e Zn podem ser observadas na tabela 14, nas quais verifica-se um aumento da concentração de zinco, conforme se aumentava a concentração de resíduo. Ainda assim, tais concentrações foram bem abaixo se comparado com a concentração no resíduo bruto. Logo, pode-se dizer que durante o processo de cura, houve uma estabilização considerável dos metais, se comparada com a concentração bruta do resíduo, principalmente em se tratando do cromo.

5.3.4. Concentração dos Elementos Químicos após Lixiviação

TABELA 15 - RESULTADO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO LIXIVIADO – RESÍDUO 2

Relação Ci/C/R**	Na (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	Zn (mg/l)	Cr (mg/l)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)
Branco	174,03	659,83	4,03	11,37	< 0,01*	< 0,02*	< 0,04	< 0,09
40/20/40	27,46	5,79	3,16	119,71	< 0,01*	< 0,02*	< 0,05	< 0,11
30/20/50	3,73	45,07	1,06	196,76	0,70	< 0,02*	4,06	< 0,12
30/10/60	2,40	33,63	0,60	197,32	2,26	< 0,02*	14,60	< 0,13
Bruto Zn	N.D.	8,66	N.D.	7,58	1150,00	< 0,02*	11500,0	< 0,20
Bruto Cr	28,52	6,12	3,49	15,73	24,50	3,10	245,00	31,00

* Limite de detecção do aparelho: Cr - < 0,02 mg/l e Zn - < 0,01 mg/l

** Ci/C/R: cimento/cal/resíduo

Limites admissíveis:

Cromo Total - < 50 mg/kg	Zinco Total - < 250 mg/kg
--------------------------	---------------------------

Para os elementos Na e K observa-se que nos, CPs com 40 %, 50 % e 60 % de resíduo, houve uma diminuição destes elementos, assim como houve para a indústria Jahn. Já o Mg diminuiu com o aumento da adição de resíduo. Para o elemento Ca, ocorreu o contrário da indústria Jahn, Logo, houve um aumento deste elemento no resíduo tratado devido à adição do cimento e da cal.

Quanto aos resultados das concentrações de cromo e zinco presentes no lixiviado da indústria Zinca Rápido, pode-se dizer o mesmo comentado da indústria Jahn, com relação a lixiviabilidade dos metais.

Para entender melhor os resultados da tabela 15, na qual encontrou-se uma concentração de zinco e cromo maior que nos resultados da Jahn, pode-se justificar pelo fato de o resíduo da Zinca Rápido estar com uma concentração bruta bem superior ao da Jahn, tanto na caracterização, como no lixiviado bruto de zinco e cromo respectivamente. Estes valores correspondem a uma lixiviação de uma

quantidade maior de metais. Ainda assim, os valores para 40, 50 e 60 % de resíduo ficaram dentro dos limites estipulados pela Norma Francesa, os quais foram: 4,06 mg/kg de zinco para 30/20/50 e 14,60 mg/kg de zinco para 30/10/60, sendo ambos < 250 mg/kg de zinco (Norma Francesa). Para as demais proporções de resíduo não foram detectados os metais cromo e zinco. Portanto, pode-se dizer que, neste caso, houve uma imobilização dos metais na matriz de cimento.

5.3.5. Cálculo da Eficiência da Técnica de Solidificação/Estabilização

Este cálculo foi feito baseado em CHANNEL; WAKEMAN; CRAIG (2000), para poder visualizar melhor a eficiência desta tecnologia para cada porcentagem de resíduo usado durante todo o experimento. Este procedimento foi feito apenas para a indústria Zinca Rápido, uma vez que para a indústria Jahn Cromagem, não houve necessidade, já que os valores foram detectados abaixo do limite do aparelho, ou seja, eficiência maior que 99,99 %. A Eficiência de estabilização dos metais foi calculada pela fórmula seguinte:

$$\%EE = \frac{(CLb - CLt)}{CLb} \times 100$$

Em que :

EE - eficiência de estabilização (%)

CLb – concentração do lixiviado bruto (mg/kg)

CLt – concentração do lixiviado tratado (mg/kg)

TABELA 16 – EFICIÊNCIA DA TÉCNICA S/E DO RESÍDUO 2

Relação Ci/C/R**	Zinco %	Cromo total %
40/20/40	99,999*	99,999*
30/20/50	99,998	99,999*
30/10/60	99,994	99,999*

* Como a CLt. foi < 0,02mg/l, pode-se dizer que a EE pode ser maior que o exposto acima

** Ci/C/R: cimento/cal/resíduo

6. CONCLUSÕES

A respeito das bibliografias consultadas sobre a tecnologia de S/E, pode-se concluir que existem várias publicações no exterior, principalmente nos Estados Unidos e na França. No Brasil este número ainda é limitado, mas vem crescendo progressivamente devido ao sucesso que esta tecnologia vem despertando.

Quanto à metodologia empregada no presente trabalho para as relações de cimento/cal/resíduo, pode-se concluir os objetivos esperados de solidificar e imobilizar os contaminantes na matriz de cimento foram alcançados, porém, isso não quer dizer que essas relações de 40/20/40, 30/20/50 e 30/10/60 sejam as ideais, podendo-se realizar outros testes, com outras proporções de cimento/cal/resíduo visando resultados ainda melhores. A utilização de cal, como aditivo para os resíduos 1 e 2, foi bastante satisfatória, uma vez que diminuiu a ação da amônia no processo de solidificação com cimento do resíduo da Jahn Cromagem, e solidificou os CPs moldados com resíduo da Zinca Rápido que se fragmentavam em contato com a água. Do ponto de vista econômico esta tecnologia é viável, pois diminui a quantidade de cimento usado nas argamassas.

Para a caracterização dos resíduos, a metodologia empregada proporcionou satisfatoriamente a obtenção de resultados consistentes, realizados em absorção atômica, cromatografia de troca iônica, entre outros. Outras análises também poderiam ser realizadas como, por exemplo, o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para se obter maiores informações sobre tais resíduos. Esta análise não pôde ser realizada devido ao aparelho não estar em condições de uso.

A metodologia aplicada ao protocolo de preparação da argamassa foi adequada. Entretanto esta metodologia é diferente daquela aplicada à construção civil. Esta técnica foi adotada, conforme o objetivo exposto de dispor os CPs solidificados em

aterro, não sendo necessário seguir, com tanto rigor, os procedimentos utilizados numa construção.

Conclui-se que o protocolo francês de lixiviação de resíduos solidificados tem sua importância, uma vez que foi elaborado para a tecnologia de S/E de resíduos, que após a realização dos testes, indicam se os CPs moldados com resíduo estão aptos para seguirem o ensaio de lixiviação na sua forma maciça. Para tornar mais aplicável a metodologia do protocolo, mudanças poderiam ser feitas, uma vez que foram necessárias algumas adaptações em seu procedimento.

Com relação aos resultados de Cr e Zn, apresentados após o ensaio de lixiviação, pode-se concluir que foram bastante satisfatórios, tanto para a indústria Jahn Cromagem como para a indústria Zinca Rápido. Estes apresentaram, em sua maioria, valores abaixo de 0,01 mg/l para Zn e 0,02 mg/l para Cr (limite de detecção do aparelho absorção atômica), obtendo-se uma eficiência superior a 99 %. Concluiu-se, também, em função destes resultados obtidos, que o pH da água de lixiviação é um parâmetro muito importante a ser considerado, podendo alterar significativamente os resultados analíticos. Neste caso, torna-se necessário um acompanhamento desse ensaio com pH diferentes, para que se possa concluir com segurança os resultados finais. Estes ensaios não foram realizados devido ao custo das análises.

A análise do protocolo para os CPs moldados com resíduo 1, ficou dentro dos limites estipulados pelo protocolo francês. O teste de RC foi o que chegou mais próximo deste limite. Isto pode ter ocorrido devido ao fato dos CPs serem os mesmos em todas as seções do protocolo, tornando-os mais fracos. Com relação à $RC_{inicial}$, apesar do objetivo deste trabalho não ser voltado para a construção civil, pode-se dizer que os CPs, moldados com 40/20/40, ou seja, 40% de resíduo, obtiverem uma resistência de 1,5 MPa, alcançando os valores mínimos de resistência para tijolo maciço, variando de 1,5 a 4,0 MPa conforme NBR 7170. Resultados ainda melhores

foram alcançados nas análises dos CPs moldados com resíduo 2 e estes CPs, também moldados com 40% de resíduo, obtiveram uma resistência de 13 MPa, estando de acordo com a NBR 6136 que apresenta os valores variando de 4,5 a 16,0 MPa para bloco vazado de concreto simples, com função estrutural e, em média 2,5 Mpa, para blocos sem função estrutural.

Utilizando a Norma Francesa, pode-se afirmar que o objetivo geral da técnica de solidificação dos metais cromo e zinco em matrizes de cimento foi alcançada, uma vez que houve uma redução considerável nos resultados dos resíduos tratados, comparados com os resíduos sem tratamento. O mesmo pode-se dizer para os objetivos específicos pois houve uma melhoria significativa nas características físicas e químicas dos resíduos estudados, proporcionando facilidade no manuseio destes, assim como a diminuição da transferência dos contaminantes. Contudo recomenda-se um cuidadoso estudo sobre a disposição destas matrizes em aterro a fim de que se possa optar por aterros sanitários ou industriais.

Concluindo, pode-se dizer que todas as formas de encapsulamento de resíduos têm sua importância, vantagens e desvantagens, mas a tecnologia de encapsulamento, baseada em matrizes de cimento, ainda é a mais satisfatória em termos gerais, por apresentar resultados finais, de acordo com a norma, além de ser economicamente viável, se compararmos com outras, como, por exemplo, o encapsulamento em termoplásticos, de alto custo e que exige de mão-de-obra especializada. A tecnologia em matrizes de cimento é de suma importância para as indústrias que geram resíduos perigosos. Portanto, a presente pesquisa vem apresentar uma alternativa à disposição daqueles que administram todos os segmentos da sociedade. Espera-se que os responsáveis por setores produtivos se conscientizem da presente necessidade de se preservar a natureza e possam bem utilizar os benefícios desta técnica, para minimizar o impacto ambiental em favor da vida.

7. RECOMENDAÇÕES

- ✓ Realizar o teste de lixiviação em pH ácido e básico, para verificar se tem influência na mobilidade dos metais;
- ✓ Avaliar a solubilidade dos metais, ao longo do tempo, para verificar se ocorre a migração destes metais para o meio externo;
- ✓ Fazer os testes em um piloto, simulando um aterro sanitário e dispondo os resíduos solidificados nas condições naturais de intempéries;
- ✓ Verificar o tipo de aterro adequado para disposição de resíduos encapsulados em matrizes de cimento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos: NBR 10.004.** Rio de Janeiro, 1987. 62 p.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de resíduos: NBR 10.007.** Rio de Janeiro, 1987. 25 p.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos: NBR 8.418.** Rio de Janeiro, 1984. 17 p.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Tijolo maciço cerâmico para alvenaria: NBR 7170.** Rio de Janeiro, 1983. 6 p.
5. Arrêtés du 18 février 1994, JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE, 26 avril 1994, NOR: ENVP9430072A et 3A, p. 6117-24. In: SINGTENIERE, Christelle. **Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux.** Lyon, 1998. Formation doctorale: sciences et techniques du déchet. L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
6. **Protocole D'essai de lixiviation d'un dechet solide initialement massif ou genere par un procede de solidification,** avril, 1992.
7. ADASKA, Wayne S.; TRESOUTHICK, Stewart W.; WEST, Presbury B.. **Solidification and Stabilization of wastes using portland cement:** Portland Cement Association, United States, 1991. 16 p.
8. BATALHA, B. L. & PARLATORE, A. C. **Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais.** 1ª edição. São Paulo: Convênio BNH/ABES/CETESB, 1977. 198 p.
9. BENETTI, A. & BIDONE, F. O meio ambiente e os recursos hídricos. In: TUCCI, C. E. M. (org.) **Hidrologia: ciência e aplicação.** Porto Alegre: editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS / Editora da Universidade de São Paulo – EDUSP / Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH - Coleção ABRH de Recursos Hídricos; v.4, cap. 22, 1993. 849 – 875 p.
10. CHAMIE, Sérgio. **Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matrizes de cimento.** São Paulo, 1994. 246 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

11. CAPUTO, Homero Pinto. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. Rio de Janeiro, 1996, 234 p.
12. CSN. Companhia Siderúrgica Nacional. Disponível em: <http://www.csn.com.br/produtos/zinco.htm>. Acesso em: 23 de junho 2000.
13. CHANNEL, Michael; WAKEMAN, John; CRAIG, Harry. Solidification/Stabilization of metals and explosives in soils using an organic binder. Disponível em: <http://www.nws.usace.army.mil/geotech/papers/adasoils.htm>. Acesso em: 05 de setembro 2000.
14. DIET, Jean-Noël. **Stabilisation/Solidification des déchets**: perturbation de l'hydratation du ciment Portland par les substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques. Lyon, 1996. 170 p. Formation doctorale: sciences et techniques du déchet. L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
15. ENGELBERG, J. **Noções fundamentais de galvanotécnica**. In: ROJAS, Juan R. M, ed. Campos, Ltda., São Paulo. 1967.
16. FREEMAN, Harry M.; HARRIS, Eugene F. **Hazardous waste remediation: innovative treatment technologies**. Lancaster, 1995. 342 p.
17. FISCHER, Gert Roland. Aterro sanitário industrial: modelo ultrapassado? Disponível em: <http://www3.netville.com.br>. Acesso em: 20 de abril 2000.
18. GEENBERG, E. Arnold; CLESCERI, S. Lenore; EATON, D. Andrew. **Standard Methods: for the examination of water and wastewater**, ed. 18 TH, 1992.
19. HANNA, Rosângela. **Estudo em escala de laboratório da fixação de metais pesados em matriz de cimento tendo em vista a disposição final de rejeitos industriais perigosos**. São Paulo, 1990. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
20. IBÁÑEZ, R.; ANDRÉS, A.; IRABIEN, A. J.; ORTIZ, I. **Fly ash binders in stabilization of FGD wastes**. Journal of environmental engineering. January, 1998. 43-50 p.
21. ICAL. Indústria de Calcinação. Por que usar cal em argamassas? Disponível em: <http://www.ical.com.br/duvidas.htm>. Acesso em: 22 de outubro 2000
22. JORDÃO, Eduardo Pacheco. **Poluição industrial e gestão ambiental**. In: Seminário de Transferência de Tecnologia, 3º, 1995, Búzios. Gerenciamento de resíduos industriais. Rio de Janeiro. 3 p.

23. JANUSA, A. Michael, et al.. **Efeito da temperatura de cura na lixiviabilidade do chumbo submetido à solidificação/estabilização com cimento.** Louisiana. *Microchemical journal*. n. 60, p. 193 –197, julho, 1998.
24. JACKMAN, Alan P. & POWELL, Robert L. Hazardous waste treatment technologies, Park Ridge, 1991. In: CHAMIE, Sérgio. **Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matrizes de cimento.** São Paulo, 1994. 246 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
25. KELLER, Wilfrid; et al.. O cromo nos resíduos sólidos de curtumes – imobilização em materiais cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 19º, 1998, Foz do Iguaçu. **Anais.** Foz do Iguaçu : ABES, 1998. p. 1759 – 1769.
26. KIEHL, E. J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto.** Piracicaba.1998.171p.
27. LANGE, Liséte C.; SHUWABE, Wilfrid K.. Estudo dos efeitos da carbonatação acelerada nas propriedades físico-químicas de resíduos galvânicos solidificados em matrizes de cimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 20º, 1999, Rio de Janeiro. **Anais.** Rio de Janeiro : ABES, 1999. p. 1745 – 1753.
28. LANGE, Liséte Celina; SCHWABE, Wilfrid Keller; HILLS, Colin Douglas. A tecnologia da solidificação/estabilização aplicada ao tratamento de resíduos industriais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 3, n.1, p. 55 - 66, jan/mar. 1998.
29. LARINI, Lourival. **Toxicologia.** São Paulo, 1997. p 137-138.
30. LEA, F. M.. **The chemistry of cement and concrete.** Great Britain. 1970, p. 727.
31. LANDRETH, Robert E. (1982). Guide to disposal chemically stabilized solidified waste. USEPA, Cincinnati, Ohio, USA. In: ROCCA, Alfredo Carlos C.; IACOVANE, Angela Maria M.B.; BARROTTI, Ariovaldo José. **Resíduos sólidos industriais.** CETESB, São Paulo, 1993. 87 – 115 p.
32. MARAGNO, C. F. L. Ana; POVINELLI, Jurandyr. Impregnação de matrizes confeccionadas com lodo ao cromo de curtumes e cimento utilizando resina poliuretânica à base de óleo de mamona. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS. IV, 2000, Recife. **Anais.** Recife : ABES, 2000. p. 274 – 278.

33. NEDER, Lúcia. **Tratamento de resíduos perigosos: tecnologia de encapsulamento por complexos argilo minerais – CAMs.** Disponível em: <http://www.resol.com.br>. Acesso em 12 de junho 2000.
34. NEVILLE, Adam Matthew. **Propriedades do concreto.** 2ª ed. São Paulo, 1997. 828p.
35. OLIVEIRA, Kátia. **Disposição de rejeitos perigosos: estudo em escala de laboratório, da solidificação/estabilização de rejeitos fenólicos em cimento Portland e argilas organofílicas.** São Paulo, 1992. 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo.
36. PRIM, Elivete. **Reaproveitamento de lodo têxtil e da cinza pesada na construção civil: aspectos tecnológicos e ambientais.** Florianópolis, 1998. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina.
37. PARAPAR, J. F. Vale; FRANCOY, C. R. de Elvira; RODRÍGUEZ-PIÑERO, M.; et. al.. Stabilization/solidification of hazardous metallic wastes: prediction of leach test performance to optimize S/S mixtures. **Waste Management & Research**, Spain. 1998. 175 – 182 p.
38. PALMA, Breno. O que está sendo feito com os resíduos industriais. **Saneamento Ambiental**. Curitiba, n. 54, p.16-24, nov./dez. 1998.
39. PAREY, Verlag Paul. **Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados à águas correntes.** Parte I: Características gerais, nutrientes, elementos-traço e substâncias nocivas inorgânicas, características biológicas. Fundação do meio ambiente de Santa Catarina. Florianópolis. FATMA/GTZ, 1999. 108 p. Tradução de Jörg Henri Saar.
40. PAGANINI, Wanderley da Silva. **Disposição de esgotos no solo: escoamento superficial.** AESABESP, 1997. 232 p.
41. QASSIM, Raad Yahya. **Minimização de rejeitos.** In: SEMINÁRIO DE TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA, 3º, 1995, Búzios. Gerenciamento de resíduos industriais. Rio de Janeiro. 63 - 105 p.
42. ROCCA, Alfredo Carlos C.; IACOVANE, Angela Maria M.B.; BARROTTI, Arioaldo José. **Resíduos sólidos industriais.** CETESB, São Paulo, 1993. 87 – 115 p.

43. ROJAS, Juan R. M.. **Proposta para padronização do circuito operatório de um sistema de galvanoplastia**. Florianópolis, 1994. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina.
44. SMITH, Michael A.. Stabilization/Solidification processes. In: COMMITTEE ON THE CHALLENGES OF MODERN SOCIETY. n.º 219, 1998, Estados Unidos. **Final report**, phase II, NATO/CCMS Pilot Study. Estados Unidos : 1998. 282p. p. 176 – 187.
45. SING-TENIERE, Christelle. **Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux**. Lyon, 1998. Formation doctorale: sciences et techniques du déchet. L'institut Nacional des Sciences Appliquees de Lyon.
46. SLOOT, H. A. van der. **Systematic leaching behaviour of trace elements from construction materials and waste materials**. Waste Materials in Construction, Elsevier Science Publishers. In: PRIM, Elivete, 1991.
47. SCHNEIDER, E. Vania; BETTIN, Fernanda; JÚNIOR, P. Flávio. Situação das indústrias galvânicas na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul quanto ao passivo ambiental de lodos de estações de tratamento de efluentes. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. XXVII, 2000, Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre : ABES, 2000. 8p.
48. TREBIEN, Darci Odilio Paul. **Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente reduzíveis e umidade na oxidação de cromo no solo**. Rio grande do Sul, 1994. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
49. WASTE TREATMENT. Find a Cement Suppier. Disponível em: <http://www.portcement.org>. Acesso em 20 de setembro 2000.