

ENCAPSULAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS

Alexandre Knop

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de **MESTRE EM ENGENHARIA**.

Porto Alegre
Agosto de 2003

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA** e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC / UFRGS.

Prof. Nilo César Consoli, PhD.
Orientador

Prof. Karla Salvagni Heineck, D.Sc.
Orientadora

Prof. Américo Campos Filho, D.Sc.
Coordenador do PPGEC

BANCA EXAMINADORA

Prof. Anna Laura Lopes da Silva Nunes
Ph.D., Université de Montreal – École Polytechnique - Canadá

Prof. Antônio Thomé
D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Márcio Antônio Vendruscolo
D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Fernando Schnaid
Ph.D. University of Oxford – Inglaterra

Dedico este Trabalho
aos meus amados pais
Verno e Jandira

AGRADECIMENTOS

Para a realização desta dissertação, diversas pessoas e instituições foram importantes. Eis a forma que encontrei para prestar meu reconhecimento, agradeço:

Inicialmente e principalmente a Deus por ter me proporcionado a saúde e motivação para o desenvolvimento deste trabalho, e por ter me encorajado nos momentos de fraqueza;

Aos meus pais, Jandira e Verno, pela estrutura familiar, pelo amor e pelo caráter;

À minha irmã Márcia pelo amor e carinho, meu cunhado André pelo companheirismo, e à minha sobrinha Andressa, a quem tanto amo;

Meus avós maternos Angelina e Domingos (in memoriam) e paternos Ilca e Fridholdo, pessoas essenciais na minha vida e em minha estrutura, merecedoras do meu carinho, amor e reconhecimento;

À minha namorada Grazielle, por ter compreendido minha constante ausência e impaciência;

Aos meus orientadores Nilo César Consoli e Karla Salvagni Heineck pelos ensinamentos, dedicação, confiança prestada e pelos constantes incentivos. Nilo, a forma com que você se dedica aos seus orientandos merece meu total reconhecimento. Karla, é um orgulho muito grande ser o seu primeiro orientando, espero ter correspondido à altura de sua orientação. A ambos, meu muito obrigado;

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil desta universidade, especialmente o coordenador professor Américo Campos Filho e funcionárias Carmem, Elódia e Liliane;

Aos bolsistas de iniciação científica César Alberto Ruver, Roberto Blum, Lucas Festugato e Juliana Farias Hörlle, pelo apoio e dedicação;

A química Sílvia dos Santos Garcia, a quem hoje chamo de grande amiga, pelos ensinamentos e pela permissão de uso do Laboratório de Geoquímica Ambiental – GEOAMB da Faculdade de Engenharia de Minas desta universidade;

À Refinaria Alberto Pasqualini REFAP S.A., a qual forneceu amostras de combustível para o desenvolvimento da pesquisa;

Aos funcionários João Nelson Diniz pelo apoio, pelas dicas, pelo companheirismo e dedicação, e Jair Floriano da Silva pelo auxílio na calibração dos transdutores de pressão;

Aos usuários do Laboratório de Engenharia Geotécnica e Geotecnologia Ambiental e a seu coordenador, professor Fernando Schnaid;

Aos colegas mestrandos e doutorandos, especialmente Rodrigo Caberlon Cruz, Leandro Scheffer, Rodrigo Malysz, Rodrigo M. da Silveira (Jr), Rodrigo Lovato, Raimundo Ferreira Filho, Diana M. Azambuja, Danielle Souza Clerman, Carolina Feuerharmel, Uziel Medeiros, Daniel F. Sias, Marcelo Rigo, Diego Nacci, Rafael Menna Azambuja, Diego Vendramin, Cláudio Dias, Ana Cecília Librelotto, Eli A. da Costa e Vinícius Aguiar;

Ao Dr. Fernando Maria Mantaras, pelo apoio na instalação elétrica do equipamento;

Ao Dr. Antônio Thomé, professor responsável por grande parte de meus conhecimentos em Engenharia Geotécnica, a quem muito me espelho;

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro e ao PPGEC/UFRGS pela oportunidade.

Se alguém nesse momento foi esquecido, desculpe-me pela ingratidão.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 PROBLEMAS E RELEVÂNCIA DA PESQUISA.....	1
1.2 OBJETIVOS	4
1.3 CONCEITOS PRELIMINARES	4
1.4 FASES DO TRABALHO	5
1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	6
CAPÍTULO 2	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 TÉCNICA DE ENCAPSULAMENTO DE CONTAMINANTES.....	7
2.1.1 Conceituação e aplicações do método	7
2.1.2 Mecanismos da estabilização de solos com cimento	12
2.1.3 Análises de comportamento e durabilidade de compostos encapsulados	13
2.1.4 Métodos de execução e análise econômica do emprego da técnica	19
2.1.5 Vantagens e desvantagens da técnica de encapsulamento	20
2.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.....	21
2.3 SEPARAÇÃO DE LÍQUIDOS EM SOLUÇÃO	25
CAPÍTULO 3	28
PROGRAMA EXPERIMENTAL	28
3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	28

PROGRAMA DE ENSAIOS	29
3.2 MATERIAIS UTILIZADOS	30
3.2.1 Solo Residual de Arenito Botucatu (SRAB)	30
3.2.2 Cimento	33
3.2.3 Óleo diesel	34
3.2.4 Águas	35
3.3 MÉTODOS UTILIZADOS	35
3.3.1 Ensaio de resistência à compressão não confinada	35
3.3.2 Ensaio de lixiviação em coluna ASTM D 4874	36
3.3.3 Ensaio de lixiviação NBR 10.005	38
3.3.4 Separação química de líquidos	39
3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	40
3.4.1 Ensaio de resistência à compressão não confinada	40
3.4.2 Ensaio de lixiviação em coluna ASTM D 4874	40
3.4.3 Ensaio de lixiviação NBR 10.005	44
3.4.4 Ensaio de separação química de líquidos	45
CAPÍTULO 4	47
RESULTADOS OBTIDOS E ANÁLISES	47
4.1 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO NÃO CONFINADA	47
4.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SEGUNDO A NORMA NBR 10.005	50
4.3 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SEGUNDO A NORMA ASTM D 4874	54
4.4 ANÁLISE GLOBAL DOS RESULTADOS	57
CAPÍTULO 5	60
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	60
5.1 CONCLUSÕES DA PESQUISA	60
5.1.1 Método de estabilização e solidificação – SS:	60
5.1.2 Montagem do equipamento	61
5.1.3 Ensaio de lixiviação	61
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Tipos de contaminantes tratados pelo método S/S (EPA, 1991).	10
Figura 2.2 – Procedimentos para ensaios físicos em amostras encapsuladas (USACE, 1995).....	15
Figura 2.3 – Procedimentos para ensaios químicos em amostras encapsuladas (USACE, 1995).....	15
Figura 2.4 – Variação da resistência à compressão não confinada versus quantidade de resíduo na mistura, para 40% de cimento (CIOFFI et al., 2002).	18
Figura 2.5 – Variação da resistência à compressão não confinada x tempo de cura (PARK, 2000).....	18
Figura 2.6 – Mistura dos reagentes in situ (GANGULY & KASRAII, 2003).	19
Figura 2.7 – Equipamento de lixiviação em coluna (ASTM D 4974).	23
Figura 2.8 – Modelo de lixiviação em coluna com parede flexível (POON et al, 2001).....	25
Figura 2.9 - Ilustração do funil de decantação (MINATTI et al., 2000).	26
Figura 2.10 - Ilustração de um equipamento de destilação fracionada (MINATTI et al., 2000).....	27
Figura 3.1 – Localização da jazida de solo residual de arenito Botucatu (THOMÉ, 1999). ..	31
Figura 3.2 – Curva granulométrica do SRAB (HEINECK, 2002).	32
Figura 3.3 – Curva de compactação do SRAB.....	33
Figura 3.4 – Projeto de usinagem das peças do equipamento.	42
Figura 3.5 – <i>End cap</i> com pedra porosa e <i>o-ring</i>	42

Figura 3.6 – Equipamento de lixiviação em coluna - ENVIRONGEO/UFRGS.	43
Figura 3.7 – Equipamento de lixiviação em coluna - ENVIRONGEO / UFRGS.	43
Figura 3.8 – Monitoramento da pressão do lixiviante pelo <i>software</i> Fieldchart.	44
Figura 3.9 – Equipamento de lixiviação sugerido pela ABNT, do LAGEAMB/UFRGS.	44
Figura 3.10 – Funil de decantação LAGEAMB/UFRGS.	45
Figura 3.11 – Equipamento de destilação fracionada LAGEAMB/UFRGS.	46
Figura 4.1 – Resistência à compressão não confinada aos três dias de cura.	48
Figura 4.2 – Resistência à compressão não confinada aos sete dias de cura.	49
Figura 4.3 – Modo de ruptura dos corpos de prova: (a) baixa cimentação e alta concentração de contaminantes; (b) média a alta cimentação e baixa a média concentração de contaminantes.	49
Figura 4.4 – Relação entre a quantidade de óleo presente no lixiviado, a resistência à compressão não confinada, total de cimento adicionado e total de óleo adicionado, para um tempo de cura de 3 dias para ensaio segundo ABNT.	53
Figura 4.5 – Concentração do contaminante no lixiviado (ensaios de acordo com NBR 10.005) versus quantidade de óleo diesel e cimento da amostra inicial.	53
Figura 4.6 – Relação entre a quantidade de óleo presente no lixiviado, a resistência à compressão não confinada, total de cimento adicionado e total de óleo adicionado, para um tempo de cura de 3 dias para ensaio de coluna.	55
Figura 4.7 – Variação da condutividade hidráulica do solo contaminado.	56
Figura 4.8 – Concentração do contaminante no lixiviado (ensaios de acordo com ASTM D 4874) versus quantidade de óleo diesel e cimento da amostra inicial.	57
Figura 4.9 – Relação entre a quantidade de óleo presente no lixiviado, a resistência à compressão não confinada, total de cimento adicionado e total de óleo adicionado, para um tempo de cura de 3 dias para ensaio de coluna e NBR 10.005.	58
Figura 4.10 – Comparação das relações de concentração do contaminante no lixiviado versus quantidade de óleo diesel e cimento da amostra inicial, segundo a ABNT e ASTM.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Ensaio de lixiviação realizados segundo metodologias da ABNT e ASTM	30
Tabela 3.2 – Índices físicos do SRAB [CARRARO (1997) e HEINECK (2002)].....	32
Tabela 3.3 – Propriedades físico-químicas e mineralógicas do SRAB (NÚÑEZ, 1991).....	33
Tabela 3.4 – Teor de componentes do cimento Portland (% em massa) (ABCP, 2003)	34
Tabela 3.5 – Características físicas e mecânicas do cimento CP V – ARI (FEUERHARMEL, 2000)	34
Tabela 3.6 – Informações sobre óleo diesel (REFAP, 2003)	34
Tabela 4.1 – Resultados dos ensaios de lixiviação de acordo com NBR 10.005.....	51
Tabela 4.2 – Resultados dos ensaios de lixiviação em coluna segundo ASTM.....	54

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ARI	Alta resistência inicial
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CP - V	Cimento Portland
CTC	Capacidade de troca catiônica
D ₁₀	Diâmetro efetivo
D ₅₀	Diâmetro médio
EPA	Environmental Protection Agency
ISO	International Organization for Standardization
MEP	Multiple Extraction Procedure
NBR	Norma brasileira
RCS	Resistência à Compressão Simples
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
SRAB	Solo residual de arenito Botucatu
S/S	Stabilization / Solidification
TCLP	Total Characteristics Leaching Procedure
TPH	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
WET	California Waste Extraction Test
$\gamma_{dm\acute{a}x}$	Peso específico aparente seco máximo
$\omega_{\acute{o}t}$	Teor de umidade ótimo de compactação

RESUMO

Este trabalho analisou a remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos através do método de encapsulamento de contaminantes, o qual consiste na solidificação da camada e na estabilização química dos contaminantes por meio da adição de um agente cimentante, normalmente o cimento ou a cal. Este método proporciona a redução do potencial de toxicidade do contaminante, diminuindo e, em alguns casos, eliminando a presença do contaminante no lixiviado da camada tratada. São observadas outras vantagens do emprego do método de encapsulamento, dentre elas a elevada resistência da camada tratada devido à cimentação. Nesta pesquisa o método de encapsulamento de contaminantes foi analisado quanto ao seu emprego a contaminantes orgânicos, especificamente os hidrocarbonetos. Para tal, foi construído um equipamento de lixiviação em coluna de acordo com norma ASTM D 4874 para a análise do método para diferentes quantidades de contaminante presentes no solo, bem como para crescentes quantidades de agente cimentante. Da mesma forma, foram realizados ensaios de lixiviação pelo método proposto pela ABNT (NBR 10.005) para fins de comparação dos resultados. Os ensaios de lixiviação realizados no equipamento em coluna foram considerados mais consistentes devido a este possibilitar a simulação das condições de campo, tais como a influência do grau de compactação do material e variações da condutividade hidráulica do solo encapsulado. Constatou-se que a presença de cimento alterou apenas o volume de lixiviado, sem que mudanças na concentração do contaminante fossem observadas no fluido percolado. Analisou-se a resistência à compressão não confinada em amostras de solos contaminados tratados pelo método proposto, onde se observou um acréscimo da resistência para crescentes quantidades de agente cimentante, bem como decréscimo da mesma para crescentes quantidades de contaminante adicionados ao solo. Em ambos os ensaios, concluiu-se que a quantidade de cimento e o grau de contaminação do solo são fatores determinantes na eficácia do tratamento.

ABSTRACT

In the present work the solidification stabilization method (SS) employed in the contaminated soils treatment was analyzed. This method consists in cement addition in the contaminated soil with the objective of stabilizing the contaminant through chemical reactions and solidification of the soil through the formation of a rigid solid composition. The study consisted in laboratory analyses to verify the efficiency of the method, for different cement and contaminant contents, considering fuel oil as organic waste and Portland cement as cementation agent. A leaching apparatus was developed according to ASTM D 4874 (1995) to analyze the leachate for different amounts of cement and waste added to the soil. The main objective of the research was comparing the column leaching apparatus test results with analyses based in the NBR 10.005 standard method (ABNT, 1987), which is adopted in Brazil. Unconfined compression tests were carried out in order to evaluate the influence of the amount of fuel oil and cement in the strength of the soil. It has been observed that the unconfined compressive strength of the soil increases with growing cement amounts and decreasing waste amounts. The analyses of the results obtained in both leaching tests led to the following conclusions: increasing cement content led to the decrease of the total flowed leachate according to the ASTM column test, without changes in the waste concentration of the leachate once the total volume decreased too due to a minor hydraulic conductivity of the soil; according to ABNT methodology, where the leachate volume is constant, it was observed a decrease in the waste leachate concentration. The hydraulic conductivity of the contaminated soil with organic waste decreased with increasing cement content and increased with increasing organic matter. Finally, it can be concluded that the column apparatus described in the ASTM D 4874 is a more consistent test than NBR 10.005, once that it simulates the conditions of field of a contaminated soil as compactation degree and variations in hydraulic conductivity for different amounts of cement and waste.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMAS E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

Freqüentemente, as indústrias de petróleo se deparam com problemas ligados a vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refino, transporte e estocagem do petróleo e de seus subprodutos. Alguns destes acidentes tomam projeção nacional e até mesmo mundial devido ao grau de devastação e impacto ambiental causado.

Vários relatos literários citam a deposição de hidrocarbonetos junto à natureza em forma de lagoas de deposição, ato este que se desenvolveu principalmente durante e após a Segunda Guerra Mundial, devido à grande expansão das pesquisas sobre combustíveis de aviões e tanques de guerra.

Os problemas ligados à contaminação também se relacionam a resíduos urbanos e industriais, os quais geram impacto ambiental e contaminação das camadas de solo subjacentes a estes, bem como do lençol freático.

Com leis de proteção ambientais cada vez mais exigentes e a necessidade de descontaminação de áreas marginais às grandes cidades devido ao crescimento destas, bem como nos derramamentos de combustíveis, várias técnicas foram e estão sendo desenvolvidas. Agentes biológicos têm sido amplamente usados em técnicas denominadas de biorremediação, onde o princípio da técnica consta em estímulos da degradação dos contaminantes por microorganismos presentes no solo, através da injeção de oxigênio, nutrientes ou de outros aditivos que possam otimizar o processo. Citam-se ainda os métodos de remediação de contaminantes por separação eletrocinética (apenas empregado para metais pesados e compostos orgânicos polares), método de lavagem do solo “in situ”

denominado *Soil Flushing*, método de extração do vapor do solo (apenas empregado para a zona não saturada), entre outros.

O método proposto nesta pesquisa será o de encapsular contaminantes, método este a ser utilizado para remediação de solos contaminadas por hidrocarbonetos e metais pesados. Alguns autores designam o método de encapsulamento de solos contaminados como estabilização e solidificação.

A *Environmental Protection Agency* (EPA) publicou em 1982 um documento onde são encontradas as definições e conceitos sobre estabilização e solidificação de contaminantes. Define-se através deste, a solidificação e estabilização (encapsulamento) como uma técnica capaz de proporcionar diminuição da capacidade de transferir ou lixiviar poluentes, ou perda da solubilidade por parte dos constituintes perigosos, através da adição de um agente cimentante, como o cimento ou a cal. Através deste método, permite-se que as partículas contaminantes sejam totalmente envolvidas, e assim sua mobilidade contida. O encapsulamento se dá por microencapsulamento, encapsulamento de partículas individuais, e macroencapsulamento, aglomeração de partículas microencapsuladas (WILES, 1987).

Para que ocorra a estabilização e solidificação das partículas, faz-se necessária a adição de agentes cimentantes, que em conjunto a outros materiais empregados no processo, são chamados de reagentes. WILES (1987) destaca que os reagentes podem ser orgânicos ou inorgânicos. Os reagentes orgânicos raramente são utilizados, já os inorgânicos são amplamente empregados e representados por materiais como cimento, cal, fosfatos e rejeitos de alto forno. Destacam-se como reagentes inorgânicos os materiais que contém SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

PASSOS (2001) afirma que a técnica de encapsulamento é um estágio de tratamento no qual os constituintes perigosos de um resíduo são transformados e mantidos em suas formas menos solúveis ou tóxicas. O autor destaca ainda que a técnica de encapsulamento até a pouco tempo atrás era considerada imprópria para resíduos orgânicos e, por conseqüência, somente praticada em função de inorgânicos, com base nos agentes cimentantes mais comuns: a cal e o cimento. Atualmente, novos reagentes estão em desenvolvimento. Um exemplo é o uso de argila modificada como encapsulante de contaminantes orgânicos.

Para SILVEIRA et al. (2003), encapsulamento com base cimentícia é um processo no qual reagentes inorgânicos reagem com certos componentes e/ou entre si mesmos e formam sólidos estáveis quimicamente os quais são capazes de desenvolver resistência mecânica.

Segundo publicação do Corpo de Engenheiros dos Estados Unidos - USACE (1995), o termo solidificação se refere a uma técnica de encapsulamento de contaminantes num sólido monolítico de densa integridade estrutural. Tais autores destacam que o encapsulamento se dá por micro e macroencapsulamentos, e que o processo de solidificação não envolve necessariamente interação química entre o contaminante e os reagentes.

Segundo USACE (1995), a técnica de encapsulamento proporciona redução da periculosidade do material, minimiza sua solubilidade e mobilidade, porém a natureza física do contaminante não é necessariamente alterada.

USACE (1995) ainda destaca que esta técnica é aplicada preferencialmente a contaminações por metais pesados. A eficácia do método para contaminantes orgânicos é incerta, pois a solidificação é dificultada devido aos contaminantes orgânicos freqüentemente volatilizarem durante o processo de encapsulamento, interferindo com as configurações do reagente. Sugerem-se tratamentos biológicos e térmicos em conjunto ao encapsulamento.

Sobre a aplicabilidade do método para contaminantes orgânicos, WILES (1987) afirma que a técnica é adequada, pois oferece freqüentemente acréscimos de durabilidade. Já para óleos orgânicos como o petróleo, pode haver fluxo de gás gerado no processo. O autor destaca que a performance da técnica é afetada por vários fatores, entre eles as características do contaminante e do solo.

Para a análise da efetividade do método, o USACE (1995) afirma que são necessários ensaios de resistência, permeabilidade, compactação, propriedades físicas, entre outros. Fazem-se necessários procedimentos de lixiviação, empregados para analisar com que grau o contaminante é imobilizado no processo. A publicação do Corpo de Engenheiros adota como padrão o ensaio de lixiviação da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, a EPA, denominado *Total Characteristics Leaching Procedure* (TCLP). No Brasil, os ensaios de lixiviação seguem a NBR 10.005 (1987), muito semelhante aos procedimentos e equipamentos do TCLP, os quais constam na acidificação do composto encapsulado através da adição de ácido acético, e lixiviação pelo princípio da lavagem. Já a *American Society for Testing and Materials* - ASTM D 4874 (1995) adota uma metodologia completamente distinta do TCLP e da NBR 10.005, pois esta consiste na percolação de líquido sob pressão através do composto em estudo, melhor simulando as condições encontradas em campo. Adotou-se nesta dissertação o método proposto pela ASTM D 4874 (1995) como ensaios de lixiviação a serem empregados para análise de solos contaminados encapsulados.

1.2 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem por objetivo geral o desenvolvimento de um equipamento de lixiviação em coluna, de acordo com as normas da ASTM D 4874 (1995) em todas as suas fases, desde o projeto, usinagem, montagem, calibração e ensaios preliminares para validação dos resultados, com o objetivo de estudar a eficácia do método de encapsulamento de contaminantes.

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Realizar ensaios de lixiviação conforme a NBR 10.005 em amostras de solos contaminados por hidrocarbonetos, a fim de comparar os resultados obtidos com resultados de ensaios de lixiviação em coluna, cujo equipamento foi desenvolvido nesta pesquisa;
- Estudo e validação do método de encapsulamento de contaminantes para solos contaminados por hidrocarbonetos;
- Investigar a resistência à compressão não confinada de um solo contaminado por hidrocarbonetos, para crescentes quantidades de hidrocarbonetos e agente cimentante, verificando a relação, se existente, entre o valor da resistência à compressão não confinada e quantidades de contaminante lixiviado;

1.3 CONCEITOS PRELIMINARES

Para o total entendimento de determinados conceitos empregados, faz-se necessário fixar algumas considerações preliminares. Os termos estabilização e solidificação empregados em conjunto se referem à técnica de encapsulamento de solos contaminados, a qual se dá por meios físicos e químicos. Separadamente, são tecnologias distintas, conforme descrição da *Environmental Protection Agency* - EPA (1991):

- Estabilização: refere-se ao processo que envolve reações químicas que reduzem a lixiviabilidade de um contaminante. A estabilização química reduz ou até mesmo imobiliza o contaminante através de reações. A natureza física do contaminante pode ou não variar durante o processo;

- Solidificação: refere-se ao processo que encapsula o contaminante formando um composto sólido e restringindo a migração do contaminante. A solidificação pode ou não ser acompanhada por reações químicas entre o contaminante e os reagentes.
- Encapsulamento: também chamado de estabilização e solidificação, é um processo que consta da adição de um agente cimentante como cimento ou cal, com o objetivo de propiciar menor solubilização ou mesmo fixação de um contaminante, onde as partículas deste são envolvidas pelo agente cimentante. Ocorrem micro e macroencapsulamentos, que são encapsulamentos individuais de partículas contaminadas e aglomerações de partículas já microencapsuladas. Este processo propicia ganhos quanto à trabalhabilidade e resistência, variação da permeabilidade e alteração das propriedades físicas e químicas do solo contaminado.
- Lixiviação é o processo de percolação de um fluido, geralmente água, em meio a uma camada de solo ou outro material. O fluido após percolar por meio a esta camada sólida é denominado lixiviado.

1.4 FASES DO TRABALHO

A pesquisa foi dividida em cinco etapas:

- I. Estudo do equipamento de lixiviação em coluna, com base na norma ASTM D 4874 (1995) e revisão literária sobre o emprego da técnica de solidificação e encapsulamento de contaminantes através do emprego de materiais cimentantes;
- II. Projeto, usinagem, montagem do equipamento e calibração dos componentes eletrônicos;
- III. Planejamento e execução do programa experimental, composto por ensaios de lixiviação em coluna conforme a ASTM D 4874, ensaios de lixiviação conforme a NBR 10.005, análise química do lixiviado e ensaios de resistência à compressão não confinada;
- IV. Análise e discussões das vantagens e desvantagens dos métodos de ensaio de lixiviação (ASTM e NBR), bem como análise e discussões dos resultados obtidos no programa experimental;
- V. Elaboração do relatório final da pesquisa.

1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Para a apresentação desta dissertação de mestrado, foi adotada a seguinte estrutura:

- Capítulo 1 – Apresenta-se a introdução desta dissertação, onde constam o problema e a relevância da pesquisa, os objetivos da pesquisa, os conceitos preliminares, bem como os métodos utilizados;
- Capítulo 2 – Apresenta-se a revisão literária dos assuntos de interesse desta dissertação.
- Capítulo 3 – Descrição de forma detalhada do programa experimental adotado, especificando-se os materiais, métodos e equipamentos.
- Capítulo 4 – Apresenta-se os resultados obtidos no programa experimental, bem como sua análise e discussões;
- Capítulo 5 – Conclusões da dissertação e sugestões para pesquisas futuras.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TÉCNICA DE ENCAPSULAMENTO DE CONTAMINANTES

2.1.1 Conceituação e aplicações do método

O método de estabilização e solidificação (encapsulamento) de solos contaminados é uma técnica de grande potencial de uso na redução do poder de contaminação por hidrocarbonetos e metais pesados, porém ainda não possui tecnologia nacional capacitada para seu correto emprego. Existem publicações isoladas a respeito do assunto, porém estas esbarram na falta de consenso entre a comunidade geotécnica no que se refere a sua metodologia de aplicação.

O termo solidificação é definido por PARK (2000) e NYAVOR et al. (2003) como sendo um processo que elimina a água livre por hidratação do agente cimentante, geralmente cimento. O emprego do cimento no processo de encapsulamento é originário da década de 50, onde era empregado no tratamento de contaminantes nucleares. Em conjunto ao material cimentante, também eram empregados outros materiais no processo, como a cinza volante, cal, escórias siderúrgicas, silicatos solúveis, argilas, entre outros.

Segundo WILES (1987) e USACE (1995), o objetivo da técnica de encapsulamento de contaminantes é produzir uma camada solidificada, diminuir a área superficial na qual pode se dar o transporte dos contaminantes e limitar a solubilidade do contaminante quando exposto a um fluido lixiviante. A técnica baseia-se na alteração das características físico-químicas dos resíduos contaminantes.

De acordo com IBÁÑEZ et al. (1998) e ASAVAPISIT et al. (2001), a técnica de encapsulamento de contaminantes é utilizada para transformar materiais sólidos ou líquidos, potencialmente poluentes, em materiais sólidos menos poluentes ou até mesmo não poluentes, que possam ser dispostos diretamente no solo, servir como uma camada reforçada, ou mesmo servir como base de pavimentos.

O USACE (1995) destaca que o produto final encapsulado varia de acordo com as características do solo contaminado e dos reagentes utilizados, bem como do tipo e quantidade do contaminante presente.

O termo encapsulamento é freqüentemente denominado método de estabilização e solidificação de contaminantes (*solidification / stabilization*, ou simplesmente S/S) por determinados autores. PARK (2000) ainda destaca que a tecnologia S/S emprega materiais cimentícios, e tem sido empregada a décadas como tratamento final de compostos radioativos e contaminantes químicos. A estabilização se dá por meios físicos e químicos. A estabilização física refere-se ao processo de solidificação e melhoria das propriedades de engenharia do material, como capacidade de suporte, trafegabilidade e permeabilidade. Estabilização química se refere à alteração da forma química do contaminante, fazendo com que haja diminuição da concentração do contaminante no lixiviado, ou até mesmo seja eliminada.

O USACE (1995) afirma que o processo de encapsulamento não envolve necessariamente interação química entre o resíduo e os reagentes. Afirma-se que a técnica melhor se aplica à contaminação por metais pesados, já que contaminantes orgânicos raramente reagem com os aglutinantes, pois interferem negativamente no processo de solidificação. Nesse mesmo foco, LI et al. (2001) destacam que estudos demonstram que metais pesados podem reagir quimicamente com o cimento e afetar o enrijecimento e desenvolvimento de resistência no estágio de hidratação do cimento.

O processo S/S é definido pelo USACE (1995) como sendo uma técnica de encapsulamento de contaminantes ou dejetos, formando um sólido monolítico de densa integridade estrutural, sendo que o encapsulamento se dá por micro e macroencapsulamentos. A migração dos contaminantes é restrita pela diminuição da área superficial exposta para a lixiviação e / ou isolamento do contaminante dentro de uma cápsula impenetrável (encapsulada).

Encapsulamento, de acordo com WILES (1987), deve ser compreendido como sendo uma técnica que isola o resíduo contaminante por uma membrana impermeável, que enclausura o contaminante. O encapsulamento se dá em duas fases: micro e

macroencapsulamento. O primeiro é definido como o envolvimento das partículas unitárias do contaminante, e a segunda como sendo um aglomerado de partículas já microencapsuladas.

LI et al. (2001) afirmam que a técnica S/S é um processo pelo qual um contaminante é misturado com cimento, pequenas quantidades de cinza volante, silicato de sódio e bentonita. Os autores destacam que esta tecnologia tem grande potencial de aplicação já que pode garantir uma estabilização não só física quanto química de muitos contaminantes.

Segundo STEGEMANN et al. (2002), o processo S/S com cimento Portland ou outro aglutinante hidráulico é freqüentemente sugerido como um dos melhores tratamentos para contaminantes que não podem ser reduzidos ou reciclados. Um emprego adequado da técnica permite que contaminantes perigosos sejam quimicamente imobilizados pela alcalinização do meio e na hidratação de produtos cimentantes, e fisicamente pelo encapsulamento decorrente da hidratação e pela matriz formada.

Os reagentes adicionados aos contaminantes para gerar a estabilização e solidificação podem ser orgânicos ou inorgânicos. Os reagentes orgânicos raramente são empregados. Os inorgânicos são amplamente utilizados por reagirem quimicamente com a água presente, com os contaminantes e por proporcionar o encapsulamento destes. Pode-se citar como exemplo de reagentes orgânicos as argilas modificadas, e como reagentes inorgânicos, o cimento, a cinza volante, a cal, fosfatos, rejeitos de fornos, entre outros. Os reagentes devem possuir moléculas ativadoras como SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (USACE, 1995).

Ainda em relação aos reagentes, WILES (1987) concorda com a distinção destes em orgânicos e inorgânicos. O autor afirma que estes podem ser empregados em conjunto, dependendo do caso. Muitos sistemas de aglutinantes inorgânicos empregam várias combinações de cimentações hidráulicas, cales, pozolanas e silicatos. Já os reagentes orgânicos baseiam-se no uso de argilas modificadas, epóxi, polyesters, asfaltos e betumes entre outros.

No Brasil, estão em desenvolvimento pesquisas sobre o emprego de reagentes orgânicos à base de argilas modificadas, a fim de encapsulamento de resíduos orgânicos. Foram realizados testes de bancada e aplicações em campo, onde foi destacada a eficiência da tecnologia (PASSOS, 2001).

O pH e a aptidão de um produto encapsulado em neutralizar ácidos são importantes aspectos, ambos porque a solubilidade dos contaminantes é freqüentemente dependente do pH, e porque a matriz física está dissolvida e vulnerabilizada pelo ácido (STEGEMANN et al., 2002).

VALLS et al. (2000) e PARK (2000) afirmam que a adição de cinza volante tem por finalidade a diminuição do consumo de cimento, em quantidades de até 25% em relação ao peso de cimento, dosagem esta que varia conforme cada caso. Destaca-se que as misturas com cinza adicionadas ao cimento requerem mais água do que misturas sem a adição destas.

O emprego de cinzas no método S/S tem objetivo ambiental por se tratar de um resíduo industrial, e econômicos por proporcionar uma diminuição do consumo de cimento (MANGIALARDI et al., 1999).

Em compostos que empregam aditivos aceleradores de hidratação, observa-se um maior ganho de resistência relativo nos primeiros dias de cura, tendendo este a ter um comportamento similar a de uma mistura sem aditivos aceleradores aos 28 dias. Entre o 1° e o 28° dia, tem-se uma significativa queda na concentração de metais pesados no lixiviado dos compostos solidificados. Alguns metais reduzem muito a sua concentração já nos primeiros dias, como é o caso do chumbo. Outros diminuem gradativamente ao longo da cura, caso do Cromo e Cádmiio. Já para compostos orgânicos, destaca-se a necessidade de estudos mais específicos, pois vários estudos já realizados não apresentam um consenso sobre a efetividade do método em contaminantes orgânicos (PARK, 2000).

Um estudo realizado pela E.P.A. (2000) demonstrou que 56% dos casos de aplicação da técnica S/S se deu para contaminantes metais, 6% para contaminantes orgânicos e 31% para ambos, conforme observado na Figura 2.1.



Figura 2.1 – Tipos de contaminantes tratados pelo método S/S (EPA, 1991).

O encapsulamento de solos contaminados por contaminantes orgânicos pode sofrer problemas quanto ao retardamento da hidratação do cimento. Estudos prévios devem ser realizados para verificar a viabilidade quanto à aplicação da técnica de encapsulamento nestes casos (POLLARD et al., 1991).

Um importante conceito que deve ser entendido é relativo aos mecanismos de cimentação. Estes mecanismos, conforme WILES (1987), fixam o contaminante no solo e baseiam-se basicamente em:

- Absorção: envolve a adição de sólidos para reagirem com a água livre em meio ao solo contaminado. O processo de absorção não reduz o potencial de lixiviação do contaminante;
- Reações pozolânicas: neste processo, a cal liberada através da hidratação do cimento Portland reage com a sílica e alumina amorfa encontrada na cinza volante adicionada à mistura, com fins de produzir uma matriz de solo contaminado cimentado com elevada resistência;
- Microencapsulamento termoplástico: processo de mistura entre o solo contaminado e materiais como asfalto derretido e similares. O envolvimento físico é o primeiro mecanismo de retenção de sólidos e líquidos;
- Macroencapsulamento: este processo isola um grande volume de resíduo por envolvimento. Macroencapsulamentos mais sofisticados se dão através do emprego de polietileno ou resinas similares.

Alguns importantes fatores foram citados por BARTH (1990) no que diz respeito aos impactos causados pela tecnologia de encapsulamento de solos contaminados:

- Econômicos: O custo de remediação pelo processo de encapsulamento é menor comparado a outras técnicas, principalmente o encapsulamento *in situ*;
- Normas: foram desenvolvidas normas que regulamentam a reciclagem, reuso, redução de volume, destruição e diminuição da mobilidade de determinados contaminantes, com base em ensaios de lixiviação;
- Pesquisa e desenvolvimento: várias pesquisas estão buscando novas formas e métodos de tratar locais contaminados, bem como utilizar diferentes resíduos junto ao cimento, como cinzas e escórias industriais.

2.1.2 Mecanismos da estabilização de solos com cimento

Os mecanismos da estabilização de solos através do emprego de cimento, segundo vários autores, foram descritos por VENDRUSCOLO (2003). Estes mecanismos foram aqui resumidos objetivando um melhor entendimento do processo de estabilização e solidificação.

O mecanismo de combinar solo com cimento é muito similar ao concreto. O autor destaca que a distinção do processo está na diferenciação dos agregados. No concreto, as partículas de cimento envolvem o agregado granular ligando suas partículas, proporcionando considerável resistência. Já no solo-cimento, as partículas de cimento é que são envolvidas pelos grãos de solos finos, resultando assim em ligações menos resistentes comparadas as do concreto.

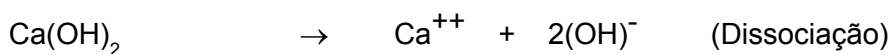
As reações que ocorrem na mistura solo-cimento dividem-se em reações primárias e reações secundárias. Em solos muito granulares e sem argila, a ação cimentante se dá através dos produtos das reações primárias, já em solos predominantemente argilosos, a ação cimentante se dá através das reações secundárias.

Destaca-se que a partícula de cimento Portland é uma substância heterogênea contendo fases silicatadas (C_3S, C_2S) e fases aluminosas (C_3A, C_4AF), onde, $C=CaO$, $S=SiO_2$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$ e $H=H_2O$.

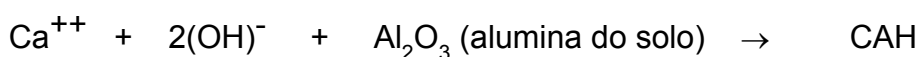
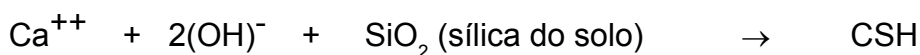
Assim sendo, numa primeira fase, ocorrem as reações primárias e a produção da cal. Numa segunda fase, ocorrem as reações secundárias e a formação de substâncias cimentantes sobre a superfície das partículas de argila, causando a floculação dos grãos de argila cimentados nos pontos de contato.

As reações na mistura solo-cimento podem ser representadas como:

Reações primárias:



Reações secundárias:



A presença de matéria orgânica deve ser analisada, pois esta pode retardar ou impedir a hidratação do cimento em misturas solo-cimento, visto que a matéria orgânica absorve os íons cálcio e, assim, a adição de cal hidratada pode permitir que o solo seja tratado com cimento. A presença de sais, especialmente sulfatos, bem como um pH ácido, são fatores que também inibem o desenvolvimento da resistência de um solo tratado com cimento.

O conhecimento da composição do solo a ser tratado pode indicar se determinado tipo de solo terá uma estabilização eficiente, bem como pode auxiliar na escolha do agente cimentante mais apropriado. Alguns argilominerais interferem na ação estabilizante do cimento. Solos caulíníficos ou ilíticos são mais apropriados para estabilização com cimento do que solos que contêm grandes quantidades de montmorilonita. A ação do cimento nos argilominerais é de reduzir o índice de plasticidade e aumentar o limite de contração. A estabilidade do solo-cimento ao intemperismo depende da composição do solo, entre outros fatores.

O ganho de resistência, observado em corpos de prova curados por sete dias, foi atribuído a:

- floculação inicial das partículas de argila que facilita a cimentação;
- hidratação do cimento, com geração de partículas cimentantes de grande superfície específica, e possível combinação química de sílica e alumina com hidróxido de cálcio para produção adicional de partículas cimentantes;
- cristalização do hidróxido de cálcio, que cimenta as partículas discretas e as floclula.

O emprego de cimento de alta resistência inicial (ARI) se destaca em solos orgânicos devido ao seu maior teor de cálcio comparado aos demais, fato este que pode contrabalançar a presença de matéria orgânica. Agentes retardadores de pega podem ser utilizados para minorar o efeito de demora na compactação sobre a resistência.

2.1.3 Análises de comportamento e durabilidade de compostos encapsulados

KLICH et al. (1999) afirmam que os ensaios pós-tratamento podem ser do tipo destrutivos ou não destrutivos.

Segundo a agência reguladora americana, a EPA (Environmental Protection Agency), devem ser realizados ensaios pós-tratamento de estabilização e solidificação, os quais consistem em análises físicas e químicas do composto tratado. As análises químicas são realizadas com base em ensaios de lixiviação e extração química. Fisicamente, são

realizadas análises de resistência à compressão não confinada, permeabilidade e durabilidade. As frequências destas análises são normalmente uma a cada 400m³ a 800m³ de material tratado, porém o Corpo de Engenheiros Americanos recomendam uma análise a cada 75m³, sendo devidamente observado o tempo de cura do composto (USACE, 1995).

O comportamento do solo encapsulado no ensaio de lixiviação, de acordo com LI et al. (2001), é essencial para se determinar o risco ambiental do processo S/S.

Para a avaliação de um composto encapsulado, o USACE (1995) determina uma metodologia quanto aos procedimentos que devem ser seguidos na análise destes. Estes procedimentos são apresentados na Figura 2.2 e Figura 2.3.

Quanto ao comportamento mecânico de solos cimentados, SCHNAID et al. (2001) afirmam que a resistência ao cisalhamento de solos arenosos cimentados pode ser expressa apenas em função do ângulo de atrito interno do material desestruturado e de sua resistência à compressão não confinada.

As análises do processo S/S devem se dar por meios químicos e físicos, bem como por ensaios de lixiviação. A avaliação da durabilidade do composto solidificado foi padronizada pela ASTM através de ciclos de molhagem e secagem e ensaios de resistência à compressão não confinada. Para a efetividade do processo, a EPA adota os procedimentos de lixiviação para caracterização tóxica (TCLP), método este semelhante ao adotado pela ABNT em sua NBR 10.005 (1987), em adição às análises padronizadas pela ASTM (KLICH et al., 1999).

Para determinar a eficiência de um processo S/S, CROSS et al. (1996) destacam que os seguintes fatores devem ser analisados: características de lixiviação, procedimentos de extração múltipla, resistência à compressão não confinada, densidade, permeabilidade e congelamento.

Sobre a eficiência da solidificação em contaminantes orgânicos, WEITZMAN (1990) indica que o método de encapsulamento de contaminantes através de adição de cimento se mostrou eficiente, porém para baixos níveis de contaminante. O autor ainda afirma que, para baixos níveis de contaminante orgânico no solo, é possível reduzir a mobilidade destes a níveis relativamente baixos. O fluxo de água pelo interior da massa encapsulada pode fazer com que haja migração dos contaminantes.

Para JONES (1990), o fluxo de água é um dos maiores responsáveis pela degradação da matriz cimentante de um solo encapsulado. A permeabilidade e a porosidade do composto estão diretamente ligados à deterioração da matriz cimentante. Segundo o autor,

fatores que comprometem o desempenho de um composto encapsulado são problemas ligados a congelamento, ciclos de secagem e molhagem, permeabilidade e deterioração da matriz cimentante por reações químicas.

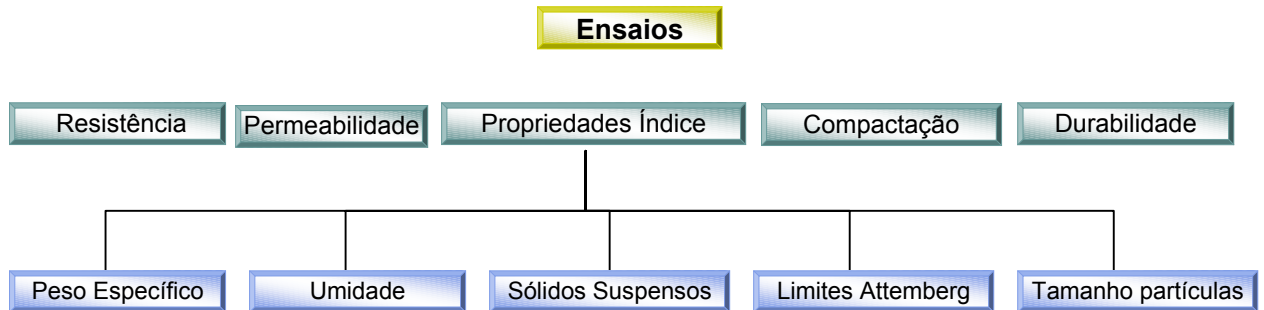


Figura 2.2 – Procedimentos para ensaios físicos em amostras encapsuladas (USACE, 1995).

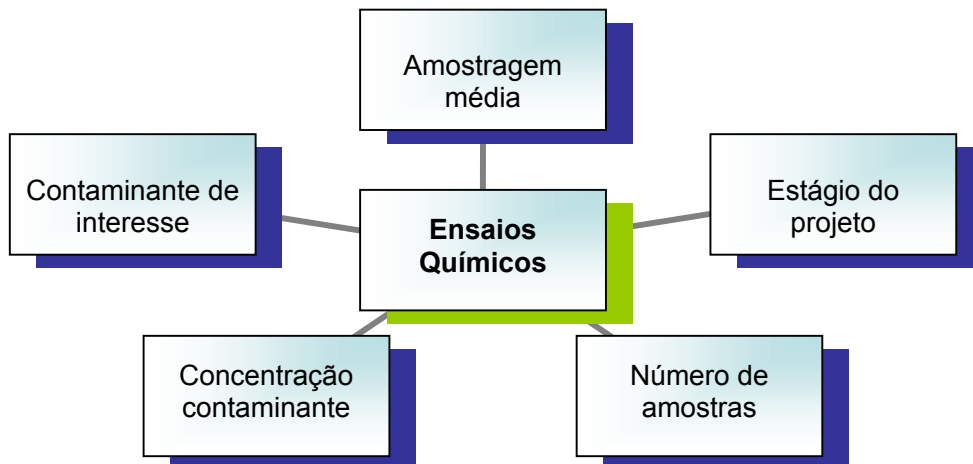


Figura 2.3 – Procedimentos para ensaios químicos em amostras encapsuladas (USACE, 1995).

KLICH et al. (1999) destacam que a deterioração da solidificação dos contaminantes é um processo complexo, que precisa ser mais bem determinado por análises em micro-escala *in situ* da estabilidade físico-química das fases minerais presentes no material tratado. Em uma de suas pesquisas, o autor utilizou análises petrográficas, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de transmissão de elétrons, numa massa solidificada com cimento com 6 anos de cura, e observou as seguintes patologias:

- Alterações físicas: O composto apresentou abundante fissuração superficial nas extremidades da camada, e microfissuras com até 1,00m de comprimento e 1 a 5mm de profundidade, fissuras estas que podem ter se desenvolvido devido à alta ou baixa umidade, carregamento da camada ou pela carbonatação. Houve formação de vesículas de cimento com até 6mm de diâmetro. Observou-se um comportamento plástico da camada, bem como expansão do composto devido à reações químicas ocorridas. Foram constatados vazios em meio a camada, fruto de falhas no processo de compactação;
- Alterações químicas: Observou-se precipitação de material carbonatado ao redor das vesículas de contaminante que não foram eficientemente misturados. Houve também precipitações microcristalinas de calcita dentro da pasta de cimento. Foram constatadas migrações de metais no interior da massa solidificada e fluxo de um meio mais denso para um menos denso.

KLICH et al. (1999) concluem que a vulnerabilidade do método depende de vários fatores, como a permeabilidade, composição química e mineralógica, microestrutura da pasta de cimento, tipo de cimento e composição do contaminante. Concluem ainda que soluções agressivas atacam a base cimentada, decompondo o composto estabilizado e solidificado. Com base em estudos sobre a durabilidade e eficácia do método de solidificação, pode-se estimar o tempo que a técnica ainda será eficaz.

A durabilidade do tratamento por estabilização e solidificação (encapsulamento) está diretamente relacionada com as características do contaminante. POON et al. (2001) afirmam que a lixiviação pode ser dividida em estágios. No primeiro estágio, pode haver maior concentração de determinados metais no lixiviado já no princípio e diminuição da concentração destes com o tempo. Ocorre também a migração de determinados metais em meio a camada tratada. Num segundo estágio, a degradação da matriz cimentante estimula a lixiviação de compostos de pouca movimentação no primeiro estágio, fator este dependente do grau de interação entre o metal e a matriz cimentante. O autor ainda afirma que a porosidade do composto solidificado aumenta gradativamente durante o processo de lixiviação, e que a lixiviação de metais pesados levam em consideração as diferentes naturezas dos cátions dos metais, e sua interação com a matriz cimentada. A ordem de lixiviabilidade dos metais estudados pelo autor foi $Pb > Zn > Cu > Ni$.

DANIALI (1990) afirma que o comportamento de um solo encapsulado está diretamente ligado ao fator água/cimento com que a camada foi compactada. Uma pequena

variação deste fator afeta o enrijecimento da camada tratada, e, conseqüentemente, a resistência e durabilidade do composto.

Para ASAVAPISIT et al. (2001), um processo efetivo para avaliar um composto encapsulado é o ensaio de lixiviação, o qual envolve solubilização de partículas no interior da massa sólida, e o conseqüente transporte destas partículas pelo lixiviante através dos poros do composto. A porosidade e a distribuição dos tamanhos dos poros influenciam o fluxo de lixiviante pelo composto solidificado.

Conforme CATALAN et al. (2002), ainda não foram publicados modelos matemáticos para avaliar o comportamento do fluxo de lixiviante e da matriz cimentante de compostos encapsulados que representem as condições de campo. Para estas modelagens, deverão ser considerados os mecanismos físicos e químicos, a degradação da matriz cimentante com o tempo, entre outros fatores, como uma provável chuva ácida (alterações de pH), alterações químicas e mudanças da direção do fluxo.

Sobre modelagens de comportamento de solos encapsulados, cita-se um estudo realizado por PARK et al. (2002), o qual procurou modelar o comportamento de um solo encapsulado num ensaio de lixiviação. Concluíram que o pH é um dos fatores que determina a solubilidade de um composto encapsulado.

Para uma melhor caracterização física entre os agentes cimentantes, o solo e o contaminante, COCKE (1990) destaca a importância da microscopia, da macroscopia e da estrutura morfológica do solo. Ensaio do tipo difração de raios-X também são citados.

A eficácia da tecnologia S/S com cimento se dá pela formação de uma matriz estabilizada pela hidratação do silicato de cálcio. Em ensaios realizados por CIOFFI et al. (2002), pode ser observada uma resistência à compressão não confinada de 2 MPa para uma mistura com 60% de contaminante a base de metais pesados, com predominância de zinco e 40% de cimento. A resistência à compressão não confinada iniciou em 25MPa para uma amostra com 100% de reagentes, reduzindo para 21, 16 e 2MPa para 20, 40 e 60% respectivamente de contaminante. A trajetória da perda de resistência em relação ao acréscimo de contaminante pode ser observada na Figura 2.4. Ensaio de resistência à compressão não confinada realizada em misturas de cimento com solos contaminados por metais pesados são apresentados na Figura 2.5, onde observa-se um significativo ganho de resistência com o tempo.

Dentre os fatores que afetam o desempenho de um solo contaminado encapsulado, destacam-se as características do contaminante e do solo, tipo de mistura e reagentes

empregados, fatores econômicos e fatores específicos como condições locais, clima, hidrologia entre outros (WILES, 1987).

Para aumento da eficiência, faz-se necessária a execução de uma camada de solo compactado acima do solo encapsulado. Esta camada tem por objetivo impedir o contato direto do intemperismo com a camada tratada, proteger de eventuais impactos ou tráfego, bem como impermeabilizar a camada, visto a degradação causada na matriz cimentante pelo fluxo de água (EPA, 1991)

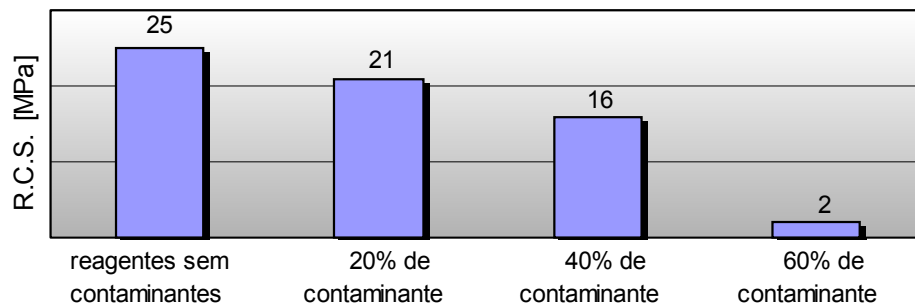


Figura 2.4 – Variação da resistência à compressão não confinada versus quantidade de resíduo na mistura, para 40% de cimento (CIOFFI et al., 2002).

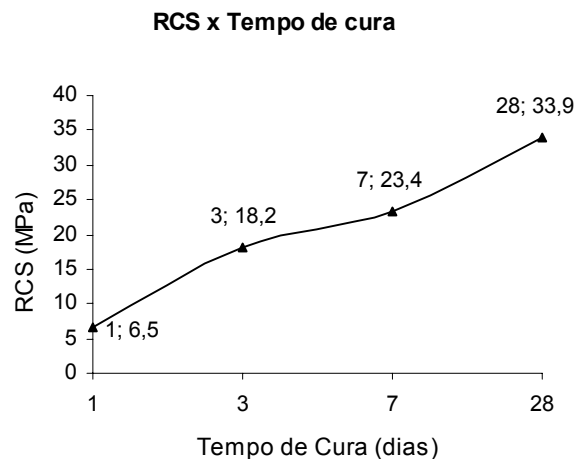


Figura 2.5 – Variação da resistência à compressão não confinada x tempo de cura (PARK, 2000).

2.1.4 Métodos de execução e análise econômica do emprego da técnica

O USACE (1995) destaca que a mistura dos reagentes com a massa contaminada pode ser executada *in situ* através da injeção dos reagentes no interior da massa contaminada, ou escavada e tratada por sistema de mistura do tipo usina.

Nas aplicações *in situ*, BRUCE et al. (1998) afirmam que o método de mistura consiste num conjunto de avançadas técnicas para promover o tratamento do solo. Este método se dá por furos escavados através de pás giratórias. Os reagentes solidificantes podem ser lançados de forma saturada ou seca. A técnica a ser utilizada varia de acordo com o tipo, rigidez e permeabilidade do solo contaminado. A técnica de mistura *in situ* vem sendo empregada não somente para métodos de descontaminação, mas também em reforços de solos, paredes estruturais entre outros. Uma das vantagens do método de mistura *in situ* é não necessitar de retirada e deslocamento do solo contaminado até uma usina de mistura, sendo que todo o processo se dá no próprio local. Uma de suas maiores desvantagens é a falta de homogeneidade da mistura dos reagentes com o solo e com os contaminantes presentes. Uma mistura sendo realizada *in situ* pode ser observada na Figura 2.6.



Figura 2.6 – Mistura dos reagentes *in situ* (GANGULY & KASRAII, 2003).

As misturas de reagentes e solos contaminados realizadas em usinas são empregadas em determinados casos, onde a distância de transporte não tem custo elevado, e em casos onde o custo do equipamento para mistura *in situ* seja muito alto. Uma das

vantagens da mistura em usina é a homogeneidade da adição do agente cimentante ao solo contaminado (BRUCE et al., 1998).

O custo de um processo de encapsulamento geralmente é considerado baixo quando comparado a outras técnicas de remediação de solos contaminados. O fato que encarece muito o custo da técnica é o emprego de aditivos, muitas vezes necessários de acordo com o tipo de contaminante. WILES (1987) ainda destaca que a análise econômica do tratamento de um local contaminado pelo processo de estabilização e solidificação deve considerar:

- Características do contaminante: de acordo com o tipo de contaminante, pode se fazer necessário um pré-tratamento do local, como remoção do excesso superficial e profundo de água e contaminante;
- Transporte: distância de transporte do solo contaminado do local até uma usina, custo de processamento e transporte para o destino final (misturas em usinas) ou custo do deslocamento de reagentes e equipamentos de mistura, como perfuratriz, até o local contaminado;
- Processo: tipo de processo adotado, como por exemplo, a adição de resíduos industriais do tipo cinza volante, fator este que minimiza o consumo de cimento, porém aumenta e muito o volume do produto final. Com esse aumento de volume, tem-se grande aumento do volume a ser deslocado da usina de mistura até o destino final.

2.1.5 Vantagens e desvantagens da técnica de encapsulamento

WILES (1987) afirma que as vantagens e desvantagens do emprego da técnica S/S variam conforme os reagentes empregados, o tipo de contaminante e grau de contaminação, as condições locais, do solo, entre outros fatores.

Como vantagens do emprego do método S/S, destaca-se a transformação de um solo contaminado num novo material com elevada resistência, o que possibilita seu emprego em obras de engenharia, como base e sub-bases de pavimentos rodoviários.

Entre as desvantagens do emprego da técnica S/S comparada as demais existentes é o grande aumento do volume do material final devido à altas dosagens de cimento, à falta de homogeneidade em misturas *in situ*, à perda da eficiência ao longo do tempo pela degradação da matriz cimentante, bem como o alto custo dos aditivos muitas vezes necessários.

2.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

O método padrão para ensaios de lixiviação de sólidos adotado nesta dissertação é o descrito na norma ASTM D 4874 (1995).

No Brasil, um resíduo se classifica conforme seu potencial de lixiviação (NBR 10.005) e solubilidade (NBR 10.006). Assim sendo, resultados destes ensaios de lixiviação e solubilidade determinam a adequada destinação para o resíduo.

Para COCKE (1990), o ensaio de lixiviação é um dos mais importantes para a determinação da eficiência do método de encapsulamento (S/S) de solos contaminados.

Lixiviação pode ser definida como a extração de um componente através do fluxo de um fluido, geralmente a água, através de um elemento sólido. A lixiviação é influenciada pelo pH, temperatura, complexidade dos compostos, oxidação e redução gradativa do potencial. KIM (2002) destaca que pesquisas recentes identificaram mais de 100 métodos de lixiviação para remover componentes solúveis de uma matriz sólida, incluindo métodos reguladores, métodos padrões e outros desenvolvidos para aplicações particulares, dentro de duas categorias: métodos estáticos ou dinâmicos. Os métodos reguladores são promulgados e aprovados por uma agência reguladora com informações específicas para uma submissão. Os métodos padrões são adotados por organizações padronizadas como a ASTM, a ISO e a ABNT, para especificar um conjunto de condições e em algumas vezes, a especificação de materiais. Os métodos particulares são aqueles adaptados para suprir objetivos específicos.

Muitos dos métodos existentes exigem um certo tipo de agitação para estimular o contato entre o sólido e o fluido lixiviante. Após este processo, o líquido é coletado e analisado. Os métodos que adotam esta metodologia são *TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)*, *EPTOX (Extraction Procedure Toxicity Test)*, o *SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure)*, o descrito pela ASTM D 3987 (*Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water*) e o *WET (California Waste Extraction Test)*. Cabe-se citar o método da ABNT em sua NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos. Já outros métodos procuram eliminar o efeito da solubilização e simular um maior tempo de exposição do lixiviado com a amostra. Como adeptos a esta metodologia citam-se o *MEP (Multiple Extraction Procedure)*, o da ASTM D 5284 (*Standard Test Method for Sequential Batch Extration of Waste with Acidic Extration Fluid*) e ASTM D 4793 (*Standard Test Method for Sequential Batch Extration of Waste with Water*) (KIM, 2002).

Um informativo da TNO (2002) destaca que a legislação alemã adota equipamentos que simulam o efeito da chuva, com ensaios que podem se dar por 21 dias para ensaios de coluna e até 64 dias para ensaios para grandes amostras. O volume de água percolada é o equivalente a maior chuva dos últimos cem anos. Na Europa, quatro novos ensaios de lixiviação estão sendo introduzidos.

A ASTM D 4874 (1995), *Standard Test Method for Leaching Solid Material in a Column Apparatus*, é um ensaio de percolação utilizado como padrão para ensaios de lixiviação em coluna, a qual dispõe sobre o equipamento a ser utilizado para o ensaio, reagentes e materiais, precauções de segurança, preparação das amostras, entre outros dados necessários à execução do ensaio.

O equipamento necessário ao ensaio deve ser de vidro ou metal inerte aos componentes químicos a serem ensaiados, dispostos em duas células cilíndricas, conforme Figura 2.7, sendo um reservatório de líquido lixiviante e outro com a amostra devidamente compactada (ASTM D 4875, 1995).

O reagente normalmente utilizado como fluido lixiviante para o ensaio é a água. A pressão máxima do sistema deve ser de 275 kPa (ASTM D 4875, 1995).

A norma ainda cita a forma com que o ensaio deve ser conduzido, de como proceder a coleta do lixiviado e processar os dados. Destaca-se que este método não adota a agitação da amostra, e sim um processo de lixiviação numa amostra compactada estática.

Uma das grandes vantagens da análise de determinado resíduo através do equipamento de lixiviação em coluna é a simulação de reais condições que ocorrem em campo, o que não ocorre com o ensaio de lixiviação adotado pela NBR 10.005 e *TCLP*. O fato da amostra de solo contaminado encapsulado ser dissolvida em água anula a parcela de encapsulamento por macroencapsulamento do contaminante, o que tende a aumentar a parcela de contaminante presente no lixiviado comparado à metodologia de ensaio da norma americana ASTM.

O ensaio de lixiviação em coluna apresenta determinadas limitações conforme a norma da ASTM. Entre estas limitações destaca-se o tamanho máximo das partículas em 10mm devido a dificuldades de compactação, volatilidade de líquidos lixiviantes ou contaminantes encapsulados e densidade dos contaminantes, o que pode causar entupimento de válvulas e tubulações.

A pressão aplicada ao lixiviante deve variar até o máximo de 275 kPa, de modo a se obter um volume de lixiviado entre uma a oito vezes o volume de vazios do composto compactado no cilindro do equipamento através de um fluxo ascendente.

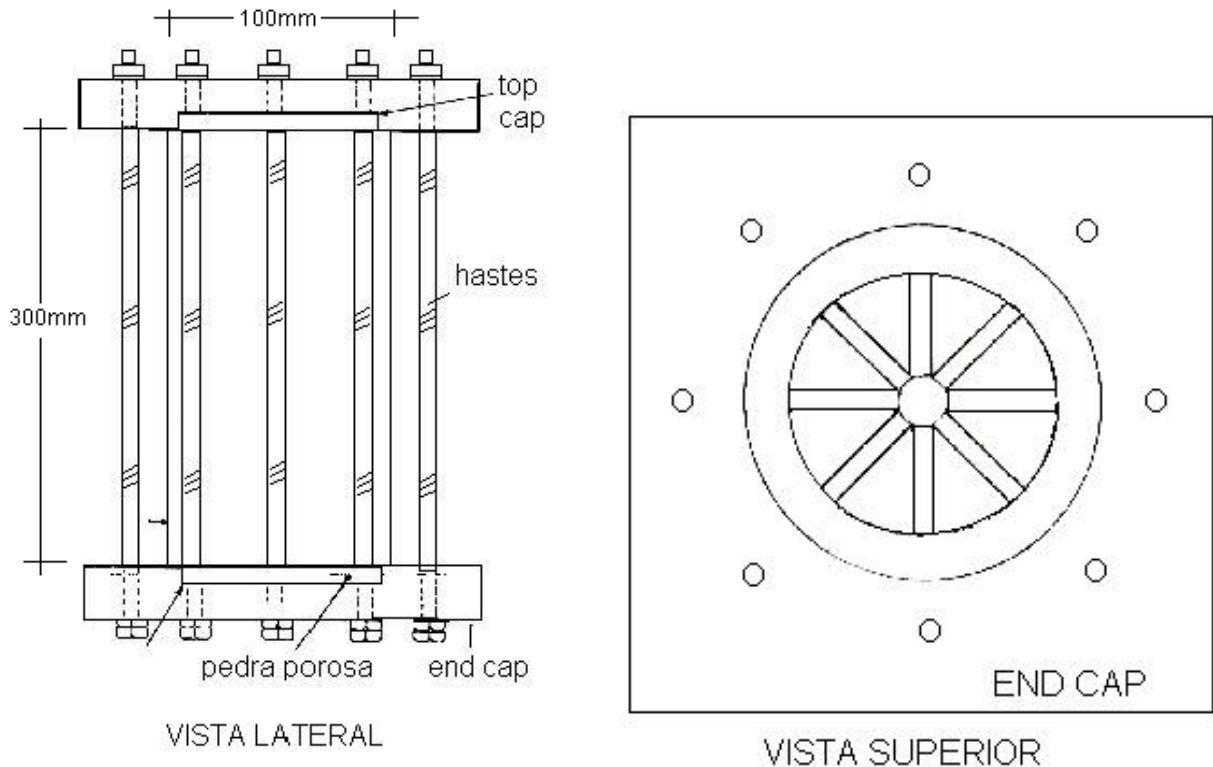


Figura 2.7 – Equipamento de lixiviação em coluna (ASTM D 4974).

Algumas exigências são detalhadas na norma da ASTM, como tipo de material com que o equipamento é construído. Exige-se que as colunas, conexões, *top* e *end caps* sejam de materiais resistentes ao contaminante ou lixiviante empregado. Sugere-se vidro ou aço inox. Da mesma forma, as pedras porosas devem ser resistentes à ação química, adotando-se discos sinterizados de bronze ou aço inox.

Um dos pontos mais importantes destacados na norma da ASTM é a limpeza permanente do equipamento, desde as colunas, os encaixes, tubulações e válvulas, de modo a não influenciar nos resultados dos ensaios seguintes. Um especial cuidado deve ser tomado com os discos porosos sinterizados, os quais necessitam de limpeza por meio de ácidos a fim de se assegurar a descontaminação da peça.

O equipamento de lixiviação em coluna exige uma fonte de ar comprimido como forma de pressurizar o lixiviante. Este equipamento deve ter precisão de ± 7 kPa, e capacidade mínima de compressão de 350 kPa.

KIM (2002) afirma que o equipamento de lixiviação em coluna pretende maximizar a lixiviação de metais do composto solidificado. Um fluido líquido percola através de partículas de massa conhecida num sistema de fluxo saturado ascendente. O fluxo ascendente foi adotado para garantir que a solução lixiviante seja igualmente distribuída através da coluna. O importante fato do emprego do equipamento de lixiviação em coluna é uma maior representação das condições de campo.

Os ensaios de lixiviação em coluna podem ser realizados tanto saturados como não saturados, determina KIM (2002).

O grau de compactação da massa solidificada é um importante fator, visto que variando o grau de compactação são obtidos diferentes índices de vazios, bem como variação da eficiência do processo S/S.

O ensaio de lixiviação em coluna é considerado como simulador de fluxo de percolação do nível d'água através dos poros do material granular. O fluxo do lixiviado pode ser tanto por fluxo ascendente como descendente, de forma contínua ou intercalada. KIM (2002) ainda destaca que na lixiviação em coluna, garante-se uma distribuição de solução de lixiviado uniforme, e que todas as partículas são expostas igualmente ao lixiviante.

A lixiviação ocorre quando um fluido entra em contato com um resíduo, e carrega consigo partículas deste. O número de mecanismos de lixiviação é dependente de como o lixiviado entra em contato com o composto tratado. O lixiviado pode ter contato com o resíduo por intermédio de qualquer fluxo ao redor da massa contaminada, por percolação pelo interior da massa ou ambos. Isto depende da permeabilidade do composto solidificado e das camadas envolventes. Quando o fluxo passa através da massa solidificada, este passa a transportar a fração móvel dos contaminantes. Ao mesmo tempo, a fração imóvel é continuamente solubilizada (POON et al., 2001).

O processo de lixiviação via fluxo pelo interior da massa contaminada solidificada é associado a fatores como difusão, dispersão, reações químicas e ações de adsorção. Difusão e dispersão são mecanismos de transferência primária, e podem convenientemente ser analisados quantitativamente e modelar outros fatores. O modelo proposto por POON et al. (2001) para ensaios de lixiviação em coluna com parede flexível é apresentado na Figura 2.8, sendo este semelhante ao proposto pela ASTM D 4874, exceto na possibilidade de variação da tensão confinante, sendo que o equipamento segundo a ASTM D 4874 propõe paredes rígidas.

Segundo pesquisas realizadas por (POON et al., 2001), percebe-se um aumento gradativo do volume de lixiviado com o aumento da pressão imposta ao lixiviante, havendo

patamares intermediários nessa relação. O autor empregou uma pressão de 400 kPa ao lixiviante, pressão esta superior aos 275 kPa sugerido como máxima pela ASTM D 4874, proposto nesta dissertação. Destaca-se da mesma forma uma maior concentração de contaminantes no lixiviado quanto maior for a pressão do lixiviante.

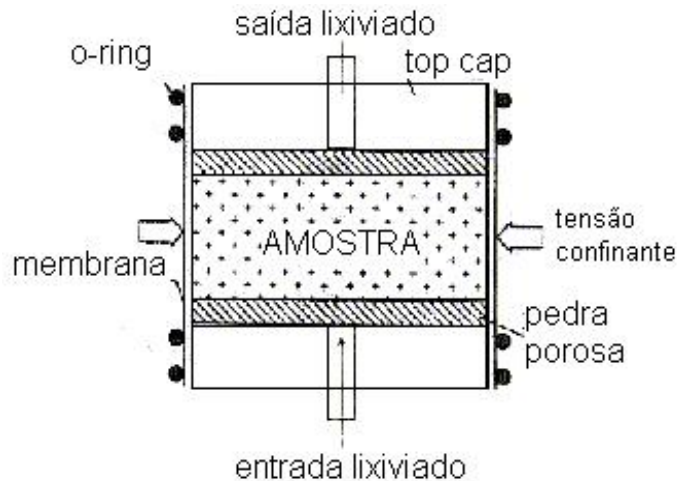


Figura 2.8 – Modelo de lixiviação em coluna com parede flexível (POON et al, 2001).

A coleta do lixiviado durante o ensaio deve ser realizada tomando-se cuidados especiais, tais como minimização do tempo de contato com a atmosfera devido a problemas de perda de massa por evaporação e vazamento de lixiviado.

Juntamente à análises de lixiviação, são indispensáveis segundo a norma da ASTM medições de pH, condutividade hidráulica, sólidos totais e demais ensaios conforme cada caso.

2.3 SEPARAÇÃO DE LÍQUIDOS EM SOLUÇÃO

Após os ensaios de lixiviação, procede-se às devidas análises do lixiviado. Nesta dissertação, objetivou-se quantificar a presença de contaminante no lixiviado. Assim sendo, procedeu-se a separação química entre a água (lixiviante) e o óleo diesel (contaminante orgânico).

A literatura dispõe de dois métodos teóricos para a separação de líquidos: o funil de decantação, empregado para a separação de líquidos imiscíveis, e a destilação fraciona, para separação de líquidos miscíveis com diferentes pontos de ebulição.

O funil de decantação é utilizado para a separação de líquidos imiscíveis, caso da água e óleo. O método baseia-se na separação dos líquidos por gravidade, sendo o líquido mais denso depositado abaixo do líquido menos denso. Libera-se a saída do líquido mais denso através de uma torneira posicionada na extremidade inferior do balão, restando assim apenas o menos denso. Na Figura 2.9 apresenta-se a ilustração de um funil de decantação.

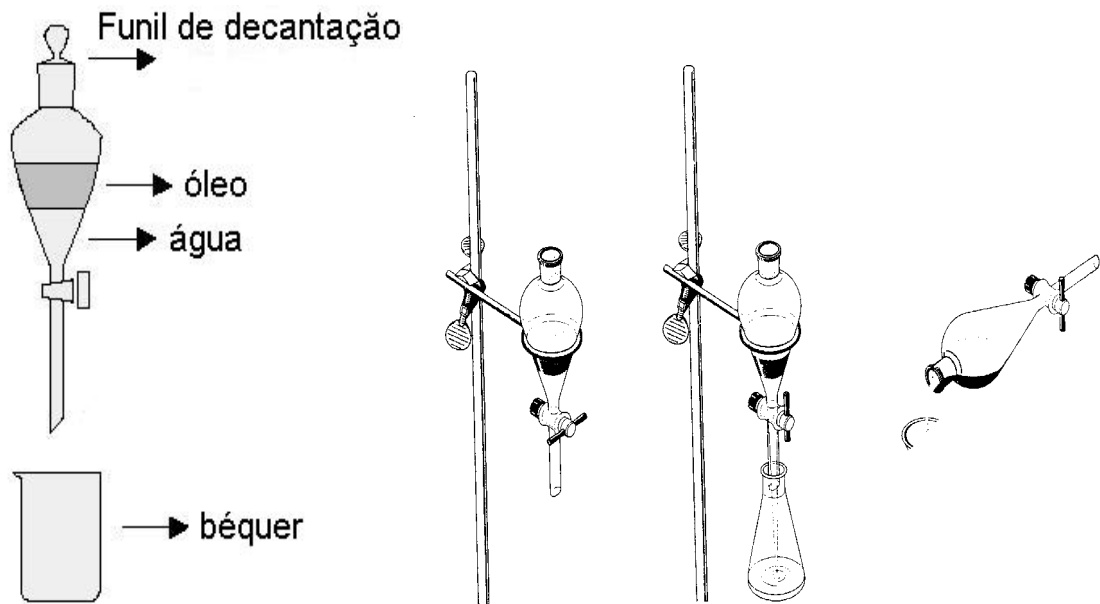


Figura 2.9 - Ilustração do funil de decantação (MINATTI et al., 2000).

A destilação é empregada na separação de líquidos com diferentes pontos de ebulição, baseando-se no aquecimento da mistura até o menor ponto de ebulição de um dos líquidos da mistura. Assim, no recipiente onde havia a mistura de dois líquidos permanece apenas um deles, o de maior ponto de ebulição.

A principal diferença entre o equipamento de destilação fracionada e o de destilação simples é a presença de uma coluna de fracionamento. O objetivo desta coluna é criar várias regiões de equilíbrio líquido-vapor, enriquecendo a fração do componente mais volátil da mistura na fase de vapor. Na Figura 2.10 apresenta-se a ilustração de um equipamento de destilação fracionada.

Os Estados Unidos adota uma série de metodologias para detecção de contaminantes em águas. Esta metodologia, denominada *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, APHA (1995), recomenda materiais e métodos para tratamentos de águas contaminadas pelos mais diversos contaminantes, entre estes, os óleos e graxas.

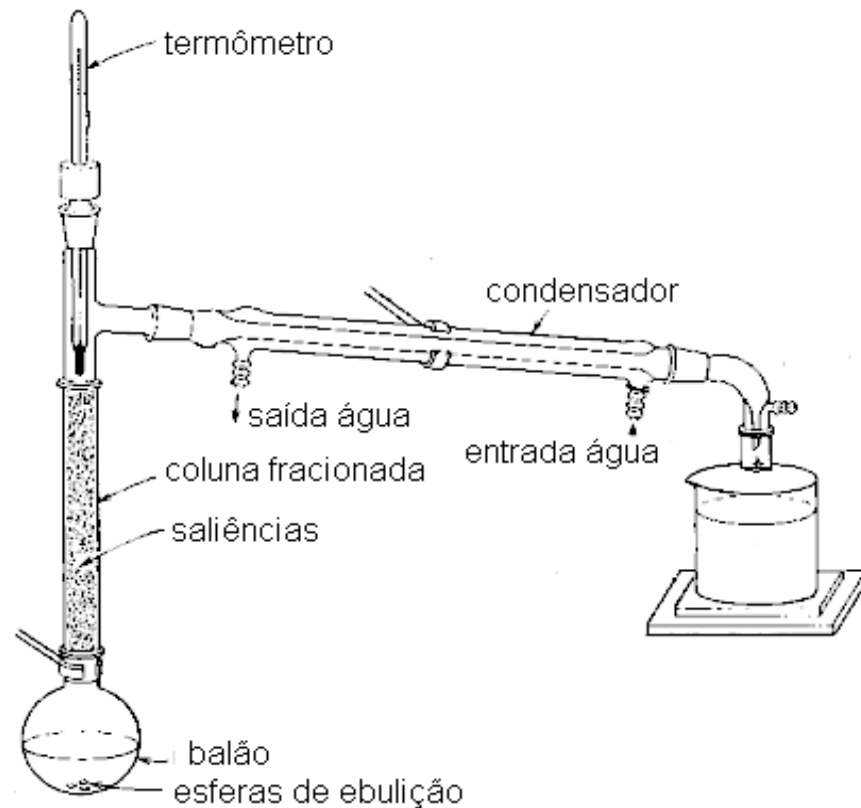


Figura 2.10 - Ilustração de um equipamento de destilação fracionada (MINATTI et al., 2000).

Para o tratamento de águas contaminadas por óleos e graxas, a APHA (1995) sugere uma série de procedimentos químicos, adição de soluções ácidas, solventes orgânicos e emprego do funil de destilação e destilação fracionada. Como resultado final destes procedimentos, obtém-se o óleo separado da água, o que torna possível a quantificação do grau de contaminação. Inicialmente o lixiviado é acidificado para $\text{pH} < 2$ com ácido clorídrico (HCl). Adiciona-se um solvente orgânico à mistura de água e óleo, solvente este que dissolve o óleo da mistura. Este princípio tem por fim aumentar o volume de óleo, fator este que facilita a separação. O solvente orgânico tem peso específico mais elevado que a água, assim a solução de óleo e solvente orgânico se deposita ao fundo do funil de decantação. Assim, separa-se a fração orgânica da água, e procede-se a destilação da mistura. Como o solvente orgânico possui ponto de ebulição de 45°C , esse evapora permanecendo apenas óleo no balão de destilação. Por diferença de massa entre o balão de destilação com óleo e o balão de destilação vazio, tem-se a massa de óleo.

CAPÍTULO 3

PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo descreve o programa experimental realizado nesta dissertação de mestrado, os materiais empregados na pesquisa, suas características e formas de obtenção, bem como os métodos utilizados tanto na confecção dos corpos de prova quanto na realização dos ensaios. Da mesma forma, são descritos os equipamentos utilizados nos ensaios de granulometria, resistência à compressão não confinada, lixiviação em coluna segundo a ASTM D 4874, lixiviação pela NBR 10.005 e análises de lixiviado.

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental desta pesquisa teve como objetivo principal validar resultados obtidos pelo equipamento de lixiviação em coluna, desenvolvido nesta pesquisa.

O programa experimental contemplou a realização de ensaios de lixiviação em coluna e lixiviação de acordo com a ABNT para crescentes quantidades de cimento e óleo diesel. Procurou-se também determinar a resistência de solos contaminados por hidrocarbonetos após a aplicação da técnica S/S através de ensaios de resistência à compressão não confinada. Para todos os ensaios de lixiviação (conforme ASTM e ABNT) procede-se a separação entre água e óleo diesel em termos de percentual de contaminante lixiviado, com o objetivo de comparar os resultados obtidos pelos dois ensaios de lixiviação estudados nesta pesquisa.

PROGRAMA DE ENSAIOS

Inicialmente, foram realizados ensaios de caracterização de parte dos materiais empregados nesta dissertação, a fim de confrontar os resultados com ensaios realizados em materiais da mesma procedência, em pesquisas anteriores.

Os ensaios de granulometria resumiram-se ao peneiramento, onde se constatou a igualdade para com os resultados obtidos por HEINECK (2002).

Os ensaios de compactação foram realizados a fim de determinar a umidade ótima na qual os corpos de prova deveriam ser compactados. Este ensaio foi realizado somente com a adição de água, sem a presença de óleo.

Os ensaios de resistência à compressão não confinada foram realizados com crescentes quantidades de cimento adicionados ao solo e crescentes quantidades de óleo diesel adicionado à água. Foram realizados ensaios para quantidades de cimento em relação ao peso de solo de 10%, 20%, 30%, 40% e 50%. Para cada uma destas quantidades de cimento, tomaram-se as quantidades de 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 75% e 100% de óleo em relação ao peso total de líquidos, que corresponde à umidade ótima de compactação. Essas combinações foram realizadas para o tempo de cura de 3 e 7 dias, totalizando 80 corpos de prova.

Os ensaios de lixiviação em coluna foram realizados inicialmente para 10% e 40% de contaminante em relação ao peso total de líquidos, sem adição de agente cimentante. Posteriormente, foram adicionadas quantidades de 10% e 20% de cimento para estas mesmas quantidades de óleo, totalizando 6 ensaios de lixiviação em coluna.

Para comparar os resultados obtidos pelo método de lixiviação em coluna, foram realizados ensaios no equipamento de lixiviação sugerido pela ABNT para as mesmas dosagens de cimento e óleo das amostras ensaiadas no equipamento de coluna, totalizando 6 ensaios de lixiviação conforme a norma NBR 10.005 (ABNT, 1987).

Os ensaios de separação do óleo e água foram realizados para as amostras de lixiviado dos seis ensaios de lixiviação em coluna e dos seis ensaios de lixiviação da ABNT. Assim, foram realizados 6 ensaios para o lixiviado proveniente do equipamento de coluna e 18 ensaios para o lixiviado do equipamento usual (ensaio realizado em 3 vias), totalizando 24 ensaios de separação do óleo da água.

Tabela 3.1 – Ensaio de lixiviação realizados segundo metodologias da ABNT e ASTM

Ensaio tipo	% cimento em relação à massa total de sólidos	% óleo diesel em relação à massa total de líquidos
1	0%	10%
2	0%	40%
3	10%	10%
4	10%	40%
5	20%	10%
6	20%	40%
Total de ensaios para os dois métodos		12 ensaios

Para todos os ensaios de lixiviação em coluna procedeu-se a leitura do pH do lixiviado, objetivando correlacioná-lo com a resistência à compressão não confinada do solo encapsulado.

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

3.2.1 Solo Residual de Arenito Botucatu (SRAB)

O solo empregado nesta pesquisa foi coletado junto a um talude próximo da rodovia RS 240, Vila Scharlau, no município de São Leopoldo – RS, distante 41km da cidade de Porto Alegre sentido norte, conforme Figura 3.1. Trata-se de um solo residual de arenito pertencente à formação Botucatu.

O solo residual de arenito Botucatu já foi empregado em várias pesquisas no PPGEC/UFRGS [e.g: NÚÑEZ (1991), THOMÉ (1999), CASAGRANDE (2001), HEINECK (2002)], onde foi constatada a homogeneidade da camada ao longo de sua profundidade.

As propriedades físicas médias do solo adotadas nesta pesquisa são apresentadas na Tabela 3.2. A curva granulométrica adotada foi a determinada por HEINECK (2002) e confirmada por ensaios preliminares de peneiramento, onde verifica-se um solo composto por 5% de argila (< 0,002mm), 38,9% de silte (0,002 a 0,075mm) e 56,1% de areia, sendo que 47,3% deste percentagem é composta por areia fina (0,074 a 0,042mm) e somente 8,8% de areia média (0,042 a 2,0mm), conforme Figura 3.2. Assim sendo, de acordo com a NBR 6502 (ABNT, 1995), o material é classificado como uma areia siltosa, e conforme ASTM D 2487 (1993), classifica-se como SM (areia siltosa).

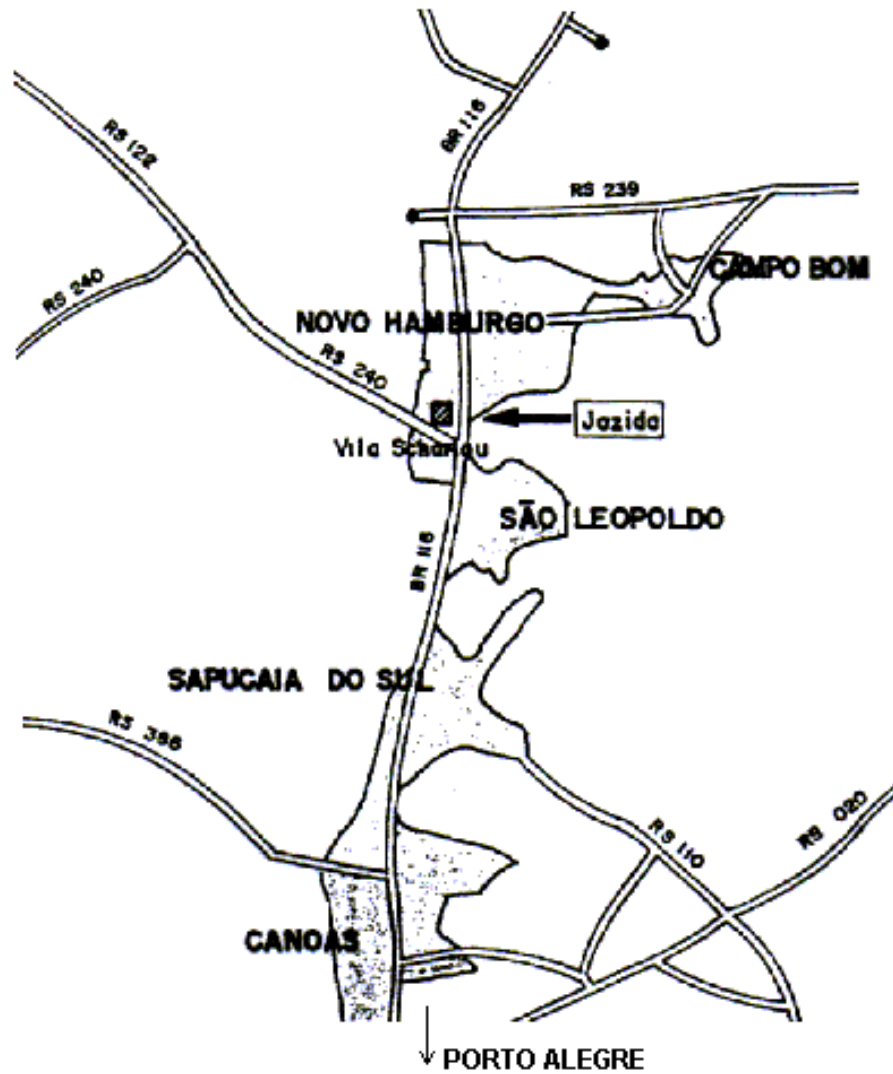


Figura 3.1 – Localização da jazida de solo residual de arenito Botucatu (THOMÉ, 1999).

NÚÑEZ (1991) determinou as principais propriedades físico-químicas do SRAB, enfatizando a mineralogia e composição química da fração argila, onde se determinou a predominância do argilomineral caulinita. Determinou-se da mesma forma a presença de 3,2% de hematita, óxido responsável pela cor rosada característica do SRAB. Estes dados podem ser observados na Tabela 3.3. THOMÉ (1999) confirmou a predominância de caulinita com forma de placas hexagonais, característico deste argilomineral, através de fotomicrografias do SRAB.

Tabela 3.2 – Índices físicos do SRAB [CARRARO (1997) e HEINECK (2002)]

Índices Físicos	SRAB
Massa específica real dos grãos	26,5 KN / m ³
Diâmetro efetivo, D ₁₀	0,0028mm
Diâmetro médio, D ₅₀	0,09mm
Coefficiente de uniformidade (Cu)	23
Limite de Liquidez, LL	22%
Limite de Plasticidade, LP	17% a 19%

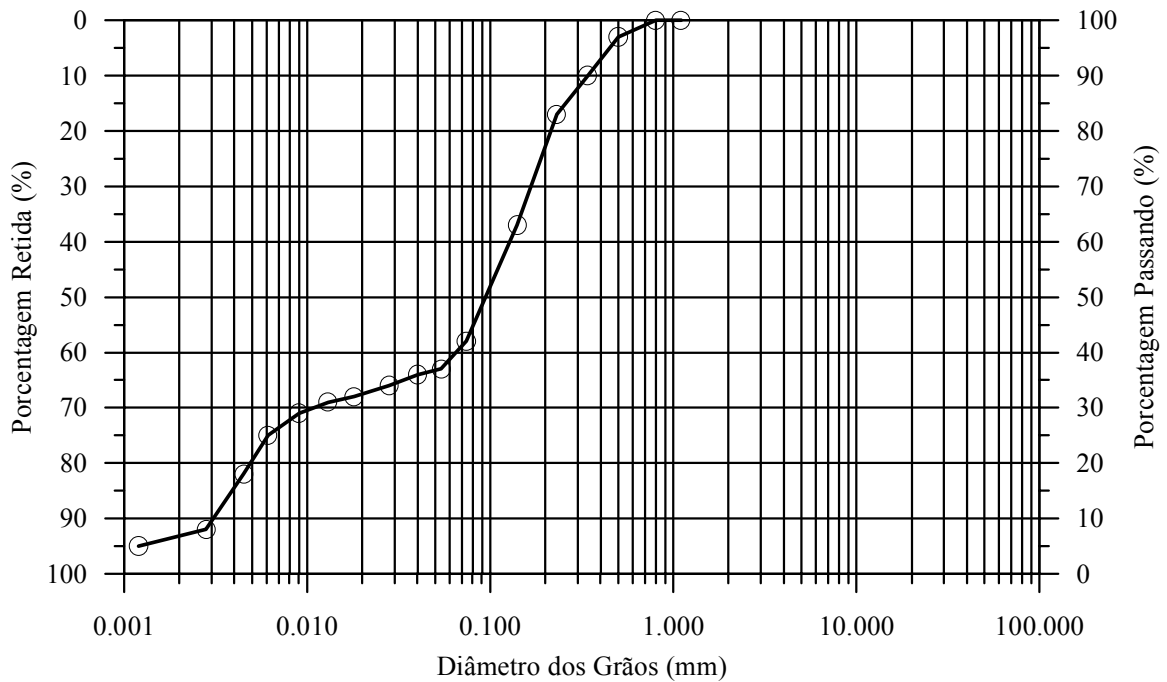


Figura 3.2 – Curva granulométrica do SRAB (HEINECK, 2002).

Foram realizados ensaios de compactação com energia Proctor Normal segundo a NBR 7182 (ABNT, 1986) a fim se determinar parâmetros de compactação do solo em estudo ($\gamma_{dm\acute{a}x}$ e $\omega_{\acute{o}t}$). Na Figura 3.3 são apresentas as curvas de compactação por vários autores, incluindo os resultados obtidos nesta dissertação para o material em pauta.

Tabela 3.3 – Propriedades físico-químicas e mineralógicas do SRAB (NÚÑEZ, 1991)

Difratograma de raios-X da fração argila	Fração Cristalina	15,7%
	Caulinita	9,2%
	Micas e illita	2,1%
	Hematita	3,2%
	Quartzo	1,2%
	Fração amorfa	84,3%
Análise química da fração argila	SiO ₂	9,70%
	Al ₂ O ₃	6,69%
	FeO ₃	1,21%
Análise físico-química do solo	pH	4,7
	Matéria orgânica	0%
	CTC	3,01 mequiv/100g

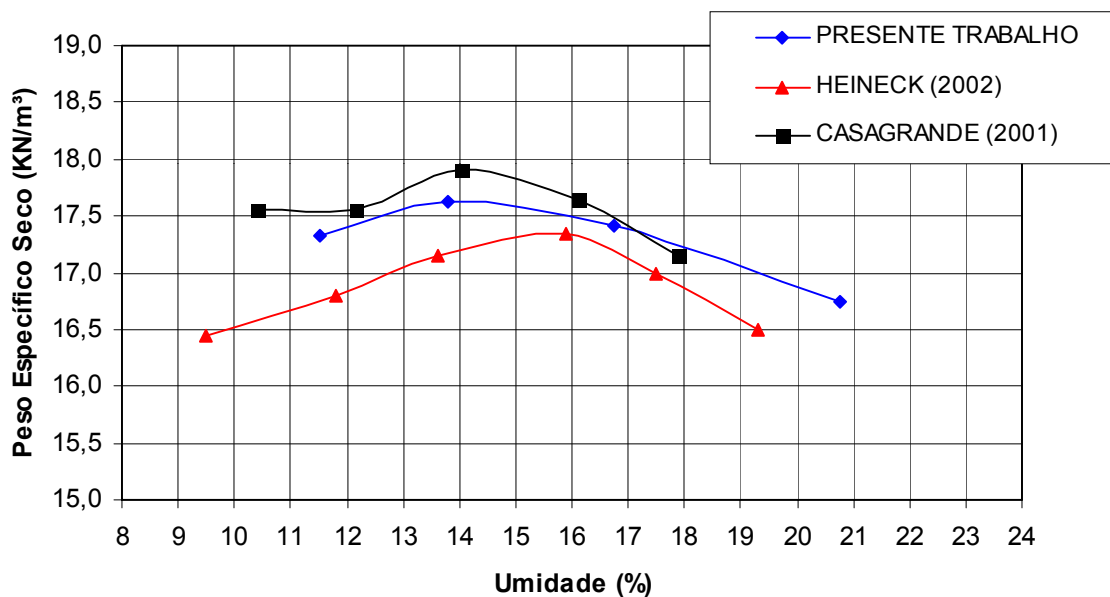


Figura 3.3 – Curva de compactação do SRAB.

3.2.2 Cimento

Como agente cimentante para o encapsulamento das partículas contaminantes, adotou-se cimento tipo Portland CP-V de alta resistência inicial (ARI) da marca Cauê, adquirido junto a um estabelecimento comercial da cidade de Porto Alegre. A composição do cimento CP-V, segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), está

apresentado na Tabela 3.4. Ainda de acordo com a ABCP, a alta resistência inicial do cimento Portland CP V – ARI deve-se a uma diferente composição do clínquer, em termos de quantidade dos componentes.

FEUERHARMEL (2000) apresentada as características físicas e mecânicas do cimento CPV - ARI, aqui transcritas na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 – Teor de componentes do cimento Portland (% em massa) (ABCP, 2003)

Sigla	Clínquer + sulfatos de cálcio	Material carbonático
CP V - ARI	95 – 100%	0 – 5%

Tabela 3.5 – Características físicas e mecânicas do cimento CP V – ARI (FEUERHARMEL, 2000)

	Finura	Tempo de pega		Resistência à compressão			
	Massa específica (kg / m ³)	Início (min)	Fim (min)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
Média	3,11	195	296	23,5	39,2	45,2	53,3
Mínimo	3,11	165	258	22,1	37,8	41,6	51,4
Máximo	3,11	218	365	25,2	41,8	47,2	53,6
Desvio Padrão	0,00	14	27	0,9	0,9	1,2	1,3

3.2.3 Óleo diesel

Empregou-se como contaminante à base de hidrocarbonetos nesta pesquisa, o óleo diesel, obtido junto à Refinaria Alberto Pasqualini S.A. – REFAP (2003), da cidade de Canoas – RS. O óleo diesel apresenta um comportamento não volátil, sendo imiscível em água. A densidade unitária do óleo diesel é de 0,839. Demais dados sobre o óleo diesel são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Informações sobre óleo diesel (REFAP, 2003)

Componente	Concentração
Hidrocarbonetos saturados	70 – 75% (volume)
Hidrocarbonetos olefínicos	< 1% (volume)
Hidrocarbonetos aromáticos	20 – 30% (volume)
Enxofre	< 0,5% (peso)
Ponto de Ebulição	174°C

3.2.4 Águas

Nos ensaios de lixiviação em coluna, utilizou-se água destilada como fluido lixiviante, devidamente disposta em reservatório fechado, renovada periodicamente. Nos ensaios de resistência à compressão não confinada, foi utilizada água disponível na rede pública de abastecimento para a confecção dos corpos de prova. Nos ensaios de lixiviação de acordo com a NBR 10.005, utilizou-se água deionizada.

3.3 MÉTODOS UTILIZADOS

3.3.1 Ensaios de resistência à compressão não confinada

Os procedimentos adotados para os ensaios de resistência à compressão não confinada basearam-se nas normas NBR 12770 (ABNT, 1992) e NBR 12025 (ABNT, 1990). Estes ensaios seguiram as fases de mistura, moldagem, acondicionamento, armazenagem e cura.

O objetivo deste ensaio é de determinar o comportamento da resistência de um solo contaminado por diferentes parcelas de óleo diesel, para crescentes quantidades de cimento adicionado.

A fase de mistura dos materiais se deu pela seguinte adição junto a um recipiente de mistura: solo → cimento → água → óleo. Antes da adição de água e óleo, procedeu-se a homogeneização da mistura do solo e do cimento. A balança empregada para determinação das massas tem precisão de 0,01gf. Todas as misturas se deram manualmente, com auxílio de recipientes plásticos, espátula e pipetas.

As quantidades necessárias de cada material foram previamente determinadas em relação a massa destes. Convencionou-se que a soma dos percentuais dos materiais secos corresponderia a 100% do peso total dos materiais sólidos (solo + cimento). A quantidade total de líquidos adicionados à mistura sólida foi de 14,2% em relação ao peso de sólidos, a qual equivale à umidade ótima determinada em ensaio de compactação. As diferentes quantidades de contaminante inseridos nos corpos de prova se deram em relação a massa de líquidos. Assim, um corpo de prova com 5% de óleo terá estes 5% relativos a um total de 100% de líquido. Majoraram-se as quantidades necessárias em aproximadamente 10% para posterior verificação da umidade do corpo de prova.

Imediatamente após a mistura dos componentes, procedeu-se a moldagem dos corpos de prova. Cuidados foram tomados para se efetuar a moldagem o mais rápido possível, pois as reações do cimento começam a ocorrer no momento do seu contato com a água.

A moldagem se deu em três camadas por meio de um molde de PVC rígido bipartido lubrificado internamente, de 5cm de diâmetro e 15cm de altura, a fim de obtenção de corpos de prova de mesmo diâmetro e 10cm de altura. O controle da densidade foi feito monitorando-se a altura de cada camada. A técnica de compactação empregada foi de compactação estática, na qual um êmbulo metálico é introduzido dentro do molde a uma velocidade constante, compactando o solo dentro do molde.

Após este processo, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos fechados e armazenadas mantendo-se o molde, a fim de se preservar a umidade dos corpos de prova.

A cura dos corpos de prova foi de 3 e 7 dias para todas as dosagens. As amostras foram colocadas em imersão 4 horas antes de serem rompidas, desprovidas do molde.

Os rompimentos se deram na mesma prensa utilizada para a moldagem, ambas de forma manual.

3.3.2 Ensaio de lixiviação em coluna ASTM D 4874

Os ensaios de lixiviação em coluna basearam-se basicamente nos procedimentos descritos pela ASTM D 4874 (1995), a qual consiste na exposição do material que se objetiva determinar o potencial lixiviante por um tempo de 24 ± 3 horas através de percolação, em corpos de prova com dimensões de 100mm de diâmetro e 300mm de altura.

Adotou-se que os ensaios de lixiviação em coluna seriam realizados em solos contaminados sem adição de agente cimentante para uma quantidade de 10% e 40% de óleo em relação ao peso total de líquidos, sendo posteriormente adicionadas crescentes quantidades de agente cimentante em relação ao peso total de sólidos.

Antes dos ensaios, todo o equipamento de lixiviação em coluna era higienizado através de água destilada e detergente neutro, sendo posteriormente seco ao ar e através de papéis-filtro. As pedras porosas eram previamente saturadas de água destilada através de imersão horas antes ao ensaio.

A mistura dos materiais deu-se em recipiente de alumínio previamente higienizado, sendo que inicialmente foram adicionados e misturados de forma homogênea os materiais sólidos, e posteriormente adicionados os líquidos. A mistura deu-se manualmente, garantindo sua homogeneidade.

Imediatamente após a mistura, houve a compactação do material no interior do cilindro. Depois de compactado, o conjunto cilindro-mistura era acondicionado em saco plástico fechado.

A compactação do solo contaminado com adição de cimento se deu dentro do cilindro através de compactação dinâmica com soquete, em 6 camadas, com energia de compactação Proctor normal.

O tempo de cura adotado para a mistura com cimento foi de 3 dias.

Após a cura, antes ao início do ensaio, as pedras porosas já previamente saturadas eram colocadas junto aos discos de topo e base, seguido da colocação de papel filtro. O sistema era fixado através de quatro hastes, as quais fixavam o *top cap* ao *end cap*.

O cilindro de lixiviante era abastecido através de um reservatório superior por gravidade, até aproximadamente 80% de sua capacidade.

Mantendo-se todas as válvulas fechadas, a pressão de referência era tomada abrindo-se a válvula acima do transdutor para a pressão atmosférica e adicionando-se água destilada até o topo da válvula. O valor da leitura de pressão do transdutor passava a ser a referência zero para o ensaio.

Segundo a norma da ASTM, a pressão aplicada deve ser tal a ponto de se obter um valor de líquido lixiviado de um a oito vezes o índice de vazios da amostra ensaiada. Como as amostras estudadas nesta dissertação apresentavam uma baixa condutividade hidráulica não sendo possível lixiviar um mínimo de uma vez o índice de vazios no tempo máximo permitido para o ensaio de 24 horas, adotou-se ensaiar as amostras com a pressão máxima estipulada pela norma, mantendo-se o volume de líquido lixiviado como variável. Assim sendo, pressurizava-se o lixiviante até a pressão máxima (275 kPa), valor este assegurado através de leituras por meio do transdutor de pressão instalado em meio aos dois cilindros, e regulado por meio de um regulador de pressão conectado a um manômetro analógico.

Para garantir a saturação da pedra porosa inferior, as válvulas de entrada e saída do *end cap* do cilindro com solo compactado eram abertas, de modo a garantir fluxo horizontal pelo interior da pedra porosa, eliminando eventuais bolhas de ar. Com o fechamento da válvula de saída do *end cap* do cilindro e abertura da válvula do *top cap*, iniciava-se a percolação ascendente por meio ao solo contaminado encapsulado.

O lixiviante que percola a massa solidificada era coletado por meio de uma tubulação de nylon que liga o *top cap* do cilindro ao frasco de acondicionamento do lixiviado.

A norma ASTM D 4874 (1995) sugere que seja percolado um volume de lixiviado de uma a oito vezes o volume de vazios da massa encapsulada, e tempo de ensaio de 24 ± 3 horas. Nesta pesquisa não foi pré-determinado o volume de vazios a ser percolado, pois em se tratando de um material com baixa condutividade hidráulica, o tempo máximo de ensaio era esgotado antes que o volume de lixiviado alcançasse o mínimo de uma vez o volume de vazios determinado pela norma. Os frascos com lixiviado foram previamente rotulados para a identificação, e os dados do ensaio registrados a partir de uma planilha auxiliar.

O ensaio era dado como encerrado quando a quantidade necessária de lixiviado é alcançada ou quando se encerra o tempo máximo de ensaio, onde se fecham as válvulas de entrada e saída do cilindro com solo contaminado encapsulado.

Imediatamente após a realização do ensaio, procedia-se a despressurização do lixiviante e limpeza total do equipamento a fim de que nenhum composto utilizado pudesse se fixar. As pedras porosas eram imersas em água destilada para posterior limpeza. Procedia-se coleta de amostra da mistura ensaiada para determinação da umidade.

Antes do acondicionamento do lixiviado, faz-se a leitura do pH deste. Após, o frasco com lixiviado é imediatamente fechado com tampa e encaminhado às análises químicas.

3.3.3 Ensaio de lixiviação NBR 10.005

Para os ensaios de lixiviação pelo método usual, seguiu-se a norma NBR 10.005 (ABNT, 1987), a qual dispõe sobre procedimentos e equipamentos para o ensaio. O ensaio consta da adição de uma amostra a qual se deseja determinar o potencial lixiviante junto a água destilada no frasco de lixiviação.

Cada um dos ensaios foi realizado em 3 vias a fim de se assegurar a repetição e conseqüente validação dos resultados obtidos. Juntamente com as três vias do ensaio, analisou-se uma via branca, somente com água, para detectar possível contaminação.

A proporção de água que deve ser adicionada ao resíduo é da ordem de 1:16 (resíduo:água).

Procedeu-se a leitura do pH de cada uma das vias. O ensaio exige que o pH da solução de solo e água destilada não seja superior a 5, o qual é obtido através da adição de ácido acético. A norma limita o emprego do ácido acético até um limite máximo de 4,0ml de ácido por grama do material sólido da amostra, mesmo que as condições de $\text{pH} < 5$ não fossem atendidas.

A solução era fechada e vedada, e posteriormente colocada no agitador, onde permanece por 15 minutos. Após este tempo, procedia-se nova leitura do pH da solução, e caso este seja superior a 5, adicionava-se novamente ácido acético até que o pH fique menor que o limite, desde que o volume máximo permitido de óleo ainda não tenha sido atingido, e repetia-se a operação. Este procedimento era novamente realizado para tempos iguais a 30 e 60 minutos. Após, as soluções permaneciam no agitador por 24 horas.

Após 24 horas do início do ensaio era realizada nova leitura do pH das soluções. Caso qualquer uma das vias estivesse com $\text{pH} > 5$, procedia-se nova adição de ácido acético (se possível, visto o volume máximo permitido de ácido) e agitava-se por mais 1 hora, onde se repetia esta operação, até um limite de tempo de ensaio de 28 horas. Posteriormente, a solução era filtrada a fim de remover os finos e encaminhada ao processo de separação química dos líquidos.

3.3.4 Separação química de líquidos

A partir do líquido resultante de ambos os ensaios de lixiviação realizados nesta pesquisa, procedia-se a separação dos componentes destes. O objetivo da separação entre a água e o óleo era quantificar a presença de óleo e água no lixiviado de cada um dos ensaios realizados, em percentual. A análise foi realizada em termos de percentagem de óleo detectado no lixiviado em relação à quantidade total de óleo presente na amostra acondicionada no cilindro (caso do ensaio de coluna) e quantidade total de óleo na amostra (caso do ensaio de lixiviação descrito pela NBR 10.005).

Previamente ao ensaio de separação dos líquidos, foi garantida a remoção dos finos do lixiviado do ensaio de lixiviação descrito pela NBR 10.005. O lixiviado do equipamento de lixiviação em coluna já era previamente filtrado pelo papel-filtro que antecede o disco sinterizado.

Para a separação, adotou-se a metodologia descrita pela APHA (1995), *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, sob o título *Partition-Gravimetric Method*.

Tomou-se o líquido lixiviado filtrado e procedeu-se a acidificação deste através da adição de ácido clorídrico 50% (HCl), objetivando que o pH do lixiviado seja menor ou igual a 2.

O seguinte passo foi adicionar um solvente orgânico a fim de diluir o óleo existente no lixiviado, objetivando aumentar seu volume e facilitar sua extração. Empregou-se diclorometano (CH_2Cl_2), por dois motivos básicos. O primeiro é que este solvente possui um

ponto de ebulição de aproximadamente 45°C. O segundo motivo é que o diclorometano tem maior peso específico do que a água, fazendo com que a mistura de solvente e óleo fique ao fundo do funil de decantação. Um outro solvente orgânico passível de utilização é o tetracloreto de carbono (CCl₄).

Agita-se a mistura de lixiviado com solvente por dois minutos dentro do funil de decantação, onde após breve repouso se procede a separação da parcela orgânica por meio de uma torneira localizada na extremidade inferior do funil de decantação.

Posteriormente, adicionavam-se pequenas esferas de cloreto de cálcio na solução de solvente e óleo, com o objetivo de sugar possíveis gotas de água presentes na solução. Esta era mantida em repouso até o dia seguinte, quando as esferas eram removidas.

A solução de óleo e diclorometano era inserida num balão vítreo e encaminhada ao ensaio de destilação fracionada, onde o solvente era removido por aquecimento.

Por fim, obtinha-se no balão do ensaio de destilação, o óleo lixiviado no ensaio de lixiviação. Media-se a massa do balão com o óleo e, posteriormente, do balão limpo e seco, a fim de se determinar a massa de óleo lixiviado.

Este ensaio era repetido para todas as amostras de lixiviado do ensaio de coluna bem como do ensaio sugerido pela ABNT.

3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.4.1 Ensaio de resistência à compressão não confinada

Para o rompimento dos corpos de prova foi utilizada uma prensa da marca Wykeham Farrance com capacidade máxima de 50 KN, do Laboratório de Mecânica dos Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.4.2 Ensaio de lixiviação em coluna ASTM D 4874

Nesta dissertação, foi projetado e construído um equipamento de lixiviação em coluna conforme normalização da ASTM D 4874 (1995), a fim de se avaliar a eficácia de um processo de encapsulamento de um solo contaminado por hidrocarbonetos.

Inicialmente, todas as peças do equipamento foram projetadas, sendo posteriormente encaminhadas a usinagem. Foram utilizadas peças em aço inox para o equipamento, o que possibilita o emprego de vários tipos de contaminantes sem que haja dano ao equipamento

e lixiviação dos materiais, induzindo a erros quanto aos resultados. Este permite da mesma forma altas pressões de trabalho.

O processo de montagem deu-se logo após o término da usinagem das peças. Para a vedação dos encaixes entre os cilindros e os *top* e *end caps*, utilizou-se *o-rings* com adequada compatibilidade química para com o contaminante utilizado. Foram adquiridas conexões como niples, luvas, cruzetas e conectores para as ligações. As válvulas adquiridas, bem como as conexões, são de aço inox, igualmente aos cilindros, *end* e *top caps*. Foram empregadas tubulações de nylon, devido à alta capacidade de pressurização, bem como pela compatibilidade química para com contaminantes de hidrocarbonetos. A Figura 3.4 apresenta parte do projeto das peças do equipamento.

O *top* e *end caps* do cilindro que recebe amostra de material contaminado foram projetados de forma a comportar *o-rings* de vedação, bem como a pedra porosa, conforme mostrado na Figura 3.5.

Um sistema de ar comprimido através composto por um compressor com capacidade de pressurização de 700 kPa possibilita a pressurização do líquido lixiviante.

Para o monitoramento da pressão de ar, a qual pressuriza o líquido lixiviante, foi instalado um manômetro analógico e um regulador manual de pressão. Foi instalado um transdutor de pressão com capacidade de 1000 kPa, a fim de controlar com exatidão a pressão com que o lixiviante entra em contato com a massa encapsulada. Os dados obtidos no transdutor de pressão são gerenciados por um *datalogger* diretamente ligado a um microcomputador. Pode-se obter um melhor entendimento a partir da Figura 3.6 e Figura 3.7. O *software* adquirido junto com o *datalogger* chama-se Fieldchart, da empresa Novus, de Porto Alegre – RS. Assim, é possível configurar eletronicamente o ensaio, como agendar início da leitura dos dados ou término do ensaio. O *software* permite da mesma forma fazer aquisições a cada décimo de segundo. Uma tela de apresentação do monitoramento do *software* pode ser observado na Figura 3.8.

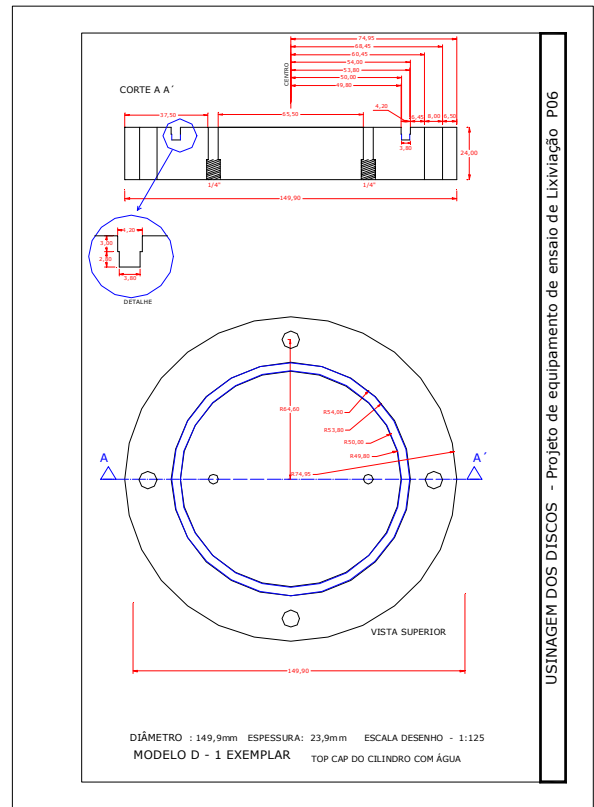
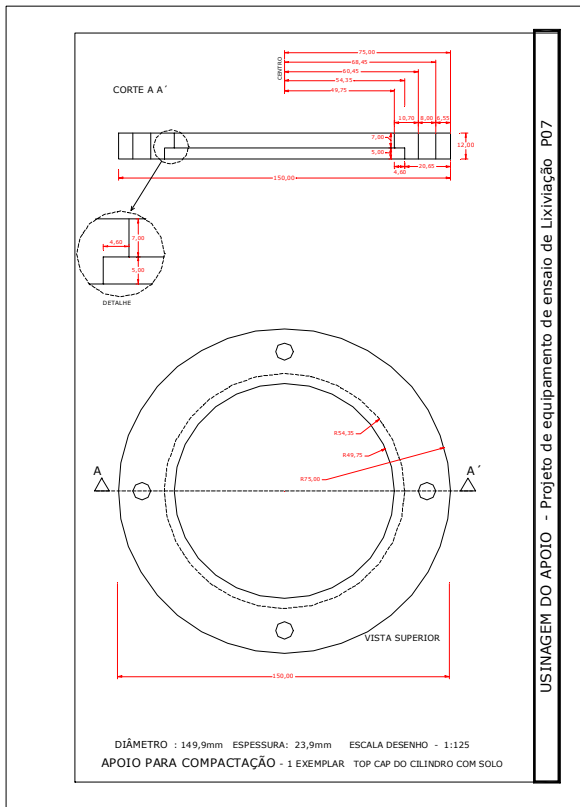


Figura 3.4 – Projeto de usinagem das peças do equipamento.



Figura 3.5 – End cap com pedra porosa e o-ring.

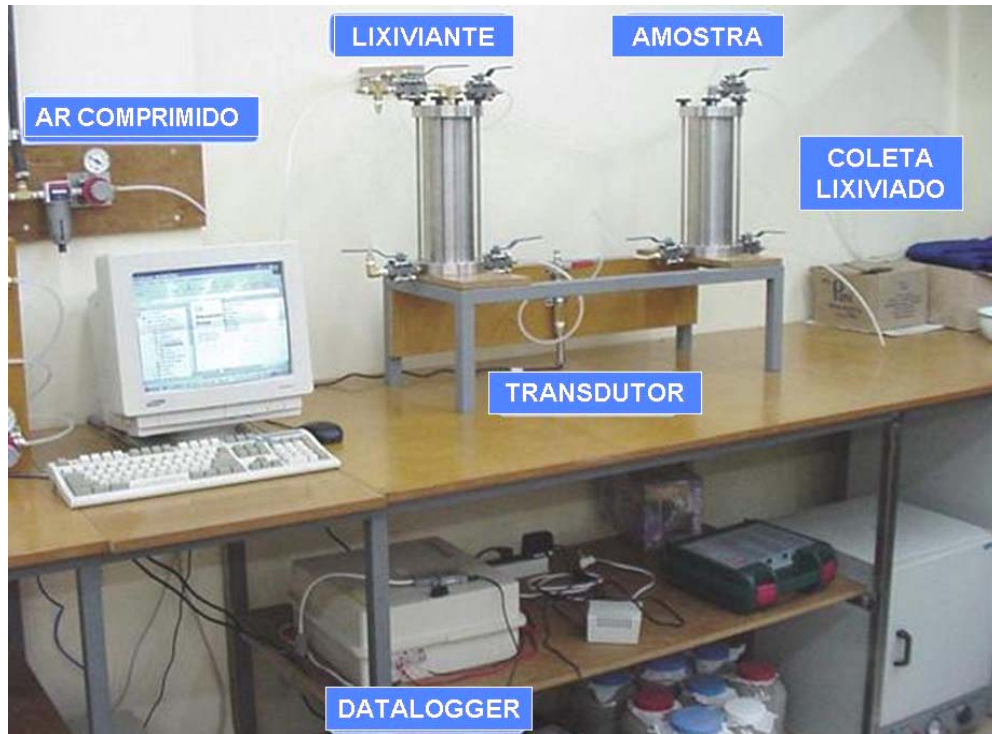


Figura 3.6 – Equipamento de lixiviação em coluna - ENVIRONGEO/UFRGS.

O equipamento em coluna pode ser totalmente desmontado ao término de cada ensaio, permitindo a limpeza e descontaminação deste.



Figura 3.7 – Equipamento de lixiviação em coluna - ENVIRONGEO / UFRGS.

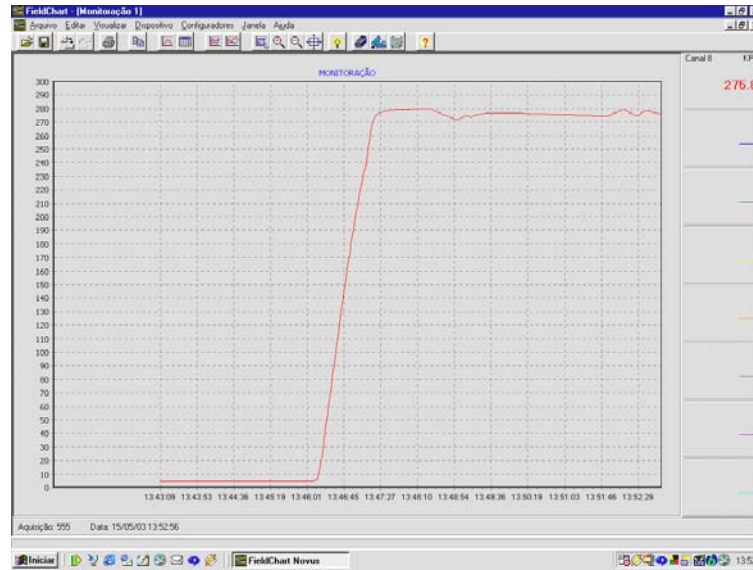


Figura 3.8 – Monitoramento da pressão do lixiviante pelo *software* Fieldchart.

3.4.3 Ensaios de lixiviação NBR 10.005

Os ensaios de lixiviação normalizados pela NBR 10.005 foram realizados junto ao Laboratório de Geoquímica Ambiental – LAGEAMB, desta universidade. Os equipamentos necessários à realização dos ensaios constam basicamente de quatro balões vítreos de 250ml, um equipamento de agitação, uma centrífuga, um equipamento de filtração à vácuo e um peagâmetro. Foram utilizados nos ensaios de lixiviação soluções de ácido acético para controle de pH, e outras soluções para limpeza do equipamento. O equipamento utilizado para agitar as amostras é apresentado na Figura 3.9.



Figura 3.9 – Equipamento de lixiviação sugerido pela ABNT, do LAGEAMB/UFRGS.

3.4.4 Ensaio de separação química de líquidos

Os ensaios de separação química da água e do óleo diesel utilizaram um funil de decantação e um equipamento de destilação fracionada.

O funil de decantação consta de um balão de vidro de 2,0 litros com uma torneira na extremidade inferior. Este é fixado junto a uma bancada vertical de aço para devida sustentação.

O equipamento de destilação fracionada é composto por dois balões de vidro com volume de 250ml ou 1000ml, conforme o volume de lixiviado, uma coluna de vidro com saliências internas posicionada acima do balão que contém a amostra, um destilador, um sistema de fixação do equipamento à bancada. O balão com a mistura é aquecido através de uma manta que reveste uma resistência alimentada pela rede elétrica.



Figura 3.10 – Funil de decantação LAGEAMB/UFRGS.

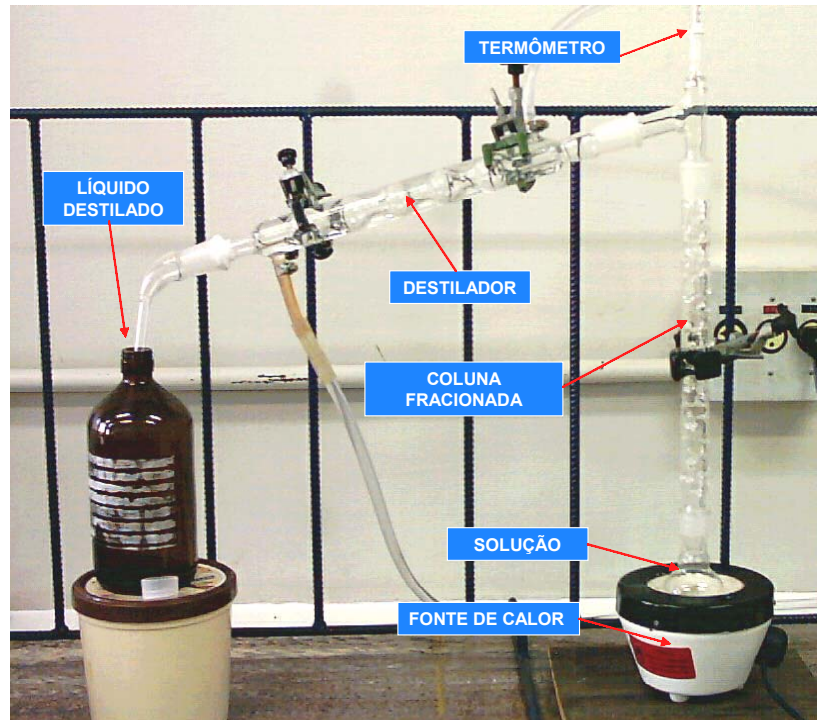


Figura 3.11 – Equipamento de destilação fracionada LAGEAMB/UFRGS.

Para as misturas químicas necessárias, foram utilizados balões de vidro de 250ml, béqueres de 200ml e 250ml, pipetas de diversos volumes, entre outros equipamentos de laboratório.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS OBTIDOS E ANÁLISES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no programa experimental, o qual consta de ensaios de lixiviação de acordo com a NBR 10.005, lixiviação em coluna conforme ASTM D 4874 e ensaios de resistência à compressão não confinada, ensaios estes realizados em solos contaminados por hidrocarbonetos antes e após tratamento pelo método de encapsulamento de contaminantes.

4.1 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO NÃO CONFINADA

Os ensaios de resistência à compressão não confinada foram realizados de forma padronizada para todos os corpos de prova quanto ao tempo de cura e imersão prévia ao rompimento. Os resultados dos ensaios são apresentados na Figura 4.1 para 3 dias de cura e Figura 4.2 para 7 dias de cura.

Observou-se que a resistência à compressão não confinada de um solo contaminado por hidrocarbonetos está diretamente ligada a três fatores: a quantidade de cimento adicionada, a quantidade de contaminante presente no solo e o tempo de cura.

Nos corpos de prova onde as quantidades de contaminante foram de 100% em relação ao peso total de líquidos, não se observou enrijecimento da mistura, sendo a resistência destes corpos de prova insignificante, havendo casos de quebra dos corpos de prova apenas pelo processo de desmoldagem, visto sua baixa integridade estrutural. Nestes corpos de prova com 100% de óleo, constatou-se o início da hidratação efetiva do cimento no momento em que a mistura era imersa em água previamente ao rompimento, o que demonstra que o óleo contido no solo não permite a hidratação do agente cimentante. A

resistência de corpos de prova com menores quantidades de óleo diesel também é comprometida pela presença do mesmo, sendo a resistência à compressão não confinada de um solo contaminado encapsulado diretamente relacionado com a quantidade de óleo contida na amostra, por meio de relações polinomiais de segundo grau, para cada quantidade de cimento, conforme observado nas Figuras 4.1 e 4.2. Observa-se o aumento da resistência à compressão não confinada com o tempo de cura.

O modo de ruptura dos corpos de prova variou conforme o nível de contaminação e com o grau de cimentação. Para corpos de prova com altos níveis de contaminação (entre 75% e 100% de óleo em relação à massa total de líquidos) e baixas quantidades de cimento (0 a 10% de cimento em relação à massa total de sólidos), foi observada a superfície de cisalhamento a um ângulo entre 45° e 60° com a horizontal, conforme a Figura 4.3 (a). Já para corpos de prova medianamente a fortemente cimentados (mais de 10% de cimento) com baixos a médios níveis de contaminação (menos de 50% de óleo), observou-se a ruptura do topo do corpo de prova em formato cônico, e abaixo deste, a formação de fissuras verticais, conforme Figura 4.3 (b).

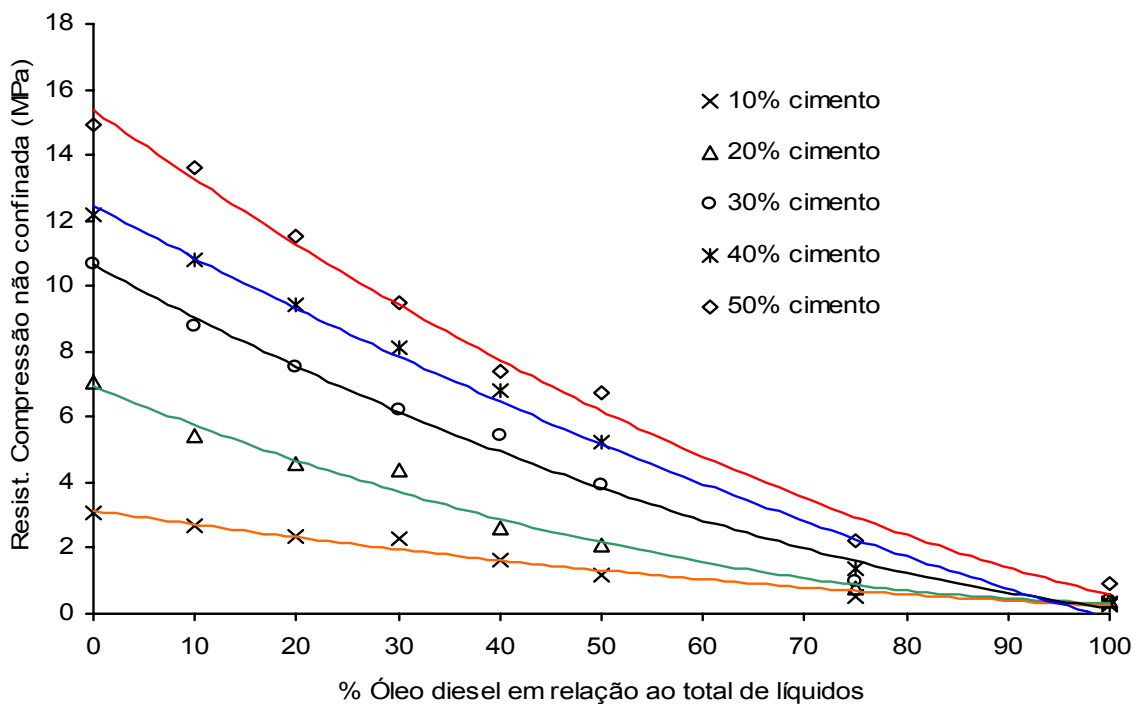


Figura 4.1 – Resistência à compressão não confinada aos três dias de cura.

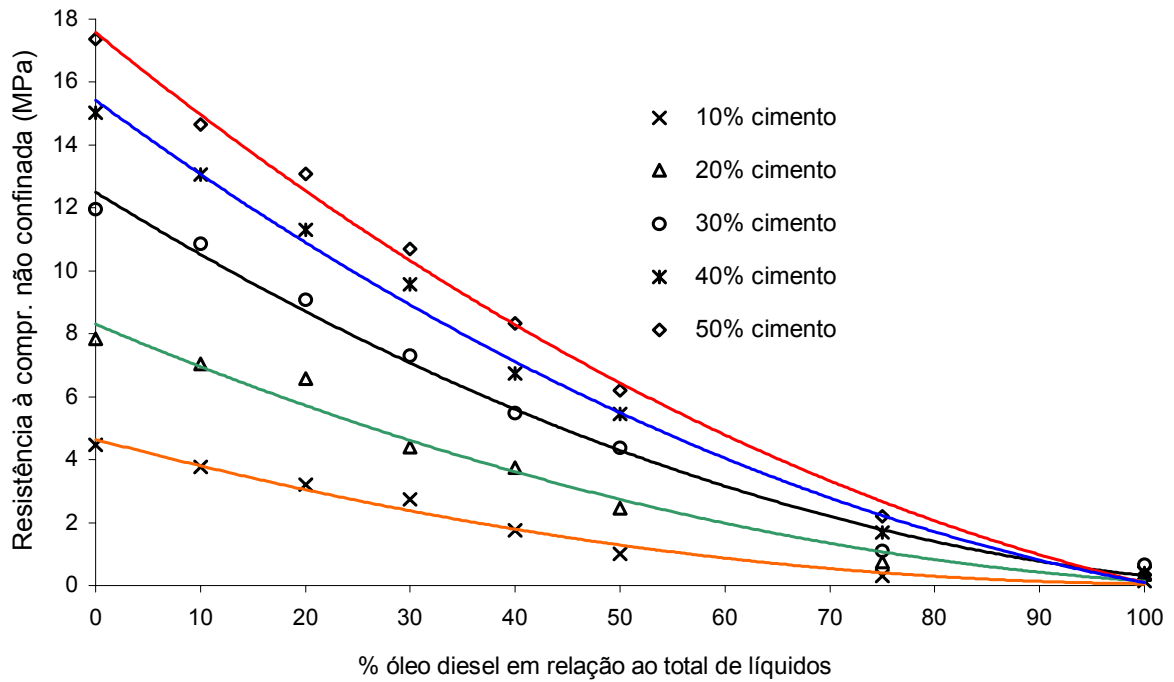


Figura 4.2 – Resistência à compressão não confinada aos sete dias de cura.



Figura 4.3 – Modo de ruptura dos corpos de prova: (a) baixa cimentação e alta concentração de contaminantes; (b) média a alta cimentação e baixa a média concentração de contaminantes.

A rigidez dos corpos de prova também é variável de acordo com o grau de contaminação e cimentação. Um alto nível de cimentação não é necessariamente sinônimo de alta rigidez caso haja presença de contaminantes orgânicos, caso do óleo diesel.

Tomando-se como exemplo as amostras com 50% de cimento: sem a presença de contaminante, o rompimento deu-se de maneira violenta, a ponto de projetar fragmentos do corpo de prova. Este comportamento mudou gradativamente com o aumento da quantidade de óleo diesel contido na amostra. Para os mesmos 50% de cimento, porém para 100% de óleo em relação à massa total de líquidos, os corpos de prova demonstraram baixa resistência à compressão não confinada, podendo estes em alguns casos romper apenas pelo esforço das mãos.

Os resultados demonstram a tendência de perda de resistência de um composto encapsulado com o aumento da quantidade de óleo contida no solo. Este comportamento pode provavelmente ser explicado por dois motivos básicos: o primeiro motivo é que o óleo contaminante poderia desempenhar função de lubrificante entre os pontos de contato das partículas do solo, influenciando diretamente na resistência deste. O segundo motivo seria devido ao retardamento ou inibição da hidratação do agente cimentante.

4.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SEGUNDO A NORMA NBR 10.005

Os ensaios de lixiviação conforme descrição da NBR 10.005 foram realizados de forma padronizada para todas as amostras ensaiadas. Cada um dos ensaios foi realizado em 3 vias.

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação pelo método da ABNT são apresentados na Tabela 4.1.

Inicialmente, as três vias de amostras foram colocadas no interior dos balões vítreos padrões do ensaio e, posteriormente, adicionado água destilada na devida proporção. Observou-se a pulverização dos sólidos em meio ao líquido na primeira fase de agitação, equivalente aos 15 minutos iniciais.

De acordo com a metodologia do ensaio, o pH da mistura de solo contaminado encapsulado com 80ml de água destilada deve ser inferior a 5, valor este obtido através da adição de ácido acético. Para o lixiviado das amostras sem cimento, o valor de $\text{pH} < 5$ foi obtido com pequenas quantidades de ácido acético, entre 0,1 e 0,5ml, já que o pH inicial da mistura de solo contaminado juntamente com água destilada não ultrapassou 5,5 unidades em todas as vias.

Em amostras de solo contaminado com a presença de cimento, o pH inicial desta foi entre 11,5 e 12 unidades para ambas as quantidades de cimento ensaiadas (10% e 20%).

Para a correção do pH destas misturas, utilizou-se o volume máximo de ácido acético permitido pela norma, equivalente a 20ml. Mesmo fazendo uso da quantidade máxima de ácido permitido, o pH das soluções não acidificou a valores de pH menores do que 5 unidades. O ácido acético pertence ao grupo dos ácidos fracos. Assim sendo, para reverter um pH altamente alcalino para um pH ácido, a quantidade necessária ultrapassaria consideravelmente os limites estipulados pela norma. O volume total de líquidos no interior do frasco do ensaio aumenta devido às adições de ácido, volume este não considerado na determinação da concentração total de contaminantes.

Tabela 4.1 – Resultados dos ensaios de lixiviação de acordo com NBR 10.005

Ensaio	Dosagem	Massa total da amostra	Massa de óleo da amostra	Massa de óleo detectada no lixiviado	% de óleo lixiviado
1	0% cimento	5,00g	0,071g	0,0555g	78,2%
	10% óleo				
2	0% cimento		0,284g	0,1143g	40,2%
	40% óleo				
3	10% cimento		0,071g	0,0200g	28,2%
	10% óleo				
4	10% cimento		0,284g	0,0629g	22,2%
	40% óleo				
5	20% cimento		0,071g	0,0060g	8,4%
	10% óleo				
6	20% cimento		0,284g	0,0330g	11,6%
	40% óleo				

Em todos os ensaios com presença de cimento, fez-se necessário repetir a primeira etapa do ensaio, a qual corresponde à medida do pH para os 15 minutos iniciais de agitação. Nestes casos, a leitura do pH foi maior do que o limite de 5 unidades, havendo a necessidade de novas adições de ácido acético. Devido à limitação do volume máximo de ácido permitido, foi possível apenas diminuir em pequena escala o pH alcalino da solução após 15 minutos de agitação. As demais etapas do ensaio não permitiram novas adições de ácido, mesmo o pH sendo alcalino.

Ao fim de cada ensaio, procedeu-se a separação dos líquidos e dos sólidos através de filtragem. Foi empregado um sistema de filtros em ordem decrescente de porosidade. A eficácia da separação dos sólidos foi obtida de forma progressiva conforme o líquido

passava de um filtro para outro. O último filtro empregado foi o de 0,42 μ m de porosidade. O líquido presente na fração sólida foi removido por sucção.

A não detecção da totalidade do óleo da amostra no lixiviado pode ser explicada por dois motivos em conjunto: (a) o cimento adicionado ao solo contaminado reagiu com o óleo através de processos físicos e/ou químicos, formando um composto sólido devido ao microencapsulamento; (b) o óleo ficou retido em algum ponto do processo de filtragem do material.

Quanto aos resultados obtidos, é observado um decréscimo da quantidade de óleo presente no lixiviado para crescentes quantidades de cimento e para decrescentes quantidades de óleo presente na amostra inicial. O método mostrou-se eficiente do ponto de vista de redução do potencial lixiviante do contaminante, já que a concentração deste reduziu sensivelmente perante crescentes quantidades de cimento.

Procurou-se determinar uma relação entre a quantidade de óleo diesel detectado no lixiviado resultante do ensaio descrito pela NBR 10.005, a resistência à compressão não confinada do solo contaminado encapsulado, bem como das quantidades de cimento e de óleo presente na amostra inicial. Esta relação é apresentada na Figura 4.4.

Pode-se afirmar com base nos resultados obtidos que, segundo ensaios de lixiviação sugerido pela NBR 10.005, a técnica de encapsulamento foi mais eficaz para 10% de óleo em relação ao peso total de líquidos do que para 40%, já que a adição de 10% e 20% de cimento proporcionaram uma redução do volume de óleo lixiviado na ordem de 63,96% e 89,19% nas amostras contaminadas com 10% de óleo em relação ao peso total de líquidos e 44,96% e 71,31% nas amostras contaminadas com 40% de óleo, respectivamente. Este comportamento é demonstrado na Figura 4.5, onde é apresentada a variação da concentração do contaminante no lixiviado para diferentes dosagens de cimento e quantidades de contaminante presente no solo.

Assim sendo, a metodologia de lixiviação sugerida pela ABNT demonstra que a eficiência da técnica de encapsulamento de contaminantes através da adição de cimento diminui com o aumento da quantidade de óleo presente no solo, isso para uma mesma quantidade de cimento.

O volume de óleo lixiviado é função direta das quantidades de cimento e de óleo diesel da amostra. Crescentes quantidades de cimento adicionadas ao solo contaminado por óleo diesel proporcionam ganho de resistência à compressão não confinada e redução do volume de óleo lixiviado, redução esta que será maior ou menor conforme a quantidade de óleo presente no solo.

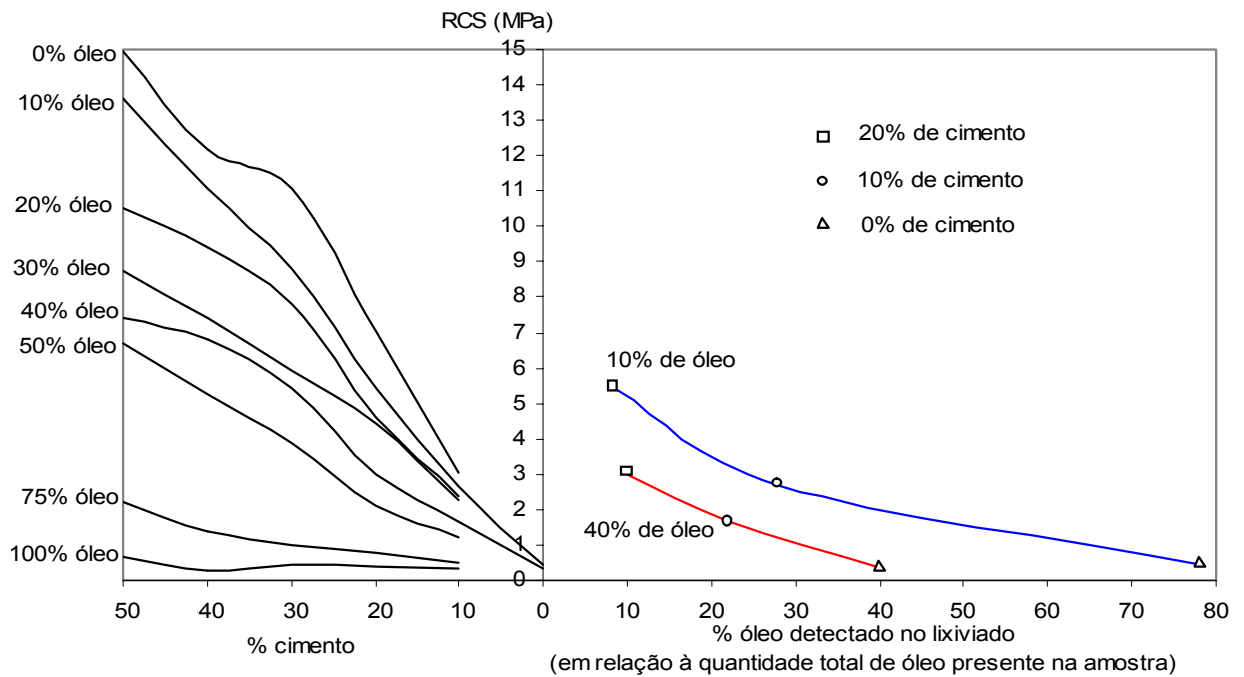


Figura 4.4 – Relação entre a quantidade de óleo presente no lixiviado, a resistência à compressão não confinada, total de cimento adicionado e total de óleo adicionado, para um tempo de cura de 3 dias para ensaio segundo ABNT.

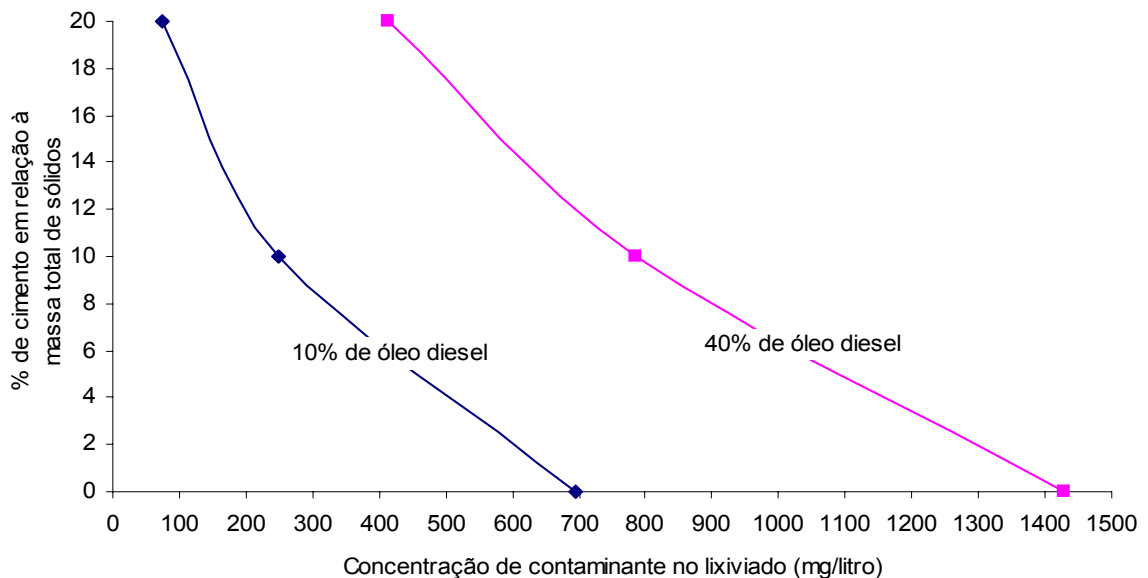


Figura 4.5 – Concentração do contaminante no lixiviado (ensaios de acordo com NBR 10.005) versus quantidade de óleo diesel e cimento da amostra inicial.

4.3 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SEGUNDO A NORMA ASTM D 4874

Os ensaios de lixiviação em coluna foram realizados para amostras de solos contaminados com e sem cimentação. O tempo de cura para os corpos de prova foi padronizado em 3 dias.

Um dos maiores problemas na realização dos ensaios deu-se no momento da remoção da mistura enrijecida do interior do cilindro após o ensaio. Para os corpos de prova com 10% e 20% de cimento, fez-se necessário projetar um equipamento de grande porte para a desmoldagem acionado por um macaco hidráulico de alta capacidade, pelo fato de não ser possível o emprego de lubrificante nas paredes internas do cilindro.

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação em coluna pelo método da ASTM são apresentados na Tabela 4.2

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 demonstram que, da mesma forma que o equipamento descrito pela ABNT, a percentagem de óleo lixiviado é diretamente proporcional a quantidade de cimento e de óleo diesel contida no solo.

Observa-se para ambas as quantidades de óleo estudadas (10% e 40%), a quantidade de óleo lixiviado e volume total de líquido lixiviado são inversamente proporcionais à quantidade de cimento adicionado. Tal comportamento pode ser observado na Figura 4.6.

Tabela 4.2 – Resultados dos ensaios de lixiviação em coluna segundo ASTM

Ensaio	Dosagem	Massa total da amostra	Massa total de líquidos da amostra	Massa de óleo da amostra	Massa de óleo detectada no lixiviado	Volume total de líquido lixiviado	% de óleo lixiviado	pH do lixiviado
1	0% cimento 10% óleo	4146,91g	588,86g	58,89g	0,3289g	475,6ml	0,55	6,370
2	0% cimento 40% óleo			235,54g	114,15g	896,0ml	48,63	6,720
3	10% cimento 10% óleo			58,89g	0,1387	186,30ml	0,24	12,89
4	10% cimento 40% óleo			235,54g	74,5758	582,30ml	31,66	12,95
5	20% cimento 10% óleo			58,89g	0,094g	140,56ml	0,16	13,01
6	20% cimento 40% óleo			235,54g	38,1575	210,25	16,20	13,05

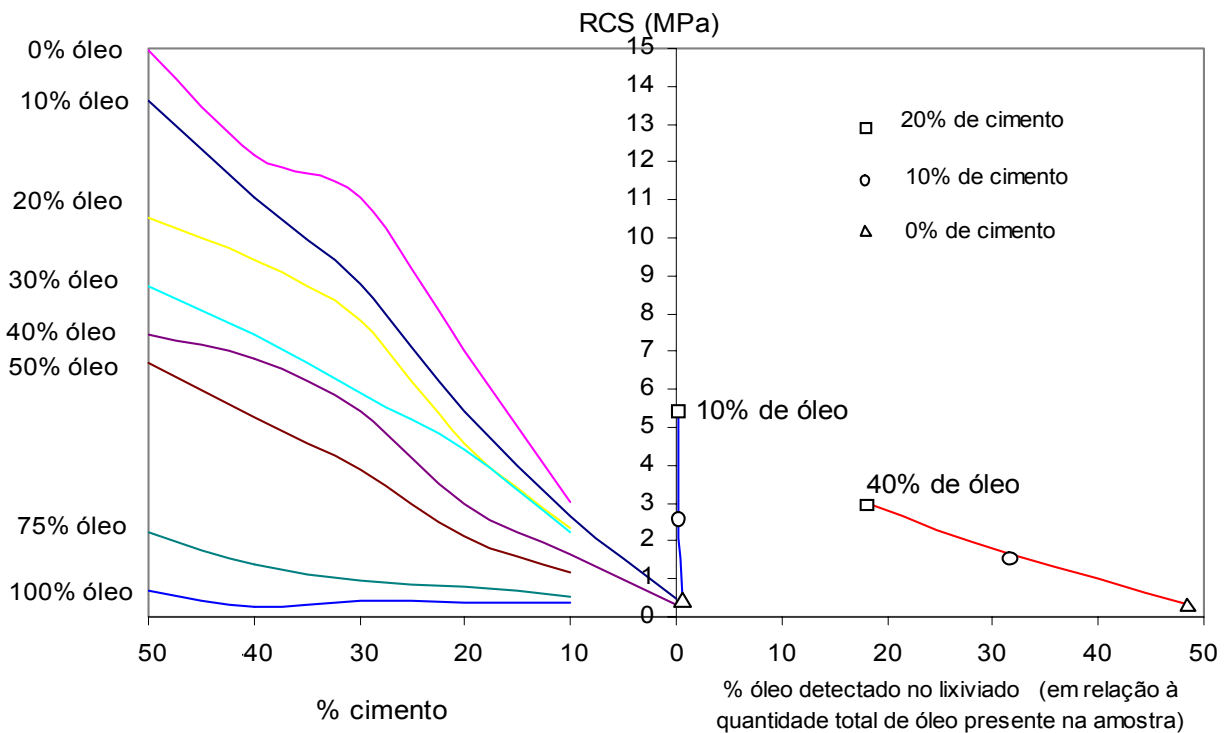


Figura 4.6 – Relação entre a quantidade de óleo presente no lixiviado, a resistência à compressão não confinada, total de cimento adicionado e total de óleo adicionado, para um tempo de cura de 3 dias para ensaio de coluna.

O equipamento de lixiviação em coluna, diferentemente do equipamento descrito pela NBR 10.005, considera a amostra de solo contaminado encapsulado como um sólido monolítico, sem que haja fragmentação ou pulverização do composto. Esta distinção no modelo de análise passa a levar em consideração outros fatores, como confinamento e compactação da amostra. Na Figura 4.6, na relação entre a resistência à compressão não confinada e a percentagem de óleo lixiviado para 10% de óleo em relação à massa total de líquidos, pode-se atribuir a baixa quantidade de óleo presente no lixiviado devido à compactação da mistura, compactação esta que se mostrou capaz de reter determinada quantidade de contaminante mesmo sem a presença de um agente cimentante.

No ensaio de lixiviação em coluna procedeu-se a investigação da variação da condutividade hidráulica de um solo contaminado para crescentes quantidades de contaminante e cimento em termos de estimativa, através do conhecimento do volume total de líquido percolado num tempo de 24 horas. Observa-se que para ambas as quantidades de contaminante presentes no solo analisado nesta pesquisa, a condutividade hidráulica da camada encapsulada decresce significativamente com o aumento da percentagem de cimento adicionada à mistura. Para 40% de óleo diesel em relação à massa total de

líquidos, a condutividade hidráulica do solo reduz aproximadamente 1,5 vezes para um acréscimo de 10% de cimento e mais de 4 vezes para um acréscimo de 20% de cimento em relação à massa total de sólidos. Para 10% de óleo, a redução da condutividade hidráulica do solo é de 2,5 e 3,4 vezes para adições de 10% e 20% de cimento respectivamente. Da mesma forma, tem-se um aumento da condutividade hidráulica de um solo quanto maior for o nível de contaminação deste. A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos nesta análise.

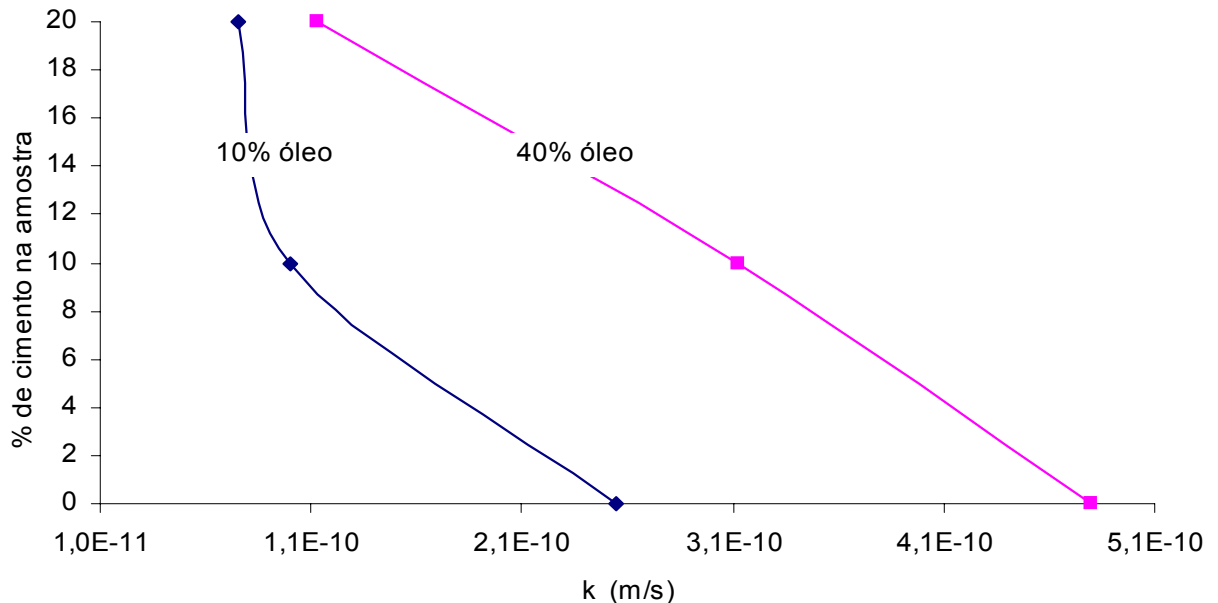


Figura 4.7 – Variação da condutividade hidráulica do solo contaminado.

As concentrações de contaminantes no lixiviado são apresentadas na Figura 4.8. Diferentemente do método da NBR 10.005 em que o volume de líquido em que ocorre a extração dos contaminantes é constante (1:16), os contaminantes pelo método da ASTM são quantificados quanto à massa destes em relação ao volume total do lixiviado, sendo ambos variáveis. Assim sendo, não se limita o valor da concentração do contaminante no lixiviado.

Um interessante resultado foi observado na Figura 4.8, onde se destaca que a quantidade de cimento adicionada ao solo contaminado apenas reduz o volume de lixiviado, não proporcionando reduções significativas na concentração do contaminante no lixiviado, diferentemente dos resultados observados para os ensaios realizados pelo método da ABNT. Os resultados de concentração de contaminante para 10% de óleo em relação à massa total de líquidos é da ordem de $707,22 \pm 37,94$ mg/litro. Para 40% de óleo, tem-se elevada concentração de contaminante no lixiviado, na ordem de $161,51 \pm 11,30$ g/litro, fato

que pode ser atribuído ao esgotamento da capacidade do solo em reter o contaminante pela compactação da camada.

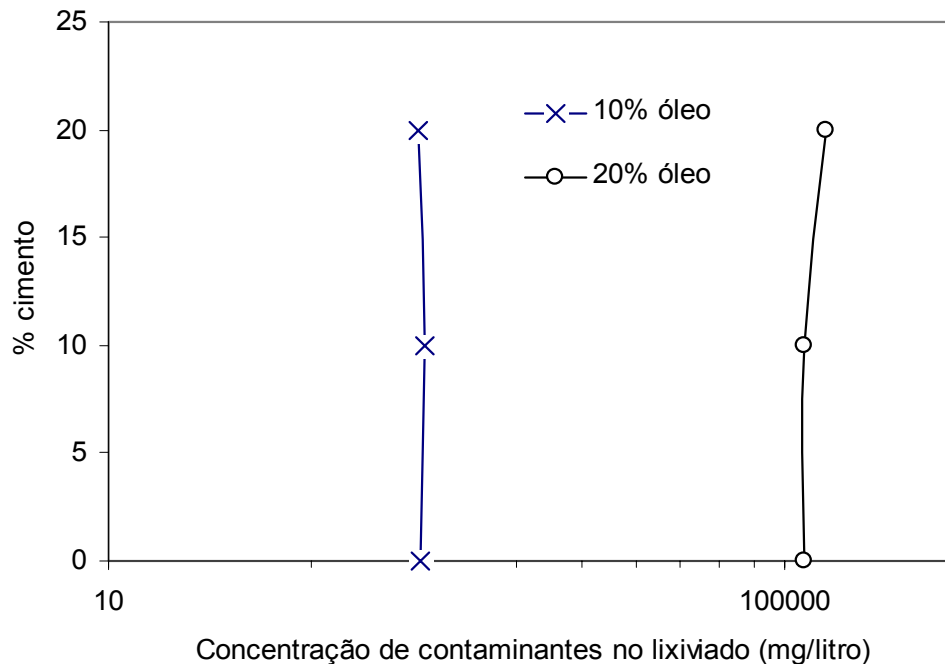


Figura 4.8 – Concentração do contaminante no lixiviado (ensaios de acordo com ASTM D 4874) versus quantidade de óleo diesel e cimento da amostra inicial.

4.4 ANÁLISE GLOBAL DOS RESULTADOS

Em termos de resistência à compressão não confinada, tem-se que um solo cimentado perde resistência conforme aumenta a quantidade de óleo. Este comportamento demonstra que a presença de um contaminante orgânico altera o processo de hidratação do cimento, podendo até mesmo inibir este. Observou-se um aumento da resistência do solo com o tempo de cura, conforme esperado.

O modelo de ruptura observado nos corpos de prova nos ensaios de resistência demonstrou que mesmo elevadas quantidades de cimento adicionados ao solo não são sinônimo de rigidez da mistura, sendo a quantidade de óleo um fator importante e que determina a rigidez da mistura após a cura. Foram constatados rompimentos por cisalhamento do corpo de prova com ângulos da superfície de ruptura entre 45° e 90° de inclinação com a horizontal.

Na análise dos resultados obtidos por ambos os métodos em termos de percentagem de óleo diesel detectado no lixiviado em relação à quantidade total de óleo na amostra inicial (Figura 4.9), foi constatada uma diminuição da quantidade de óleo desprendido da matriz de

solo cimentado ou não cimentado, comportamento este observado para 10% e 40% de óleo diesel presente na massa total de líquidos, massa esta correspondente à umidade ótima determinada por ensaio de compactação.

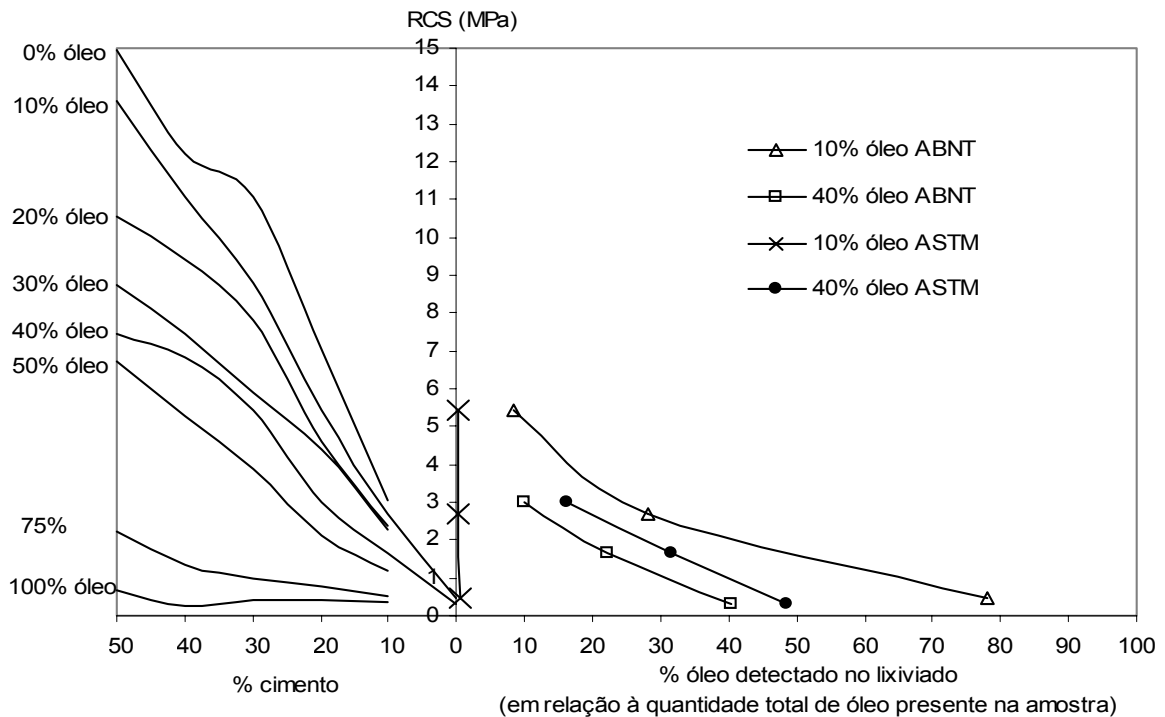


Figura 4.9 – Relação entre a quantidade de óleo presente no lixiviado, a resistência à compressão não confinada, total de cimento adicionado e total de óleo adicionado, para um tempo de cura de 3 dias para ensaio de coluna e NBR 10.005.

A condutividade hidráulica de um solo contaminado foi determinada através do equipamento em coluna, a partir do conhecimento do tempo de percolação e volume total percolado. Tem-se um aumento da condutividade hidráulica de um solo encapsulado para crescentes quantidades de óleo presente na camada, bem como diminuição desta para crescentes quantidades de cimento adicionado ao solo.

As concentrações de contaminantes no lixiviado foram analisadas de forma distinta. O método da ABNT fixa o volume total no qual o contaminante extraído é correlacionado em termos de concentração, valor de volume este 16 vezes maior do que o volume da amostra de solo contaminado. De acordo com a ASTM, obtiveram-se volumes totais de líquido distintos de ensaio para ensaio. Assim, a quantidade de contaminante lixiviado e o volume total percolado são as variáveis do problema. Para 10% e 40% de óleo em relação à massa total de líquidos, observa-se uma queda da concentração de contaminantes no lixiviado para crescentes acréscimos de cimento, para ensaios realizados segundo a ABNT. De acordo

com ensaios realizados conforme a ASTM, observa-se que a quantidade de cimento adicionado ao solo praticamente não altera a concentração de contaminantes no lixiviado para 10% e 40% de óleo. O cimento atua apenas de forma a reduzir o volume de líquido lixiviado, sem redução da concentração do contaminante neste. Na Figura 4.10 observa-se a relação entre as concentrações de contaminantes de acordo com ambas as metodologias de ensaio.

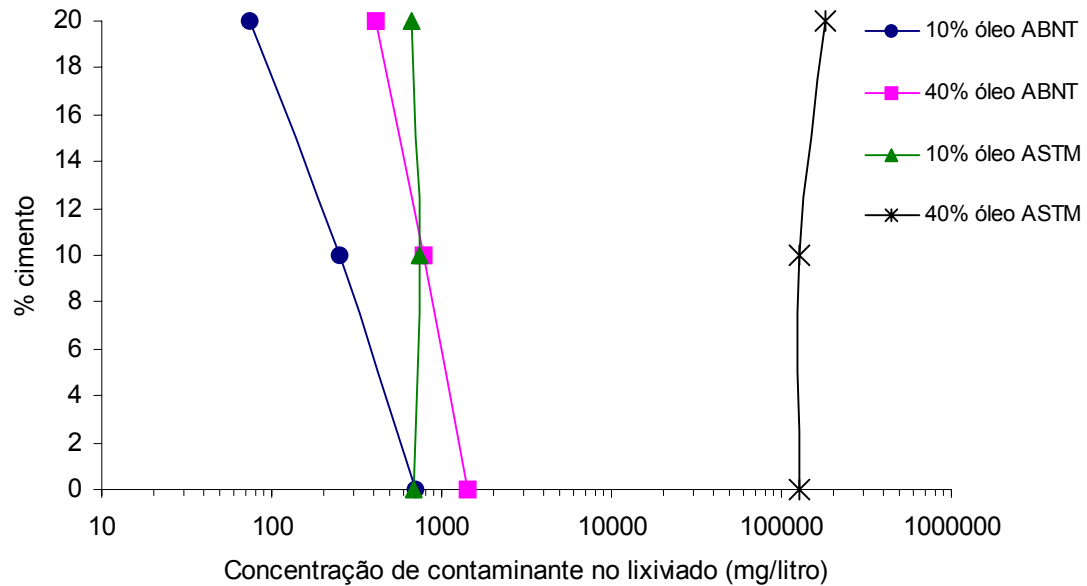


Figura 4.10 – Comparação das relações de concentração do contaminante no lixiviado versus quantidade de óleo diesel e cimento da amostra inicial, segundo a ABNT e ASTM.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES DA PESQUISA

5.1.1 Método de estabilização e solidificação – SS:

O método de estabilização e solidificação de contaminantes teve sua eficiência analisada em termos de redução da quantidade de contaminante lixiviado em relação ao total de contaminante presente na amostra, bem como em termos de concentração destes contaminantes no líquido percolado.

Em termos de diminuição da quantidade de contaminante detectado no lixiviado, a técnica mostrou-se eficaz, pois proporcionou uma redução da massa de contaminante lixiviado em todos os ensaios realizados.

Em termos de concentração de contaminantes, foram obtidos dois comportamentos: segundo ensaios realizados conforme ABNT, a concentração de contaminantes no lixiviado decresce para crescentes quantidades de cimento adicionado, já que o volume de lixiviado é constante; segundo ensaios realizados conforme ASTM, a concentração de contaminante no lixiviado não variou significativamente, pois conforme a quantidade de contaminante presente no lixiviado diminuía para acréscimos de cimento, assim também diminuía o volume total de líquidos lixiviado, devido à redução da condutividade hidráulica do solo, variando em muito pouco a concentração final dos contaminantes.

5.1.2 Montagem do equipamento

A montagem do equipamento de lixiviação em coluna [ASTM (1995)] permitiu a simulação do comportamento em campo de um composto estabilizado e solidificado. O equipamento mostra-se de grande potencial para análise de solos contaminados em termos de lixiviação dos contaminantes. O equipamento permite o emprego de diferentes lixiviantes, como, por exemplo, água com pH ácido para simular condições de campo do tipo chuva ácida.

A ação de contaminantes corrosivos e altamente poluentes justifica a confecção do equipamento em peças de aço inox.

Não se observou desgaste de válvulas, tubulações, conexões e o-rings no contato com o contaminante estudado nesta pesquisa.

5.1.3 Ensaios de lixiviação

Dentre os ensaios de lixiviação estudados neste trabalho, o ensaio em coluna mostrou ser o mais consistente, pois além de simular condições de campo do material estudado, este é capaz de analisar duas variáveis: massa de contaminante lixiviado e volume total de fluido percolado.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar a eficácia e o comportamento de um solo contaminado por hidrocarbonetos tratado pelo método SS para maiores frações de cimento em relação à massa de sólidos;
- Empregar escórias do tipo cinza volante e cal de carbureto juntamente ao cimento a fim de reduzir o consumo de cimento;
- Analisar um solo contaminado tratado por meio da técnica SS quanto à durabilidade e degradação da matriz cimentante;
- Analisar a influência do contaminante na matriz cimentante através de fotomicrografias para diferentes níveis de contaminação e quantidades de agente cimentante;

- Analisar o líquido lixiviado em termos de BTEX e TPH a fim de determinar a contaminação da água;
- Analisar o comportamento dos níveis de lixiviabilidade dos contaminantes e da resistência de solos contaminados encapsulados com o tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Classification of Soils for Engineering Purposes**: D 2487. Philadelphia, 1993.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Leaching Solid Material in a Column Apparatus**: D 4874 –. Philadelphia, 1995.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Baltimore. 1995.
- ASAVAPISIT, S.; NANTHAMONTRY, W.; POLPRASERT, C. Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes. Pergamon, **Cement and Concrete Research**, v.31 p.1147–1152, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solos – Ensaio de Compactação**: NBR 7182. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Rochas e Solos – Terminologia**: NBR 6502. Rio de Janeiro, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.– **Lixiviação de Resíduos**: NBR 10005. Rio de Janeiro, 1987b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.– **Solubilização de resíduos**: NBR 10006. Rio de Janeiro, 1987c.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Solo-Cimento - Ensaio de Compressão Simples de Corpos-de-Prova Cilíndricos**: NBR 12025. Rio de Janeiro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Solo coesivo - Determinação da resistência à compressão não confinada**: NBR 12770. Rio de Janeiro, 1992.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Especificações Brasileiras para Cimentos Portland**. Informativo recebido por e-mail. São Paulo, 2003.
- BARTH, E.F.; An overview of the history, present status, and future direction of solidification/stabilization technologies for hazardous waste treatment. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.24, p.103-109, 1990.
- BRUCE, D.A.; BRUCE, M.E.C.; DIMILLIO, A.F. **Deep mixing method: A global perspective**. Civil Engineering. December, p.38-41, 1998.
- CABERLON, R.C. Condutividade hidráulica de solos contaminados encapsulados. 2003. Dissertação em andamento (Mestrado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- CARRARO, J.A.H. **Utilização de resíduos industriais na estabilização de um solo residual de arenito**. 1997. 152p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – CPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- CASAGRANDE, M.D.T. **Estudo do comportamento de um solo reforçado com fibras de polipropileno visando o uso como base de fundações superficiais**. 2001. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia).- PPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- CATALAN, L.J.J.; MERLIÈRE, E.; CHEZICK, C. Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long-term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B94, p.63-88, 2002.
- CIOFFI, R.; LAVORGNA, M.; SANTORO, L. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B89, p.165-175, 2002.
- COCKE, D.L. The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.24, p.231-253, 1990.
- CROSS, W.H.; LIN, S.L.; CHIAN, E.S.K.; LAI, J.S.; GIABBAI, M.; HUNG, C.H. Stabilization and solidification of lead in contaminated soils. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.48, p.95-110, 1996.
- DANIALI, S. Solidification/stabilization of heavy metals in latex modified Portland cement matrices. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.24, p.225-230, 1990.

- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Solidification/Stabilization use at superfund sites**. EPA-542. Washington, 1991.
- FEUERHARMEL, M.R. **Comportamento de solos reforçados com fibras de polipropileno**. 2000. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGECC/UFRGS, Porto Alegre.
- GANGULI, A.; KASRAII, M. In Situ Soil Stabilization Solidification. Savannah River Site, Internet. Site <http://www.srs.gov/general/enviro/erd/technology/Pages/e09.html> acesso dia 13/07/2003.
- HEINECK, K.S. **Estudo do comportamento hidráulico e mecânico de materiais geotécnicos para barreiras de contenção de resíduos**. 2002. 251p. Tese (Doutorado em Engenharia) – PPGECC/UFRGS, Porto Alegre.
- IBÁÑEZ, R.; ANDRÉS, A.; ORTIZ, I.; IRABIEN, J.A. Experimental study of the waste binder anhydrite in the solidification/stabilization process of heavy metal sludges. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.57, p.155-168, 1998.
- JONES, L.W. Interference Mechanisms in Waste Stabilization/Solidification Processes. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.24, p.83-88, 1990.
- KIM, A.G. **CBB Leaching Summary: Survey of Methods and Results**. Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2002. Dissertation of Doctoring of Philosophy, USDE, University of Pittsburgh.
- KLICH, I.; BACHELOR, B.; WILDING, L.P.; DREES, L.R. Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes. Pergamon, **Cement and Concrete Research**, v.29 p.1433–1440, 1999.
- LI, X.D.; POON, C.S.; SUN, H.; LO, I.M.C.; KIRK, D.W. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.A82, p.215-230, 2001.
- MANGIALARDI, T.; PAOLINI, A.E.; POLETTINI, A.; SIRINI, P. Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementations matrices. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B70, p.53-70, 1999.
- MINATTI, E.; BRIGHENTE, I.M.C.; SÁ, M.C.M.; NASCIMENTO, M.G.; NUNES, R.J. Apostila de experimentos – Química orgânica experimental A (notas de aula). Departamento de

Química, UFSC, Internet. Site <http://www.qmc.ufsc.br/organica>, acesso dia 13/07/2003.

NYAVOR, K.; IDACHABA, M.A.; EGIEBOR, N.O. Microbial stability evaluation of cement-based waste forms at different waste to cement ratio. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B96, p.331-340, 2003.

NÚÑEZ, W.P. **Estabilização físico-química de um solo residual de arenito Botucatu, visando seu emprego na pavimentação**. 1991. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – CPGEC/UFRGS, Porto Alegre.

PARK, J.Y.; BATCHELOR, B. A multi-component numerical leach model coupled with a general chemical speciation code. Pergamon, **Water Research**, v.36, p.156-166, 2002.

PARK, C.K. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. Pergamon, **Cement and Concrete Research**, v.30 p.429–435, 2000.

PASSOS, J.A.L. Cetrel encapsula resíduos com argila modificada. **Revista Química e derivados**, São Paulo, ed.391, março de 2001.

POLLARD, S.J.T.; MONTGOMERY, D.M.; SOLLARS, C.J.; PERRY, R. Organic compounds in the cement-based stabilization/solidification of hazardous mixed wastes-Mechanistic and process considerations. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.28, p.313-327, 1991.

POON, C.S.; CHEN, Z.Q.; WAI, O.W.H. The effect of flow-through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B81, p.179-192, 2001.

REFINARIA ALBERTO PASQUALINI – REFAP. Especificações técnicas para óleo diesel. Canoas, Internet. Site <http://www.refap.petrobras.com.br/SegMAmb/substancias/Sub-072.htm>, acesso dia 09/06/2003.

SCHNAID, F.; PRIETTO, P.D.M.; CONSOLI, N.C. Characterization of cement sand in triaxial compression. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, New York, v.127, n.10, p.857-868, 2001.

SILVEIRA, B.I.; DANTAS, A.E.M.; BLASQUES, J.E.M.; SANTOS, R.K.P. Effectiveness of cement-based systems for stabilization and solidification of spent pot liner inorganic

- fraction. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B98, p.183-190, 2003.
- STEGEMANN, J.A.; BUENFELD, N.R. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B90, p.169-188, 2002.
- THOMÉ, A. **Comportamento de fundações superficiais apoiadas em aterros estabilizados com resíduos industriais**. 1999. 238p. Tese (Doutorado em Engenharia) – CPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- TNO Environment, Energy and Process Innovation, Leaching Tests according to Dutch and European legislation. Informative 309e, 16/01/2002. The Netherlands, Internet. Site http://www.mep.tno.nl/informatiebladen_eng/309e.pdf acesso dia 05/05/2003.
- U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS. **Tractability Studies for Solidification / Stabilization of Contaminated Material**. Technical Letter N. 1110-1-158, Washington, 1995.
- VALLS, S. VÀZQUEZ, E. Stabilization and solidification of sewage sludges with Portland cement. Pergamon, **Cement and Concrete Research**, v.30 p.1671–1678, 2000.
- VENDRUSCOLO M.A. **Estudo do comportamento de materiais compósitos fibrosos para aplicação como reforço de base de fundações superficiais**. 2003. 224p. Tese (Doutorado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- WEITZMAN, L. Factors for selecting appropriate solidification/stabilization methods. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.2, p.157-168, 1990.
- WILES, C.C. A Review of Solidification / Stabilization Technology. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.14, p.5-21, 1987.