

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL

**KÁTIA REGINA BRUNO DA SILVA**

**Avaliação da solidificação de metais em matriz de polietileno**

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

ORIENTADOR  
Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares

Florianópolis

2001

**AVALIAÇÃO PRIMÁRIA DA SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS PESADOS EM  
MATRIZ TERMOPLÁSTICA**

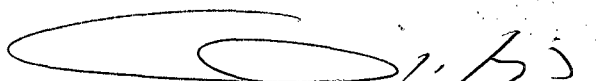
*KÁTIA REGINA BRUNO DA SILVA*

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

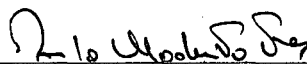
**MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental

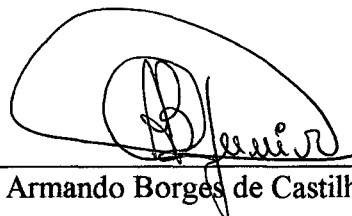
Aprovado por:



Prof. Carlos Alberto Marques, Dr.



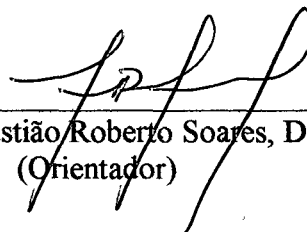
Prof. Paulo Modesto Filho, Dr.



Prof. Armando Borges de Castilhos Jr., Dr.



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.  
(Coordenador)



Prof. Sebastião Roberto Soares, Dr.  
(Orientador)

## **Dedicatória**

Se na alegria a família passa despercebida, é nas horas de dificuldades que se dá conta do quanto ela é importante. Dedico este trabalho à minha família, principalmente aos meus pais pela efetiva participação na minha educação e pela considerável ajuda nos momentos difíceis e apesar da distância física me encorajaram a concluir este trabalho.

## Agradecimentos

Nossas histórias individuais são **marcadas** pelas relações que temos com as pessoas que cruzam nosso caminho, tanto de maneira perene, quanto de forma temporária. Na jornada trilhada para construção deste trabalho merecem meus agradecimentos explícito:

Primeiramente a Deus, pela saúde e força, pois sem a ajuda dele, com certeza, seria impossível chegar ao final deste trabalho.

Ao prof. Sebastião Roberto Soares pela orientação oferecida neste trabalho.

Ao prof. Paulo Modesto Filho, pelo incentivo e interesse no crescimento acadêmico de seus ex-alunos.

Ao prof. Armando Borges Castilho Jr, pela contribuição no envio de informações, que serviram de grande ajuda.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos que possibilitou a realização dos estudos de pós-graduação.

À Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC por proporcionar os estudos de pós-graduação almejados.

Ao LIMA - Laboratório Integrado do Meio Ambiente, do Departamento de Engenharia Sanitária da Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC, por permitir o livre acesso para execução dos ensaios de laboratório.

Ao professor Maurício Sens, pelo acesso a recursos que possibilitaram o pagamento dos corpos de provas confeccionados neste trabalho.

À Empresa - COPLASUL, pelo fornecimento da resina de PEBD, possibilitando assim a realização do presente trabalho.

Ao Engenheiro Hélio Ormeu Ribeiro, pela colaboração direta, na confecção dos corpos de prova, através da Escola Técnica Federal de Santa Catarina, por conhecer o equipamento a ser utilizado, além de sua grande atenção quando das minhas interrogações, indicando-me o caminho possível para que eu pudesse alcançar o objetivo do trabalho.

À bolsista Vanessa da Cunha Rocha, pelo companheirismo e amizade nas muitas difíceis etapas por que passamos, tão peculiares ao nosso momento e que só era possível ser dividido e compreensível entre nós por estarmos sentindo as mesmas coisas.

Ao pesquisador Paul Kalb, do Brookhaven Laboratory National, pelas informações prestadas através de contatos por e-mail e pela gentileza no envio de materiais que ajudaram enriquecer meu trabalho.

Ao Químico - Chefe de Gestão de Qualidade, da Companhia del Grupo CALSA - Ricardo R. Pollak, que teve uma participação importante e especial para mim, com suas sugestões e críticas.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - Roldão Roosevelt Queiroz e Waldir Soldi, pelas importantes informações prestadas.

Ao professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG - Ricardo Geraldo Souza, pela atenção e gentileza em sanar minhas dúvidas muitas vezes via e-mail e também pelo envio de materiais que contribuíram com esta pesquisa.

À Banca examinadora pela contribuição que dela virá.

Ao pessoal do LIMA, em especial o técnico Américo, pelas ajudas prestadas em vários momentos.

Ao engenheiro Nelson Onuki pelas fotos contidas neste trabalho.

Aos meus grandes amigos de Cuiabá tão especiais - Gersina, Ezi, Brenda, Mercês, Soyla, Leu, Ana Lúcia, Eunice, que juntos já sonhamos tanto, velhos companheiros que tem provado que a amizade é a mais preciosa das relações.

À todos que aqui conheci, os quais sentirei muitas saudades: Áurea, Pio, Joyce, Bianca, Alessandra, André, Giancarlo, Julian, Cristina, Kelli, Karina, Maria Cristina, Elivete e aqueles que porventura, eu acabei esquecendo.

# Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
<b>1 INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>2 TECNOLOGIA DA SOLIDIFICAÇÃO .....</b>	<b>4</b>
2.1 INTRODUÇÃO .....	4
2.2 DISCUSSÃO CONCEITUAL .....	5
2.3 TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	7
2.4 PROCESSOS DE SOLIDIFICAÇÃO .....	11
2.4.1 Processos Orgânicos.....	11
2.4.2 Processos Inorgânicos.....	13
2.5 SOLIDIFICAÇÃO À BASE DE POLIETILENO .....	16
2.5.1 Generalidades.....	16
2.5.2 Procedimentos Experimentais .....	19
2.5.3 Compatibilidade de resíduos com o polietileno.....	26
2.6 SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS PESADOS COM POLIETILENO.....	28
2.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA SOLIDIFICAÇÃO .....	31
2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	32
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>33</b>
3.1 INTRODUÇÃO .....	33
3.2 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	33
3.2.1 Materiais e equipamentos.....	33
3.2.2 Procedimento.....	35
3.3 ENSAIOS PRELIMINARES.....	39
3.3.1 Procedimento.....	39
3.3.2 Teste preliminar de pré-seleção dos corpos de prova .....	40
3.3.3 Verificação da Integridade e da Perenidade da Estrutura Física .....	42
3.3.4 Teste de Capacidade de Absorção em Água .....	43
3.3.5 Teste de Umidificação - Secagem .....	44
3.3.6 Teste de Resistência Mecânica.....	46
3.4 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO.....	47
3.4.1 Equipamento e materiais para o ensaio de lixiviação.....	47
3.4.2 Procedimento.....	48
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
4.1 ENSAIOS PRELIMINARES.....	51
4.1.1 Teste preliminar de pré-seleção dos corpos de prova .....	51
4.1.2 Teste de capacidade de absorção em água .....	52
4.1.3 Teste de umidificação – secagem.....	53
4.1.4 Teste de resistência mecânica pré-teste de umidificação/secagem.....	54
4.1.5 Teste de resistência mecânica pós-teste de umidificação/secagem.....	55
4.1.6 Avaliação do teste preliminar.....	56
4.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.....	56

<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	<b>60</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>63</b>
	APÊNDICES.....	68
	ANEXOS.....	87



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do funcionamento de uma extrusora.....	22
Figura 2 - Embutidora PRESTOPRESS.....	34
Figura 3 - Cilindro de moldagem com cabeçote enclausurado e elemento de aquecimento/resfriamento.....	35
Figura 4 - Carregamento de Cabeçote.....	37
Figura 5 - Aspecto visual do material antes da confecção dos corpos de prova.....	37
Figura 6 - Corpos de prova contendo 10% de elementos metálicos.....	38
Figura 7 - Corpos de prova contendo 30% elementos metálicos.....	38
Figura 8 - Corpos de prova contendo 50% de elementos metálicos.....	38
Figura 9 - Gráfico variação da Massa x Tempo de Secagem.....	40
Figura 10 - Equipamento de Lixiviação (Reciprocal shaker - modelo NOS. 3506/3506-1).....	47
Figura 11 - Espectrofotômetro AASA, Marca Zeiss, Germany.....	48
Figura 12 - Gráfico Ensaio de Lixiviação (Cádmio 10, 30, 50%).....	59
Figura 13 - Gráfico de Lixiviação (Chumbo na proporção 10,30,50%).....	59
Figura 14 - Gráfico Ensaio de Lixiviação (Zinco 10, 30, 50%).....	59
Figura 15 - Corpos de prova sem e com incorporação dos óxidos.....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PEBD e do PEAD.....	16
Tabela 2 - Compatibilidade de resíduos com matrizes termoplásticas.....	27
Tabela 3 - Propriedades do polietileno empregado.....	33
Tabela 4 - Especificação dos óxidos utilizados.....	34
Tabela 5 - Composição dos corpos de prova.....	36
Tabela 6 - composição final dos corpos de prova.....	36
Tabela 7 - Teste preliminar de pré-seleção dos corpos de prova - Etapa 1.....	51
Tabela 8 - Teste preliminar de pré-seleção dos corpos de prova - Etapa 2.....	52
Tabela 9 - Resultados dos testes de capacidade de absorção em água.....	52
Tabela 10 - Massa ( $m_i$ )n de matéria insolúvel inferior a 10 mm liberada.....	53
Tabela 11 - massa ( $m_s$ )n de matéria solúvel inferior a 10 mm liberada.....	53
Tabela 12 - Fração $F_i$ e $F_s$ de matéria solúvel e insolúvel liberada.....	53
Tabela 13 - Resultados do teste de resistência à compressão.....	54
Tabela 14 - Resultados do teste de resistência à compressão.....	55
Tabela 15 - Resultados do ensaio de lixiviação.....	57
Tabela 16 - Cálculo % de retenção.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnica

P. A - Para Análise

S/E - Solidificação e Estabilização

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PET - Polietileno Tereftalato

PP - Polipropileno

PC - Policarbonato

PS - Poliestireno

PVC - Poli(cloreto de vinila)

IIR - Isobutileno Isopreno

SBR - Estireno- butadieno- estireno

PUR - Elastomericas de poliuretano

SEBS - Estireno-etileno-butadieno-estireno

LLDPE -Polietileno de baixa densidade linear

UHMWPE - Polietileno de ultra alto peso molecular

CP - Corpos de prova

LWW- Low-Level Waste

## RESUMO

O presente trabalho investiga o uso de polietileno de baixa densidade (PEBD) como matriz de solidificação para metais pesados (óxidos de cádmio, chumbo e zinco com 99% de pureza P.A). A solidificação dos corpos de prova foi realizada adotando-se o processo de moldagem, através de uma embutidora a quente trabalhando sob temperatura e pressão. Inicialmente os corpos de prova (CPs) foram submetidos a uma avaliação do grau de solidificação, envolvendo as condições estruturais, seguindo os procedimentos adotados pelo Protocolo Francês. Na seqüência, eles foram submetidos a testes de lixiviação para avaliação da capacidade de retenção dos metais. Os lixiviados foram coletados e analisados por absorção atômica. A imobilização dos metais pesados para as porcentagens de 10, 30 e 50% em massa foi satisfatória para o chumbo e zinco, o cádmio apresentou para 30 e 50%, concentrações bem próximas mas estão acima do permitido pelos decretos franceses. Os resultados mostraram que o polietileno tem uma boa eficiência como material básico para imobilizar metais pesados.

**Palavras-Chave:** Metais pesados , solidificação, lixiviação, polietileno, resíduos

## **ABSTRACT**

The present work, investigates the use of low density polyethylene (LDPE) as a matrix of solidification to heavy metals (cadmium oxide, lead and zinc with 99% of P.A. purity). The solidification of the proof bodies were realised, adopting the process of moulding, through a hot fitting machine, working under temperature and pressure. Initially the proof bodies underwent a solidification's grade evaluation, involving the structural conditions. In the sequence they underwent leaching test to evaluate the retention capacity of the metals. The Leachate were collected and analysed by atomic absorption. The immobilization of the heavy metals for the percentages of 10, 30 and 50% in mass was satisfactory for the lead and zinc; the cadmium presented 30 and 50%, which are very near, however above the limit of concentration permitted by French. The results showed that the polyethylene has a good efficiency as basic material to immobilise heavy metals.

**Key Words:** Heavy metals , solidification , leaching, polyethylene, waste

# 1 INTRODUÇÃO GERAL

Um dos grandes problemas que a sociedade contemporânea tem enfrentado é garantir uma correta destinação aos resíduos gerados nos diversos segmentos das atividades humanas. Esta dificuldade está diretamente associada à natureza, ao volume ou à periculosidade dos resíduos que são produzidos.

Diversos órgãos responsáveis pelo controle, proteção e qualidade ambiental vêm criando mecanismos de defesa para evitar que os efeitos decorrentes do lançamento de resíduos sólidos no solo atinjam proporções irreversíveis ao meio ambiente. O crescente descarte de resíduos tóxicos em sistemas de água potável e de irrigação, a disposição de resíduos sólidos urbanos e industriais em lixões, a poluição de lençóis subterrâneos etc., são fatores que demonstram algumas das necessidades para que seja efetivada a execução de uma reforma ambiental.

No Brasil, dados relativos à produção de resíduos tóxicos não são precisos, o que torna a problemática ainda mais complexa e, além disso, os cálculos são normalmente feitos para a região de São Paulo, (LANGE, 1998).

É preocupante o fato de somente no estado de São Paulo serem gerados anualmente 535 mil toneladas de resíduos perigosos (Classe I<sup>1</sup>) e 25 milhões de toneladas de resíduos Classe II, menos problemáticos quanto ao potencial poluidor. Das 535 mil toneladas de resíduos Classe I, 53% são tratados, 31% são estocados e 16% são dispostos no solo. Quanto aos de Classe II, 35% vão para tratamento, 2% são estocados e 63% são dispostos (ALVES, 1998).

Dentre as conseqüências previsíveis, destacam-se a contaminação de mananciais e o comprometimento do solo.

A solução dos problemas do acondicionamento, coleta, transporte, tratamento e/ou disposição final dos resíduos perigosos, estão intimamente ligadas à sua composição quali-quantitativa. A necessidade de se minimizar os impactos advindos da disposição inadequada geram uma preocupação em relação à geração dos resíduos, em especial os perigosos, além da utilização de sistemas e técnicas alternativas de disposição.

---

<sup>1</sup> Classe I - Resíduos que conferem periculosidade como: Inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogênica e toxicidade. Classe II (Não inerte), Classe III (Inerte).

Alguns produtos descartados ao final de sua vida útil liberam substâncias tóxicas que requerem cuidados especiais na sua destinação. Lâmpadas fluorescentes, pilhas e baterias são alguns exemplos desses produtos que têm aumentado gradativamente sua participação nos resíduos sólidos gerados pela sociedade. Esses produtos trazem em sua composição metais pesados como Chumbo, Cádmio, Zinco, Mercúrio, Níquel que, se ingeridos por animais ou seres humanos, podem ser tóxicos uma vez que são bioacumuláveis.

Os metais pesados depositam-se em determinados pontos do organismo, vindo a afetar suas funções orgânicas. Além disso, as substâncias tóxicas que compõem pilhas e baterias, por exemplo, quando dispostas inadequadamente, podem atingir e contaminar os lençóis freáticos e chegar ao organismo humano pela ingestão de água ou alimentos contaminados, da inalação ou contato dérmico. Desta forma, os resíduos perigosos necessitam de adequada estocagem com o objetivo de proteger a saúde humana e o meio ambiente.

Um resíduo pode ser tratado de várias formas, convertendo os constituintes agressivos numa forma menos perigosa ou insolúvel, tornando mais fácil sua assimilação pelo meio ambiente. Essas formas de tratamento podem ser categorizadas como térmicos, físicos, biológicos e químicos tendo como objetivos reduzir os custos da disposição final, atender limites estipulados pela legislação, implementar ações ambientais e contribuir para um programa de minimização de resíduos ou reciclagem.

Os processo de solidificação é um dos mais modernos processos de pré - tratamento de resíduos contendo metais pesados e outros produtos tóxicos visando sua disposição sobre o solo.

A técnica utilizando o polietileno para solidificação de rejeitos perigosos representa uma alternativa ao método de solidificação mais comum, que empregam o cimento ou o betume. O polietileno, por ser um termoplástico, não depende de reações químicas para formar o produto final, além de aparentemente ser quimicamente inerte em relação à maioria dos rejeitos. Outra característica potencial do polietileno é a possibilidade de solidificação do rejeito a ser imobilizado impedindo a migração de contaminantes para o meio ambiente e resistindo a condições encontradas nos repositórios tais como ambiente quimicamente agressivos, ciclos térmicos e exposição a um solo saturado (KALB e colaboradores, 1989).

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a possibilidade de uso de polietileno de baixa densidade (PEBD) como material para imobilização de metais pesados, verificando, por meio de análises de lixiviação, a capacidade de retenção desses resíduos.

Especificamente, buscou-se desenvolver um procedimento de incorporação de metais à matriz de polietileno e adaptar um protocolo de avaliação da eficiência deste processo.

Para atingir estes objetivos, o seguinte procedimento foi adotado:

Em um primeiro momento foi feita uma caracterização dos princípios fundamentais dos processos de solidificação, com enfoque particular sobre técnicas utilizando termoplásticos. Esta etapa serviu como subsídio para definição conceitual dos processos e verificação do estado da arte dos conhecimentos em relação a procedimentos experimentais de solidificação e avaliação de solidificação (capítulo 2).

Na seqüência, estabeleceu-se o protocolo experimental Francês, para utilização do PEBD com matriz de solidificação e para verificação da eficiência do sistema (retenção de metais). Esta etapa serviu basicamente para propor ao presente protocolo, visando avaliar o grau de solidificação dos corpos de provas obtidos e para verificar o nível de retenção dos metais pela matriz termoplástica (capítulo 3).

Finalmente, realizou-se uma discussão dos resultados obtidos associada a recomendações para estudos posteriores (capítulo 4 e conclusão geral).

É importante ressaltar que este trabalho se limitou a avaliar o grau de retenção dos metais pela matriz termoplástica, bem como procurou apresentar as condições para que um resíduo possa ser considerado solidificado.

As questões de classificação de resíduo solidificado não constituem objeto deste estudo.



## 2 TECNOLOGIA DA SOLIDIFICAÇÃO

### 2.1 Introdução

A gestão adequada de resíduos perigosos é um grande problema de interesse nacional, devido às grandes quantidades liberadas no meio ambiente. A solidificação em matrizes é um método alternativo para a disposição segura desses resíduos, sendo, portanto, crucial a avaliação de sua eficiência além de melhorar a técnica.

Os problemas existentes na seleção de materiais para essa finalidade decorrem da necessidade de manutenção de suas propriedades, mesmo sob condições hostis ao longo do tempo. A maior preocupação existente no desenvolvimento de materiais para a solidificação de rejeitos é a sua capacidade de isolamento. É de suma importância portanto que os materiais selecionados mantenham boas propriedades mesmo sob condições de irradiação. Entretanto, a avaliação das mesmas só poderá fornecer resultados confiáveis quando o processo de imobilização gerar um produto com elevado grau de homogeneização, ou seja, com composição química uniforme (CDTN,1997 e CNEN,1985 citado por SOUZA e colaboradores,1999a).

Tal tecnologia tem sido usada, por décadas, como um tratamento prioritário na eliminação de resíduos perigosos JANUSA (1998) recomenda a referida tecnologia para vários tipos de resíduos, que têm sido usada por décadas como um tratamento prioritário na eliminação de resíduos perigosos e radioativos e desenvolvida de acordo com os tipos de resíduos como por exemplo metais pesados etc.

O objetivo da solidificação é a imobilização de elementos tóxicos, evitando a lixiviação dos mesmos para o ambiente. A imobilização pode correr de duas formas: imobilização física, quando o contaminante é solidificado em uma matriz, e a imobilização química quando o contaminante é convertido, por reações químicas, a uma forma mais solúvel (MARAGNO, 2000).

Para um melhor entendimento dos processos associados à Solidificação é necessário definir certos termos comumente usados.

## 2.2 Discussão conceitual

O termo *solidificação* descrito por MEANS e colaboradores (1995), refere-se às técnicas que transformam o resíduo líquido, pastoso ou sólido em um monolítico de alta integridade estrutural. A solidificação não envolve necessariamente uma interação química entre o resíduo e os agentes solidificantes (matriz).

De acordo com SANCHEZ (1996), *solidificação* é a transformação do resíduo em um sólido compacto, sem modificação do potencial perigoso dos resíduos. O objetivo é de conferir ao resíduo uma estrutura física que limite ao máximo o contato do resíduo com o meio ambiente.

*Estabilização* refere-se ao processo de conversão do resíduo para uma forma quimicamente mais estável. Esta conversão pode acontecer durante a solidificação, e quase sempre envolve reações físico-químicas para transformar o contaminante em uma forma menos móvel e tóxica. No entanto, os processos biológicos não são considerados (MEANS e colaboradores, 1995, WILLES apud FREEMAN, 1988).

KALB e colaboradores (1997b), salientam que em um processo puramente físico, utilizando materiais inertes para solidificação, não ocorrem reações químicas e, dessa forma, não há um processo de estabilização química, mas sim uma solidificação. Entretanto, para o tratamento de resíduos perigosos e misturados, podem ser frequentemente usados aditivos que então propiciarão a estabilização química com a ocorrência de reações químicas.

*Encapsulamento*, por sua vez, é um processo que envolve o completo revestimento ou enclausuramento de uma partícula tóxica ou de um resíduo aglomerado com uma substância, aditivo ou aglomerante. Deriva-se deste o conceito de *Micro encapsulamento*, encapsulação de partículas individuais e *Macro encapsulamento*, encapsulação de uma aglomeração de partículas de resíduos ou materiais microencapsulados (WILLES apud FREEMAN, 1988).

A *Fixação química* implica na transformação de constituintes tóxicos para uma nova forma não-tóxica. O termo tem sido mal empregado para descrever processos que não envolvem ligações químicas do contaminante ao aglomerante (WILLES apud FREEMAN, 1988).

Alguns pesquisadores têm descrito cada um dos termos acima definidos, como sinônimos, HANNA (1990), descreve que o termo encapsulamento é um processo conhecido como estabilização, fixação ou solidificação, NEDER(1999), em sua pesquisa usa o termo encapsulamento, para definir a tecnologia de tratamento de resíduos onde se utiliza do processo de Solidificação/Estabilização, como fixação química. Dessa forma, entende-se que os termos definidos, apesar de dependentes, têm suas particularidades.

A literatura utiliza freqüentemente o termo *solidificação/estabilização*. De acordo com BARTH (1990), vários termos têm sido usados para descrever a Solidificação/Estabilização de resíduos perigosos, e o sentido destes termos muitas vezes não tem sido claro para o leitor. Os seguintes termos são definidos de acordo com a EPA Publication "Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste". Ambos, Solidificação e Estabilização referem-se ao processo de tratamento designado para aperfeiçoar uma ou mais das seguintes características: melhorar as características físicas e de manuseio do resíduo, retenção de líquido livres, diminuição da área superficial através da qual possa ocorrer a transferência e perda de poluentes e limitar a solubilidade de qualquer constituinte perigoso contido no resíduo.

## 2.3 Tecnologias e Processos de Solidificação

De acordo com LANGE e Colaboradores (1998), a tecnologia de solidificação de resíduos é amplamente utilizada há mais de 30 anos em países como Estados Unidos, Alemanha, França, Reino Unido e Japão. Segundo a mesma pesquisadora, até o ano de 1988 não havia registros do uso desta tecnologia no Brasil, e algumas indústrias da região de São Paulo e Paraná tem se preparado para se utilizar dessa referida técnica.

Segundo NEDER (1999), a tecnologia têm sido constantemente aperfeiçoada, principalmente em relação a pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novos produtos, com características favoráveis à remoção de poluentes do solo ou do resíduo antes de sua disposição. Essas pesquisas são direcionadas basicamente ao tratamento de resíduos, classificados segundo a ABNT, pela Norma de Classificação de Resíduos Sólidos 10004, como classe I e II, principalmente aqueles contaminados por metais pesados. Historicamente, os resíduos com conteúdo orgânico superior a 10% têm sido excluídos da possibilidade de uso desta tecnologia devido à incompatibilidade entre resíduos e agentes imobilizadores, por isso a tecnologia de incineração era a mais recomendada.

Entretanto evidências sobre o impacto ambiental decorrente da incineração, consequência das emissões gasosas de compostos químicos, fizeram com que a tecnologia de incineração se tornasse a mais combatida pelos ambientalistas.

De acordo com a ABNT, citado por HANNA (1990), os produtos da combustão incompleta podem ser mais perigosos que a substância original, como o caso dos resíduos contendo clorobenzenos ou metais pesados. Os aspectos ambientais controlados são relacionados aos padrões de emissão de gases (HCL, HF, CO, SO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>) e de material particulado.

Esses controles implicam na necessidade de equipamentos adicionais de regulagem de emissões, encarecendo o custo da incineração. Este fato favoreceu pesquisas direcionadas ao aperfeiçoamento de outras tecnologias como alternativas à incineração.

HANNA (1990), ressalta que a tecnologia de Solidificação/Estabilização, além de apresentar-se como uma alternativa ao tratamento de resíduos perigosos é particularmente eficiente para resíduos contendo altos teores de metais tóxicos.

O produto final do processo deve apresentar resistência às intempéries, baixa permeabilidade, boa capacidade de suporte e resistência à biodegradação.

OLIVEIRA (1992), salienta que esta tecnologia é uma forma de tratamento que não se justifica para qualquer tipo de rejeito, mas é justificada aos rejeitos classificados como perigosos e gerados em grandes quantidades, podendo ser aplicada no tratamento de alguns tipos de resíduos não perigosos, a facilitar a manipulação e dificultando a perda de constituintes indesejáveis que possam vir a contaminar a água subterrânea local. As tecnologias disponíveis para o processo de solidificação/estabilização são melhor aplicadas aos rejeitos inorgânicos, pois estes ocorrem nas fontes comuns de geração de rejeito e formas diversificadas apresentando propriedades físico-químicas e biológicas muito variadas.

Segundo BATCHELOR (1992), o processo de tratamento de Solidificação/Estabilização pode reduzir a mobilidade dos contaminantes de três formas, também discutidas por MYERS & ZAPPI (*in* FLEMING e colaboradores, 1991).

- Os contaminantes são retidos em uma matriz sólida que restringe fisicamente sua mobilidade.
- A forma do contaminante pode ser mudada para uma forma menos móvel por meio de reações químicas. Ambos os mecanismos físico-químicos agem simultaneamente para manter a imobilização do contaminante, mas dificilmente um processo de S/E é 100% eficaz, e alguns contaminantes acabarão por depositarem-se no ambiente.

A eficiência do tratamento da Solidificação/Estabilização pode ser avaliada quando o resíduo for absolutamente inerte do ponto de vista físico-químico em relação ao meio ambiente, bem como enquadrar-se na íntegra aos dispositivos legais existentes, nos níveis Federal, Estadual e Municipal. A tecnologia de solidificação imobiliza os contaminantes dentro de uma matriz, reduzindo sua mobilidade através do solo, impedindo que, por processo de lixiviação, o contaminante atinja o lençol freático ou mesmo as águas superficiais, vindo a ser absorvido pelas raízes de plantas. Com esse escopo a avaliação da tecnologia é feita por testes de lixiviação, (NEDER, 1999), descrito no item 2.7. Esse teste é o principal instrumento que permite avaliar o grau de imobilização dos contaminantes.

Para que um resíduo seja classificado como não-perigoso, ou não esteja contido na lista, o gerador do resíduo precisa demonstrar que os constituintes perigosos não

são lixiviados da matriz solidificada em concentração que ainda possa ser considerada perigosa.

De acordo com NEDER (1999), a principal preocupação em relação à disposição de resíduos no solo refere-se ao processo de migração de contaminantes de massa estabilizada para o meio circundante. Quando o meio lixiviante passa através e em volta dessa massa os contaminantes da amostra são dissolvidos no lixiviante, lavados da superfície do material estabilizado, ou difundem-se de dentro da massa estabilizada para o lixiviante. Assim, a lixivabilidade depende das propriedades físicas e químicas, tanto do material estabilizado como do lixiviante.

O primeiro passo para a seleção do processo mais adequado de tratamento é conhecer profundamente os rejeitos a serem processados. Deve-se efetuar um inventário complexo de todo os seus constituintes em cada fonte de geração, isto é, para cada tipo de rejeito deve ser identificado o processo ou operação que o gerou, como foi transportado, estocado e tratado, qual a quantidade produzida e como se dá esta produção. Tais dados serão também necessários para um plano de disposição final (ROCCA,1993).

Na Europa, resíduos solidificados em cimento, segundo HANNA (1990), foram utilizados em aterros, construção de estradas e áreas de estacionamento. Nesses casos, pode-se perder o controle do que vem a ocorrer com o resíduo ao longo dos anos.

Uma vez enterrados, os resíduos solidificados correm o risco de se sujeitarem a agentes agressivos como águas ácidas e sulfatos, podendo também ser biodegradados e alguns compostos talvez se ressolubilizem ao longo do tempo.

O local mais correto para a destinação final dos rejeitos solidificados é o aterro com fundo impermeabilizado. Embora as exigências para essa disposição possam ser menos rigorosas do que aquelas impostas a aterros de resíduos perigosos, os mesmos cuidados básicos (como tipo de solo, localização, potencial de contaminação de aquíferos e densidade populacional da área ) precisam ser tomados na escolha tanto do local quanto do tipo de aterro (HANNA,1990).

Os processos de solidificação hoje disponíveis, ou em desenvolvimento, procuram dispor resíduos perigosos de forma segura e definitiva, o que implica na disposição de resíduos persistentes, não degradáveis e cumulativos.

Estes princípios podem ser atingidos de diversas formas distintas. As técnicas sugeridas, podem não ser totalmente satisfatórias, atingindo alguns dos princípios, mas serem absolutamente eficazes para outros, tornando-se imprescindível uma correta seleção do método empregado, sendo então necessária uma análise de custo-benefício para cada situação específica.

## 2.4 Processos de Solidificação

Há várias técnicas de Solidificação desenvolvidas, em geral para resíduos específicos. Estas técnicas podem ser classificadas em dois grupos em função da natureza orgânica ou inorgânica dos reagentes utilizados (matrizes).

### 2.4.1 Processos Orgânicos

As principais vantagens dos processos orgânicos são as obtenções de um produto final pouco volumoso que resiste à biodegradabilidade e lixiviação além de apresentar um ótimo resultado, produzindo um material permeável.

Os processos orgânicos podem ser divididos em:

- Termoplásticos
- Termoestáveis ou Termofixos

Os processos termoplásticos foram inicialmente desenvolvidas para o tratamento de resíduos radioativos, sendo posteriormente adaptados para resíduos industriais, (CHAMIE,1994).

Nos procedimentos à base de reagentes termoplásticos o material residuário não reage quimicamente com o material imobilizado. Nesta tecnologia, um material termoplástico, como o asfalto, o betume ou o polietileno, polímeros orgânicos que, quando submetidos respectivamente ao aquecimento e resfriamento amolecem e endurecem, e são usados para aglutinar constituintes de resíduos dentro da massa solidificada (ROCCA,1993; BARTH,1990).

Os termoplásticos aglutinados podem ser aquecido antes, misturados a um material residual seco ou ser aplicado com uma mistura fria. Em último caso, a compactação é usada para remover água adicional das partículas dos resíduos agregados ao meio ambiente. Os termoplásticos podem ter aplicações comerciais para solidificação/estabilização de solos contaminados por óleo e gasolina, utilizando como por exemplo o betume. Nesta aplicação o solo contaminado por hidrocarboneto é usado para diluir o betume, que é usado como material de concreto para estrada.



A imobilização termoplástica pode ser também aplicada para galvanização do lodo, tintura e refinaria de lodo por contaminação orgânica, metais, cinzas secas de incinerador, poeira filtrada de fábricas e resíduos radioativos (BARTH, 1990).

Além da utilização dos termoplásticos para Solidificação de resíduos, a técnica baseada em polímeros orgânicos emprega também os polímeros denominados termofixos, técnica que vários autores têm denominado como à base de polímeros orgânicos e encapsulamento superficial, descritas logo abaixo.

Os processos à base de Uréia Formaldeído, poliéster e butadieno são os mais usuais, e notadamente foi o primeiro.

Esses polímeros orgânicos termofixos são obtidos pela adição de um catalisador a um pré-polímero, (ROCCA, 1993). A técnica foi desenvolvida inicialmente com o intuito de solidificar resíduos a serem transportados.

O polímero geralmente é preparado em bateladas nos quais os resíduos são misturados a um pré-polímero, sendo posteriormente acrescentados em condições de mistura ao catalisador da reação. A mistura é interrompida antes do término da polimerização, e a matriz polímero-resíduo é transferida para o recipiente final. A matriz polimérica não reage com o resíduo, apenas forma um corpo esponjoso que retém fisicamente as partículas sólidas. Os líquidos associados ao resíduo permanecem livres após a polimerização, sendo imprescindível a desidratação da matriz polímero-resíduo antes de sua disposição final.

Grupos de pesquisadores vêm desenvolvendo técnicas baseadas na utilização de venil-estireno e resina poliéster (CHAMIE,1994). Um processo à base de ester vinílico-estireno (Binder 101), foi desenvolvido pela Dow Industrial Division, para ser usado com resíduos radiativos.

A Seção Material Poliméricos da Universidade do Estado de Washington desenvolveu um sistema que emprega resinas de poliéster para ser usado na solidificação de resíduos, (ROCCA, 1993).

Empregando a técnica denominada encapsulamento superficial segundo (ROCCA, 1993), os resíduos são aglomerados ou encapsulados, revestidos superficialmente a pincel ou spray, com materiais tais como poliuretanos, resinas de

fibra de vidro ou misturas destes. Tais materiais atuam como um selo entre o resíduo e o meio ambiente.

As maiores vantagens desses sistemas são:

- Os resíduos nunca entram em contato com a água; com isso, materiais muito solúveis tais como cloreto de sódio, podem ser encapsulados através desta técnica com sucesso.
- A lixiviação de poluente é eliminada enquanto o revestimento impermeável for mantido intacto.

#### **2.4.2 Processos Inorgânicos**

São os processos mais empregados na solidificação de resíduos, utilizando reagentes à base de ligantes hidráulicos como cimento, cal e materiais pozolânicos (cinzas, por exemplo). As reações de hidratação destes materiais asseguram, em certos casos, a estabilização do resíduo por neutralização, precipitação, adsorção, complexação, diluição, endurecimento, etc.

Os materiais inorgânicos, apesar de uma permeabilidade superior às das matrizes orgânicas, apresentam a vantagem de um custo relativo inferior e de um bom conhecimento dos reagentes, que são bem menos tóxicos. A operacionalização é simples e eles resistem bem a biodegradação e aos raios ultravioletas.

Os processos inorgânicos podem também ser divididos em:

- Aglomerantes Hidráulicos
- Vitrificação

Nos processos inorgânicos, muitos resíduos contaminados podem ser misturados diretamente ao cimento, permitindo a incorporação dos contaminantes na matriz de cimento solidificado.

Geralmente são utilizados cimento (Portland), um clinker anidro (ROCCA,1993) que contém aluminato tricálcico, silicato de cálcio, silicato tricálcico e outros componentes. O mesmo é obtido pela queima, a altas temperaturas, de uma mistura de cal, argila e outros silicatos (HANNA,1990).

A maioria dos resíduos na forma de lamas podem ser misturados diretamente ao cimento e os sólidos suspensos serão incorporados na matriz rígida do concreto endurecido. Este processo é praticamente eficiente para resíduos com elevados teores de metais tóxicos.

Na mistura atingem-se altos valores de pH e os cátions são transformados em carbonatos e hidróxidos insolúveis.

Uma desvantagem do processo é que, caso o resíduo contenha algum tipo de impureza que afete a cura e o endurecimento da mistura resíduo-cimento, o mesmo necessita sofrer um pré-tratamento.

As técnicas baseadas em produtos calcáreos normalmente dependem das reações entre a cal, material silicioso (pozolânico) e a água, na produção de uma matriz sólida, muitas vezes denominada concreto pozolânico. Os materiais pozolânicos mais freqüentemente utilizados no tratamento de resíduos são cinzas provenientes de incineradores e fornos de cimento.

Outra vantagem do processo é que as substâncias empregadas são classificadas originalmente como resíduos e desprovidos de valor comercial, ocorrendo, dessa maneira, o tratamento de dois resíduos simultaneamente.

De acordo com HANNA (1990), são baratos, a química das reações é bastante conhecida, porém o produto pode necessitar de um revestimento para garantir que os poluentes não sejam lixiviados.

No processo de auto solidificação podem ser usados apenas resíduos com alto teores de sulfatos ou sulfitos de cálcio (HANNA, 1990). Essa tecnologia segundo ROCCA (1993), foi desenvolvida para tratar esses tipos de resíduos a fim de torná-los auto-solidificáveis.

Normalmente uma pequena parcela de resíduo, 8% a 10% em massa, é submetida à calcinação em condições controladas, produzindo um material cimentício formado basicamente de sulfato e sulfito de cálcio parcialmente desidratado. O resíduo calcinado é então recolocado em contato com o resíduo bruto, propiciando a solidificação. O produto final apresenta alta resistência mecânica, é plástico, tem boa maleabilidade e baixa permeabilidade.

Dentre os processos inorgânicos apresentados, há a vitrificação, técnica particular de solidificação que consiste em incorporar o resíduo ao vidro, em geral borossilicatado, a temperaturas bastante elevadas (1000 a 1300° C) permitindo a fusão do vidro.

Os vidros e os silicatos cristalinos lixiviam muito lentamente sob ação de água, fazendo com que os produtos obtidos através desse processo sejam, geralmente, considerados materiais seguros quanto à disposição final e que não requerem uma contenção secundária. Esses processos aplicam-se a materiais extremamente perigosos e radioativos (ROCCA, 1993).

Os aditivos são baratos e o produto solidificado é bastante resistente à lixiviação. O processo exige altas temperaturas (acima de 1350 °C) o que o torna caro, além de possibilitar a evaporação dos poluentes (HANNA, 1990).

## 2.5 Solidificação à Base de Polietileno

### 2.5.1 Generalidades

O polietileno é um material termoplástico inerte, de baixa permeabilidade, altamente resistente aos ataques químicos, degradação microbiana e à radiação. Os primeiros processos em escalas industriais apareceram em 1939, no isolamento de cabos elétricos (KALB e colaboradores, 1984).

Os polietilenos são usualmente divididos em dois tipos principais: polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD).

O PEAD é um homopolímero linear, produzido pelos processos Phillips ou Ziegler, altamente cristalino, com ramificações curtas que facilitam a cristalização, provocando, conseqüentemente, a alta densidade. O PEBD é um polímero obtido por altas pressões que possui ramificações mais longas, sendo menos linear e menos cristalino do que PEAD.

Além destas classes de polietilenos, podemos encontrar ainda os polietilenos lineares de baixa densidade (LLDPE), bastante utilizados na fabricação de filmes e o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), utilizado na fabricação de produto com propriedades superiores às dos polietilenos convencionais, apesar do seu difícil processamento (REMÉDIO, 1999).

Algumas propriedades dos polietilenos são mostradas na tabela 1.

**Tabela 1 - Propriedades do PEBD e do PEAD**

Propriedade	PEBD	PEAD
Resistência à abrasão (g/1000 ciclos) <sup>2</sup>	10-15	2-5
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,910-0,925	0,941-0,965
Elongação na ruptura (D638)%	150-600	12-700
Dureza Shore D (D1706)	44-48	55-70
Resistência ao impacto izod (D256) [ft lb/in]	> 16	0,8-14
Módulo de elasticidade (D638) [Mpa]	55,1-172	413-1034
Resistência à tração (D638) [Mpa]	15,2-78,6	17,9-33,1
Temperatura de amolecimento Vicat (D1525) <sup>o</sup> C	88-102	112-132

Fonte: Polymer Handbook citado por REMÉDIO 1999.

<sup>2</sup> Resistência à abrasão (g/1000 ciclos) - Unidade de processamento industrial

A utilização da técnica à base de polietileno é um processo de tratamento inovador de solidificação, em que os resíduos são imobilizados fisicamente dentro de uma matriz de polímero. Isto é realizado quando o termoplástico é aquecido sobre seu ponto de fusão, misturando o polímero fundido ao resíduo.

De acordo com KALB e colaboradores (1989), a boa homogeneização do resíduo com a matriz solidificada é uma condição essencial ao bom desempenho do rejeito imobilizado. Além de ser importante durante os processos de solidificação da mistura e armazenagem do resíduo por longos períodos de tempo, a homogeneização tem influência marcante na representatividade dos resultados dos ensaios de porosidade, densidade, taxa de lixiviação, degradação da matriz, permeabilidade, resistência à compressão, resistência à danos de irradiação, condutividade térmica, etc.

A solidificação da matriz é assegurada ao ser resfriada, um processo puramente físico que independe da natureza química do resíduo, e, por esta razão, a solidificação em polietileno tem aplicação a uma gama extensiva de tipos de resíduos e pode ser usado para resíduos perigosos e de baixo nível radiativo.

Para este tipo de solidificação, as reações químicas não são requeridas e a incompatibilidade química entre resíduo e polímero não é uma preocupação, como é o caso de tecnologias ao tratamento de resíduos utilizando o cimento (KALB e colaboradores, 1997a).

CHAMIE (1994) relata, em sua pesquisa, que alguns oxidantes fortes como nitratos, cloratos e percloratos são incompatíveis com método de solidificação à base dos termoplásticos, pois podem ser solventes à matriz, como alguns resíduos orgânicos ou deletérios à sua estrutura.

De acordo com KALB e colaboradores (1997a), a técnica em polietileno foi aplicado para tratar vários resíduos, alguns como o nitratos e cloratos citados por CHAMIE (1994), como sendo incompatível a este método. De acordo com estudos desenvolvidos no Brookhaven National Laboratory, EUA, a técnica apresentou resultado satisfatórios no tratamento aos resíduos citados acima, e também mostrou ser eficiente no tratamento de resíduos como: evaporadores aquosos de concentrados como, sulfatos, boratos, solução de "purga", sal liberado de oxidação de sal fundido, solo e resíduo de lavagem de solo, cinza de fundo, cinza de incinerador e resina de lavagem de troca iônica.

Segundo R.MAHALINGAM e colaboradores (1991) descrito por CHAMIE (1994), a compatibilidade, física e química, dos resíduos com uma matriz termoplástica é de vital importância para o sucesso da solidificação, sucesso este verificado através de ensaios de resistência mecânica e de lixiviação.

Nesse processo são necessários alguns equipamentos especiais para aquecer e misturar os resíduos aos termoplásticos. Os equipamentos disponíveis no mercado, tais como misturadores e extrusoras, podem ser perfeitamente utilizados para esse fim. Dependendo das características dos termoplásticos e do tipo de equipamento usado, o plástico deve ser misturado ao resíduo seco a temperatura que varia de 130°C a 230°C.

De acordo com ROCCA (1993), há vantagens e desvantagens no processo à base de termoplásticos.

As principais vantagens dos sistemas à base termoplástica são:

- As taxas de perda de constituintes perigosos por lixiviação são significativamente menores que as observadas no sistema à base de cimento ou outros materiais pozolânicos;
- O volume do produto final é bastante reduzido, uma vez que os resíduos são adicionados a seco; ao compará-lo a outros sistemas de solidificação.
- A maioria dos materiais termoplásticos é resistente aos ataques de soluções aquosas e a degradação microbiana é mínima;
- Os materiais termoplásticos aderem bem aos materiais incorporados;
- Os materiais adicionados aos termoplásticos podem ser recuperados, se necessário.

Dentre as desvantagens, pode-se citar:

- A necessidade de equipamentos sofisticados e técnicos especializados;
- O processo não se aplica a materiais que se decompõem a altas temperaturas, especialmente os citratos e certos tipos de plásticos.

- A liberação de óleos e odores desagradáveis pode ocorrer durante o aquecimento de algumas misturas, causando uma poluição secundária ;
- Aumento de consumo de energia, uma vez que o resíduo deve ser misturado a seco, para evitar as perdas por lixiviação;
- A incorporação de tetraborado de ferro e sais de alumínio no betume causa um endurecimento prematuro, podendo bloquear e danificar os equipamentos de mistura;
- Os oxidantes fortes normalmente não podem ser misturados a compostos orgânicos sem que ocorram reações de oxidação. Além disso, altas concentrações desses oxidantes nas elevadas temperaturas do processo podem causar fogo;
- O custo de transporte e de disposição final é elevado dada a plasticidade da mistura termoplástico-resíduo, em que faz-se necessário a utilização de containers;

Nos apêndices A e B, são apresentados uma descrição geral dos polímeros e especificamente do polietileno de baixa densidade.

### **2.5.2 Procedimentos Experimentais**

Com apoio do Departamento Norte-Americano de Energia-Setor de Desenvolvimento de Tecnologia (DOE OTD), o Brookhaven National Laboratory (BNL) EUA, tem desenvolvido pesquisas sobre o processo de solidificação com o polietileno de baixa densidade para resíduos com baixo nível de radiação, resíduos perigosos e resíduos misturados. Os usos do polietileno para solidificação têm sido amplamente usados para diferentes tipos de resíduos e é um tratamento alternativo e viável. O polietileno é altamente resistente, suas propriedades combinam-se para resultar uma forma de resíduo final extremamente durável e estável para disposição de resíduos, Segundo (KALB e colaboradores,1997). Os processamentos do polietileno utilizando extrusora têm sido bem documentados mostrando suas vantagens na microencapsulação e na macroencapsulação. Os esforços iniciais focaram o microencapsulamento de resíduos, em que os resíduos são combinados com o plástico derretido em uma extrusora para formar uma mistura homogênea e então resfriada para



formar uma forma sólida de resíduo monolítico. Mais recentemente, o processo de macroencapsulação vem sendo aplicado, onde pedaços maiores de resíduos que não podem passar pelo processo de extrusão, como entulhos por exemplo, são envolvidos completamente pelo polietileno para isolar os contaminantes do meio ambiente.

A fabricação das matrizes é obtida pelo aquecimento e mistura dos resíduos ao polímero, utilizando um misturador cinético de extrusão para melhorar a mistura. O resíduo é misturado mecanicamente ao polímero. Essa mistura é encaminhada a uma extrusora, e o produto da extrusão é coletado diretamente em um recipiente, a partir daí obtêm-se a matriz polimérica. Um diagrama esquemático de uma extrusora é mostrado na Figura 1.

De acordo com KALB e colaboradores (1984), apesar do polietileno não ser um material novo, sua aplicação como um agente de solidificação em potencial não foi ainda demonstrado completamente. Deste modo, muito do trabalho realizado para esta pesquisa focou o desenvolvimento da informação do processo. Os progressos e as realizações nesta área são resumidos abaixo:

**Extrusão:** é o método de processamento ótimo para incorporar LLW (Low - Level Waste) no polietileno. É seguro, uma tecnologia comprovada e que tem a capacidade de incorporar grandes quantidades de resíduos para formar uma mistura homogênea.

A alimentação de resíduo seco e materiais de ligação de polietileno são eficazmente acompanhados pelo uso de alimentadores de brocas separadas que previnem assentamento e possibilitam uma medição precisa e reproduzível.

Os parâmetros de controle dos processos são específicos tanto para o tipo e quantidade de um resíduo particular a ser incorporado. A manipulação desses parâmetros com uma variação de operação finita é essencial para uma produção eficiente de formas de resíduos. Os fatores de controle para o processo ótimo de cada resíduo e tipo de polietileno investigado deve ser finito.

Uma variedade de polietilenos disponíveis comercialmente pode ser utilizada para a solidificação de LLW. Os materiais com um maior índice de derretimento tem melhores características de circulação, podendo permitir maiores cargas de resíduo.

Várias conclusões puderam ser tiradas como resultados dessa pesquisa. Baseada em escala laboratorial, estudos no desenvolvimento do processo e avaliação

das propriedades do polietileno mostraram ser esta uma opção viável para a melhora na solidificação de resíduos de baixos índices de radioatividade. Suas propriedades são particularmente bem adequadas para incorporação de resíduos resultantes das avançadas tecnologias de redução de volume. Demonstrou-se melhoras na solidificação de resinas troca iônicas, solidificadas com baixa eficiência utilizando agentes contemporâneos. Algumas das vantagens específicas na aplicação de polietileno para solidificação de LLW (Low-Level Waste), são resumidas pelos seguintes pontos:

O polietileno é compatível com uma variedade de tipo de LLW, incluindo sais concentrado de evaporadores, sulfato de sódio e ácido bórico, cinzas de incinerador e resinas de troca iônica.

Como um material termoplástico, o polietileno não é dependente de um tratamento quimicamente induzido, e assim, a solidificação de uma mistura resíduo-ligante é assegurada.

### **Descrição do Processo de Macroencapsulamento**

O processo de macroencapsulamento do polietileno utiliza uma extrusora de uma rosca para derreter, transferir e bombear o polietileno fundido dentro de um recipiente de resíduo para confecção da matriz. A extrusora consiste de uma rosca do tipo auger fechada em um cano, no qual o polietileno, tipicamente na forma de contas, é alimentado gravimetricamente do local de armazenagem localizado acima do gargalo de alimentação. O polietileno é aquecido gradualmente e derretido conforme é transportado pela rosca através de temperaturas controladas independentemente. O aquecimento para derreter o polietileno é provido por aquecedores e por calor friccional, gerado por decréscimo gradual na profundidade do canal da rosca entre "fugas" no decorrer da rosca. As temperaturas necessárias ao processamento são dependentes do tipo e categoria de resina utilizada. As resinas recicladas também podem ser usadas nesse processo, permitindo um novo uso final com valor para indústrias e pós-consumidores de resíduos sólidos plásticos.

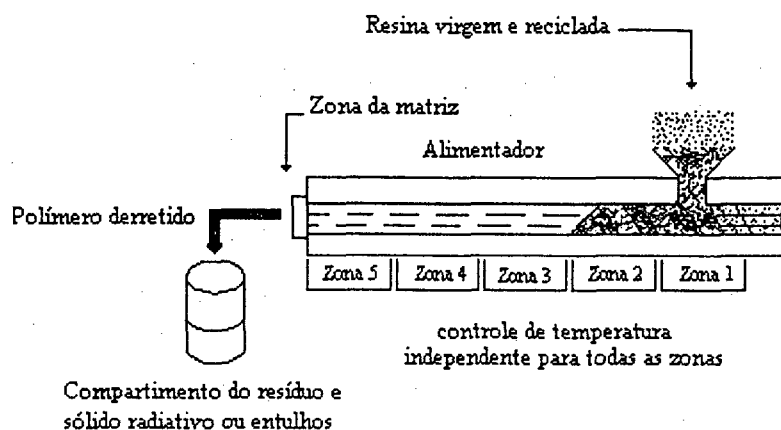


Figura 1 - Esquema do funcionamento de uma extrusora

Na França, pesquisadores como MASSARDIER e colaboradores (1997), têm desenvolvido pesquisas em solidificação/estabilização e os resíduos estudados foram provenientes do controle de poluição atmosférica do incinerador de Resíduos Sólidos Municipal (APC MSWI) - (cinzas) e sua importante fração solúvel torna-o perigoso ao meio ambiente. Tais resíduos foram submetidos a solidificação em polietileno de baixa densidade (PEDB), poliestireno (PS), cloreto de polivinil (PVC) ou combinações poliméricas através de uma extrusora de rosca dupla co-rotatória. As propriedades de retenção dos diferentes polímeros foram comparadas às do concreto e a de barreira dupla, polímero-concreto. A escolha do sistema utilizado nessa pesquisa foi feita para obtenção de vantagens de uma solidificação utilizando argamassa feitas de cimento e uma matriz de polímero.

O procedimento para obtenção das matrizes seguiu o seguinte roteiro: as cinzas foram primeiramente misturadas a uma ou mais matrizes termoplásticas utilizando uma extrusora de dupla-rosca, peletizados e incluídos em uma argamassa de cimento, obtendo-se um efeito de barreira dupla. O objetivo do estudo foi checar a eficiência do mesmo, principalmente analisando-se o comportamento de lixiviação do resíduo especificado (APC MSWI), solidificado utilizando uma barreira única ou dupla.

O concreto era feito em um misturador de cimento caseiro em laboratório. Para a solidificação do APC MSWI livre. Para a massa solidificada em cimento obtiveram-se proporções de resíduo/cimento/areia, com uma proporção de água. Para a massa solidificada em *pellets* obtiveram-se proporções de resíduo/ *pellets* /cimento/areia com uma proporção de água /cimento.

Primeiramente, o cimento e o *pellets* foram misturados, para então adicionar-se a água. O produto final da mistura foi moldado em uma garrafa de 1 L, e colocadas em uma mesa vibratória, curada em temperatura ambiente, o molde de concreto depois de retirado as espécimes eram cortadas em (4x4x8 cm).

Para composição do polímero-cinza, utilizou-se uma extrusora de dupla-rosca co-rotatória (Clextral BC 21). Na mistura do co-polímero, quando utilizado na composição, os *pellets* constitutivos eram primeiramente misturados secos e depois induzidos por alimentadores no barril. Após o derretimento dos constituintes poliméricos a cinza era introduzida no barril e o resfriamento do extrudado era feito em um banho de água e seco por um fluxo de ar quente e *pelletizado*.

Os resultados deste estudo mostraram que a solidificação de APC MSWI, em concreto aumentou a retenção dos metais analisados e a retenção apresentou-se diferente para cada um. Segundo os autores, este fator ocorreu provavelmente em função do comportamento de muitos poluentes ser governado por sua especificidade química. Discutiu-se alguns resultados para ilustrar tal fenômeno, mostrando alguns resultados na retenção do Cd, Pb e Zn. Na retenção do zinco, as concentrações que corresponderam ao *pellet* estiveram na faixa de 2,6 - 6,4 mg/kg de APC MSWI, as quantidades lixiviadas dos blocos foram aproximadamente iguais 7mg/kg de APC MSWI. Segundo MASSARDIER e colaboradores (1997), isso ocorreu provavelmente, devido ao fenômeno de saturação na fase aquosa onde o pH ~12 é ligeiramente maior na presença do concreto do que no *pellet* pH ~11. Por esta razão, os resultados sobre a retenção de zinco não puderam ser usados para comparar a retenção no concreto e polímero, servindo somente para comparar o comportamento de barreira em matrizes idênticas.

Para chumbo e zinco, os resultados das concentrações encontradas estavam bem abaixo dos valores de saturação, ao passo que as concentrações do cádmio podem ter sido limitadas pelo fenômeno de saturação. De acordo com o estudo feito por MASSARDIER e colaboradores (1997), em todos os lixiviados a concentração de cádmio dos dois conjuntos de experimentos obtidos ficou na faixa de pH 7-12, as chapas com solubilidade de cádmio no pH 12 foi bem menor que no pH 7 e, sob essas condições, as quantidades lixiviadas de pellets e blocos, foram maiores para o APC MSWI de material solidificado. Os resultados de cádmio não foram representativos para retenção de APC MSWI nas diferentes matrizes.

O resultado do chumbo foi representativo apenas para matrizes sem chumbo APC MSWI sem PVC. Os materiais feitos de misturas de *pellets* contendo PVC liberaram uma concentração considerável de chumbo e *pellets* sem o PVC ou um único polímero liberou menor concentração do chumbo APC MSWI. Apesar disso, é digno de nota observar que as quantidades acumuladas de Zinco e Chumbo liberadas por kg de material solidificado; segundo MASSARDIER e colaboradores (1997), os resultados apresentaram limites bem abaixo dos superiores admitidos pelos decretos franceses.

Portanto, o estudo possibilitou a comparação das propriedades de retenção das diferentes matrizes feitas de polímeros, cimento e polímero-concreto comparadas. Como as combinações com compatibilizadores mostraram uma melhor retenção, não foi necessário avistar os diferentes tipos de plásticos, que parece ser um aspecto muito importante para a viabilidade econômica do processo descrito (MASSARDIER e colaboradores 1997). As propriedades de retenção foram melhoradas quando os pellets de polímeros-APC MSWI foram solidificados em ligantes hidráulicos que leva um composto. Esses fenômenos podem ser explicados pela dupla barreira orgânica/inorgânica do material híbrido e também pela superfície específica menor dos blocos de concreto-*pellet* em comparação aqueles dos *pellets*. A elaboração de materiais híbridos com melhora nas propriedades de retenção é um passo adiante para o tratamento de resíduo (MASSARDIER e colaboradores, *op. cit.*).

No Brasil, em pesquisas desenvolvidas por SOUZA e Colaboradores (1999a,b, c), as matrizes poliméricas foram obtidas através da fusão de "*pellets*" reciclados, e foi utilizado solventes para ajudar na fusão do polietileno com auxílio da temperatura. A solubilização foi realizada utilizando um reator cilíndrico, encamisado, aberto em sua parte superior, dotado de um agitador helicoidal, para garantir a homogeneidade ao polímero fundido e ajudar na remoção do polietileno junto à parede. Os solventes utilizados foram a querosene comercial produzida e doada pela Shell, a isoparafina que constitui de uma mistura os hidrocarbonetos  $C_{10}H_{22}$ ,  $C_{11}H_{24}$ ,  $C_{12}H_{26}$  e  $C_{13}H_{28}$ . A isoparafina é conhecido comercialmente como Tutsol 300. O resíduo utilizado foi o catalisador desativado de pentóxido de vanádio suportado em sulfito de sódio, que continha, aproximadamente 38% de sua massa em vanádio.

Outros dois trabalhos foram realizados pelos mesmos autores, utilizando o polietileno virgem. O resíduo utilizado foi resina de troca iônica, que foi carregada com uma solução da água de purificação da Usina Nuclear de Angra I, contendo Césio inativo como elemento traçador, e a obtenção das matrizes foi a mesma adotada para

o polietileno reciclado. Um reator encamisado foi utilizado, e o Xileno foi empregado como meio solubilizante do polímero para a fusão dos grânulos.

Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios para os solventes utilizados acima, mas a técnica utilizada por SOUZA e Colaboradores (1999 a,b,c), apresenta um inconveniente, pois esses solventes são produtos potencialmente perigosos, o que inviabiliza a disposição dessas matrizes em aterros. Considerando em escala real, por um lado solucionaria o problema dos resíduos perigosos, mas poderia estar provocando um outro ainda maior, o de contaminação do solo e das águas subterrâneas com uso desses solventes. Mediante os resultados obtidos, a técnica mostrou sua eficiência na retenção desses resíduos utilizando o polietileno como imobilizador, entretanto é necessário uma outra alternativa para substituir tais solventes.

Conclusões destas pesquisas indicam que o polietileno tem um potencial para ser usado como matriz para imobilização de rejeito, sendo possível preparar e caracterizar matrizes de polietileno virgens incorporadas aos resíduos, bem como a avaliação térmica de suas propriedades no processo de imobilização. As análises térmicas mostraram que a presença de resíduos na confecção das matrizes provocaram alterações significativas nas propriedades do polietileno, em relação ao *pellets* de polietileno virgem, o que foi possível com a utilização do xileno, como solvente a 100°C.

Já a técnica desenvolvida no Brookhaven National Laboratory, EUA e por MASSARDIER e colaboradores (*op. cit.*) mostram suas vantagens, porém apresentam, o inconveniente, a utilização de equipamentos de alto custo, limitando assim o desenvolvimento desta técnica.

De acordo com ROCCA (1993), considerando-se que todos os resíduos a serem dispostos não possuem nenhum valor comercial, todos os custos envolvidos nos processos de estabilização/solidificação representam despesas adicionais que devem ser repassadas ao custo do produto final ou de serviços prestados. Portanto uma completa análise econômica deve considerar os custos de transporte, equipamentos e

materiais necessários para a estabilização/solidificação, mão-de-obra especializada, taxa e royalties para o uso de processos patenteados, custos de transporte e disposição final dos resíduos tratados etc.

Tal análise deve ser feita caso a caso, entretanto para se ter uma noção grosseira da viabilidade dos diferentes processos de tratamento, no presente e futuro, é possível restringir as considerações econômicas para os custos presentes e projetados dos materiais, equipamentos e energia.

Para a maioria dos sistemas, o custo de materiais tem-se mostrado o mais significativo de todos.

Em uns dos trabalhos apresentados por SOUZA e Colaboradores (1999c), foi utilizado o polietileno reciclado o que comprova a viabilidade na utilização de materiais reciclados, empregando a tecnologia adotada no presente trabalho, e pode ser visto mais adiante que o polietileno é um dos tipos de plásticos encontrados em volumes significativos nos lixões como mostrado no CEMPRE.

O CEMPRE - Compromisso Empresarial para a Reciclagem, elaborou uma pesquisa, em 1999, baseada nas cidades brasileiras com coletas seletivas, para avaliar os materiais presentes na composição do lixo. O estudo apontou que o plástico representa 15% em massa do lixo seco coletado seletivamente, sendo que os polietilenos (alta e baixa densidade) e o PET, largamente usados em embalagens, são os de maior proporção.

### ***2.5.3 Compatibilidade de resíduos com o polietileno***

A tabela 2, a seguir, indica os principais problemas de incompatibilidade que podem ser encontrados entre resíduos e as diversas técnicas de Solidificação/Estabilização existentes. Dentre as dificuldades encontradas, a maioria são similares às constatadas em qualquer operação de manuseio de resíduos perigosos. Alguns reagentes solidificantes podem nunca endurecer se os resíduos contiverem materiais inibidores. As

reações poliméricas de silicato podem ser retardadas por compostos orgânicos ou concentrações elevadas de certos metais.

**Tabela 2 - Compatibilidade de resíduos com matrizes termoplásticas.**

<b>Componente do resíduo</b>	<b>Compatibilidade</b>
<b>ORGÂNICO</b>	
1- Solventes orgânicos e óleo	Orgânicos podem evaporar por aquecimento
2 - Sólidos orgânicos (plásticos, resinas, alcatrão)	Possibilidade de uso como agentes ligantes
<b>INORGÂNICOS</b>	
1- Resíduos Ácidos	Podem ser neutralizados antes da incorporação
2- Oxidantes	Podem causar ruptura da matriz e fogo
3-Sulfatos	Podem desidratar e reidratar causando fissuramento
4 - Haletos	Podem desidratar
5 - Metais pesados	Compatível
6 - Materiais Radioativos	Compatível

**Fontes:** ROCCA (1993), WILES in FREEMAN (1988), BARTH e colaboradores (1990).

Como em qualquer operação de manuseio de resíduos perigosos, devem ser tomados cuidados durante os processos de solidificação/estabilização evitando a mistura de materiais que possam reagir entre si de forma danosa. O mesmo se aplica a reagentes ou materiais utilizados no tratamento. A mistura indevida de resíduos pode provocar a geração de calor, a liberação de materiais tóxicos ou gases inflamáveis e fogo ou explosão, ROCCA (1993).



## 2.6 Solidificação de metais pesados com polietileno

No Brasil, há poucas publicações relatando a solidificação de metais pesados em matrizes de polietileno, mas alguns pesquisadores como SOUZA e colaboradores (1999c), têm estudado sobre a referida tecnologia. Os resultados desses estudos mostram que é possível imobilizar resíduos como o pentóxido de Vanádio, comprovando a viabilidade da utilização do polietileno reciclado na obtenção das matrizes para imobilização desse tipo de rejeito, e também que o material utilizado é compatível ao resíduo solidificado. Na França pesquisadores como MASSARDIER e colaboradores (1997), estudaram a possibilidade de solidificação de resíduos provenientes do controle de poluição atmosférica de incinerador de resíduos sólidos municipal (APC MSWI) que continham metais pesados em cinzas como o cádmio, chumbo e zinco, foram submetidos a solidificação em polietileno de baixa densidade (PEBD), poliestireno (PS), cloreto de polivinil (PVC), ou combinações poliméricas, utilizando polímeros puros, polímeros misturados e polímeros+concreto. Essas pesquisas vêm mostrando que matrizes orgânicas também têm sido empregadas para a solidificação de resíduos perigosos e comprovado a sua compatibilidade com os metais pesados, especificamente com o polietileno de baixa densidade. Neste campo, segundo MASSARDIER e colaboradores (1997), as resinas termoplásticas e termofixas são eficientes para a retenção de produtos tóxicos, resíduos nucleares e cinzas. Portanto, o alto custo de equipamentos especiais para uma solidificação empregando matrizes orgânicas e a inflamabilidade dos materiais usados limitam o desenvolvimento desta técnica.

### METAIS PESADOS

O estudo dos metais pesados em ecologia está normalmente restrito a alguns poucos elementos, tendo em vista seus efeitos tóxicos sobre a biota. Basicamente, o termo se aplica aos seguintes elementos, mercúrio, chumbo, níquel, zinco, cádmio, lítio etc.

Os metais pesados são perigosos para o meio ambiente e à saúde humana, pois resíduos como pilhas, baterias e lâmpadas fluorescente que os contêm, quando depositados no lixo comum ou em aterro domésticos, irá se decompor, podendo infiltrar-se no solo e atingir lençóis freáticos, entrando assim no ecossistema aquático, nos rios e

nos mares, sendo incorporados na cadeia alimentar, aumentando a sua concentração nos seres vivos através do efeito da bioacumulação (QUERCUS, 1999).

## CÁDMIO

O cádmio é uma substância de alto potencial tóxico, não apresentando nenhuma propriedade que o identifique como benefício ou essencial aos seres vivos.

A presença de cádmio em resíduos industriais confere aos mesmos, características extremamente nocivas ao meio ambiente. A deposição indiscriminada sobre o solo de resíduos contendo cádmio poderá resultar na formação de compostos solúveis, que por infiltração, poderão atingir e degradar a qualidade de aquíferos. Por outro lado, seu lançamento indevido indiretamente em corpos d'água e conseqüente contaminação de mananciais poderá acarretar um acúmulo de Cd nos alimentos irrigados com tais águas e na elevação dos teores de Cd ingeridos pelos seres vivos.

## CHUMBO

O chumbo ocorre como contaminante ambiental em conseqüência de seu largo emprego industrial, destacando-se, entre outras as indústrias extrativas, petrolífera, de acumuladores, de tintas e corantes, cerâmicas, gráfica e bélica (LARINI (1987). Acredita-se que sua concentração venha aumentando significativamente como resultado da atividade humana.

Estudos realizados em Washington indicaram que a maior parte do chumbo disposto no solo reverte-se na forma não trocável e permanece nos primeiros 15 cm de profundidade, sendo que um pequeno percentual pode vir a lixiviar de forma lenta e a uma profundidade não significativa. O chumbo é fixado no solo, porém não é mobilizado prontamente, determinados solos podem reter concentrações de centenas de mg/l contra concentrações de poucas unidades de mg/l lixiviados.

## ZINCO

O zinco é um metal essencial ao organismo de homens, animais e plantas, por participar em pelo menos 70 enzimas no organismo humano. Embora dietas de até 500 ppm não tenham causado efeito deletério a animais, altas concentrações desse metal conduzem à contaminação de algumas culturas. Essa contaminação pode apresentar efeitos tóxicos em concentrações variadas, dependendo da cultura atingida, (PEGANINI citado por MOURA 2000).

Os efeitos tóxicos são reduzidos em solos com pH maior que 6,0, bem como em solos com fina textura e com teor elevado de matéria orgânica. Os sintomas do efeito prejudicial podem ser observados no amarelecimento das folhas, bem como o crescimento atrofiado. O excesso de zinco no solo, pode vir a debilitar a cultura por deficiência de ferro.

Maiores detalhes sobre a generalidades dos metais estudados estão apresentados no apêndices C.

## 2.7 Avaliação do desempenho da Solidificação

Para avaliação do desempenho do grau de Solidificação, buscou-se neste contexto, mostrar que o teste de lixiviação permite avaliar o potencial do material liberado por certas espécies químicas como por exemplo, cromo, cobre, cádmio, chumbo, fenóis entre outros. Também buscou-se avaliar se o material, após tratamento, poderá ser disposto em um ambiente quimicamente agressivo, sem contudo perder as características que possam reclassificá-lo como um resíduo inerte.

Conforme CHAMIE (1994), o teste de lixiviação é o mais utilizado na determinação da estabilidade química e do potencial poluidor de uma matriz contendo resíduos. A lixiviabilidade é determinada expondo-se o resíduo, tratado ou não, a uma solução com características conhecidas e determinando-se o grau de dissolução dos contaminantes.

A lixiviabilidade é normalmente avaliada em função da concentração dos contaminantes encontrados no lixiviado. A concentração do contaminante, padrão primário de avaliação de qualidade da água, é frequentemente utilizada como padrão para o teste de lixiviação. Na avaliação da lixiviabilidade do material, faz-se uma comparação entre a concentração do contaminante no lixiviado e no resíduo bruto. Pois tais valores indicam a porção de resíduos liberados para o meio. Se o tempo de duração do ensaio é conhecido, então é possível determinar-se a taxa de lixiviação do resíduo. O ensaio de lixiviação sofre interferências da temperatura, do tipo de lixiviante, da relação resíduo/lixiviante, do número de extrações, da superfície específica do resíduo e do grau de agitação utilizado no ensaio.

Lixiviabilidade é a capacidade de transferência dos contaminantes do resíduo para a solução lixiviante. O lixiviante é a solução utilizada no ensaio de lixiviação e o lixiviado é a solução contaminada pelo contato com o resíduo.

De acordo com NEDER (1999), a principal preocupação em relação à disposição de resíduos no solo refere-se ao processo de migração de contaminantes de massa estabilizada para o meio circundante. Quando o meio lixiviante passa através e em volta dessa massa os contaminantes da amostra são dissolvidos no lixiviante, lavados da superfície do material estabilizado, ou difundem-se de dentro da massa estabilizada para o lixiviante. Assim, a lixiviabilidade depende das propriedades físicas e químicas, tanto do material estabilizado como do lixiviante.

Para avaliar se um processo em particular serve para o tratamento de determinados resíduos perigosos, uma série de ensaios físicos e químicos devem ser realizados. Como discutido anteriormente, o teste de lixiviação serve para avaliar a estabilidade química dos resíduos tratados quando em contato com soluções aquosas que podem ser encontradas em um aterro, permitindo, assim, verificar o grau de imobilização dos contaminantes. Vale ressaltar que existem outras técnicas de avaliação de um resíduo solidificado. Como as propriedades físicas dos resíduos são modificadas pelo processo de solidificação/estabilização, o produto final deve ser submetido a ensaios que avaliem também as propriedades físicas, afim de que se possa prever a sua durabilidade sob as condições de campo. Neste trabalho as propriedades físicas foram avaliadas pelos testes recomendados de acordo com a descrição do protocolo (anexo). Os testes aplicados foram inicialmente os de pré-seleção dos corpos de prova, verificação da integridade e perenidade da estrutura física, capacidade de absorção em água, umidificação - secagem e teste de resistência mecânica.

## **2.8 Considerações finais**

A presente revisão bibliográfica refere-se ao tratamento de resíduos perigosos. O processo de solidificação tem uma grande aplicabilidade em países como Estados Unidos, Alemanha, França, Reino Unido e Japão há mais de 30 anos. No Brasil algumas indústrias vêm se preparando para aplicação da referida técnica, em função de suas vantagens nas questões ambientais.

Especificamente no Brasil, em relação a solidificação de metais pesados, com a utilização do polietileno como imobilizador de tais resíduos, há poucas publicações.

Neste sentido, o presente trabalho busca contribuir com algumas informações relativas ao processo de solidificação e o que vem sendo feito sobre tratamento em relação aos metais pesados.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Introdução

Neste experimento utilizou-se o procedimento descrito no - "Protocolo de Experiência de Lixiviação de um Resíduo Sólido Inicialmente Maciço ou Gerado por um Procedimento de Solidificação", França, Abril, 1992.

A opção pela utilização do referido protocolo é principalmente pelo fato do mesmo apresentar um método de teste específico para resíduos sólidos oriundos de tratamento de solidificação, o que justifica a não utilização da ABNT 10005 de Lixiviação, que prevê apenas avaliação da resistência à compressão, e descreve um procedimento que objetiva simular choques que podem ser passíveis de ocorrer no manuseio e transporte dos resíduos solidificados quando forem dispostos em um aterro.

Esta pesquisa teve por objetivo verificar o grau de solidificação e a retenção de metais em matriz de polietileno.

Os metais de referência foram o Cádmio, Chumbo II e o Zinco sob a forma de óxidos. A avaliação da solidificação consistiu em verificar primeiramente a integridade e perenidade da estrutura física dos corpos de prova. Em seguida, a retenção dos metais, feita por intermédio de teste de lixiviação.

#### 3.2 Confecção dos corpos de prova

##### 3.2.1 Materiais e equipamentos

**Matriz polimérica - Polietileno de Baixa Densidade:** Para obtenção das matrizes foi utilizado polietileno virgem de baixa densidade em grânulos (diâmetro ~ 4 mm), doado pela empresa Coplasul Indústria Comércio e Representações de Plásticos Sulina LTDA, com as características apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do polietileno empregado

Parâmetros	Especificações
Densidade g/cm <sup>3</sup>	0,091± 0,002
Índice de fluidez g/10min	0,25 ± 0,04
Tensão de ruptura Mpa	15

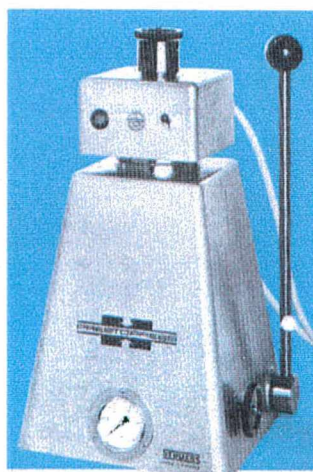
**Elementos metálicos:** Para efeito de avaliação da eficiência de retenção metálica da matriz de polietileno, utilizou-se o chumbo, o cádmio e o zinco, sob a forma de óxidos, como referência. Estes óxidos, PA com 99% de pureza na forma de pó, foram utilizados em concentrações iguais a 10%, 30% e 50% em relação à massa de polietileno,(tabela 4).

A opção por se trabalhar com óxidos de Cd, Pb e Zn deve-se a abundância destes compostos em produtos residuários (pilhas e baterias, por exemplo) e à sua facilidade de manuseio e de aquisição. Além do mais, os pontos de fusão dos óxidos escolhidos estão acima a do polietileno de baixa densidade.

**Tabela 4 - Especificação dos óxidos utilizados**

Óxidos	Especificação
ZnO	Fabricado pela Synth, P.M = 81,37, P.A
PbO	Fabricado pela Vetec - PM = 223,19, monóxido, P.A
CdO	Fabricado pela Nuclear P.M = 128,41, P.A

**Embutidora:** A embutidora é um equipamento normalmente utilizado na preparação de corpos de prova em que se necessite dar um suporte a algum corpo metálico ou não, para posterior análise (em geral através de microscopia). No presente trabalho, ela foi empregada para garantir a integração dos óxidos metálicos a matriz de polietileno através de temperatura e pressão. O equipamento (Figura 2) foi fabricado pela STRUERSS Scientific Instruments (Dinamarca), Denominada de PRESTOPRESS. A pressão é fornecida ao sistema através de um macaco hidráulico, podendo atingir o valor máximo de 6 Toneladas (800 kg/cm<sup>2</sup>).

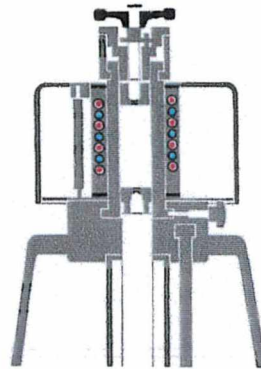


**Figura 2 - Embutidora PRESTOPRESS**



A embutidora apresenta um cabeçote cilíndrico vertical fechado para moldagem com 25 mm de diâmetro (local onde deposita o material a ser confeccionado).

O sistema (aquecimento e pressão) do equipamento é controlado automaticamente por um termostato (controla a temperatura) de maneira que o material embutido nunca é superaquecido, atingindo a temperatura máxima de 110°C. O resfriamento é feito pela passagem de água no cabeçote através da conexão de uma mangueira até um ponto de água (torneira), como mostra a **Figura 3**.



**Figura 3- Cilindro de moldagem com cabeçote enclausurado e elemento de aquecimento/resfriamento.**

### **3.2.2 Procedimento**

Os corpos de prova foram confeccionados no Laboratório de Metalografia da ETFSC, através do convênio da Fundação da Escola Técnica Federal de Santa Catarina - FETFSC e FAPEU - Fundação de Apoio à Pesquisa Universitária, da UFSC.

Para obtenção das matrizes utilizou-se a Embutidora STRUERSS, descrita anteriormente. Preliminarmente à utilização desse equipamento, o PEBD granular teve a sua granulometria reduzida por um processo de moagem manual, no qual produziu uma granulometria final de (~ 0,1 mm). Com a granulometria da resina não foi possível a obtenção de uma mistura homogênea como os óxidos metálicos, pois havia uma tendência de deposição dos óxidos metálicos no fundo do cabeçote de moldagem, por ser mais fino e mais denso que a resina. Após a obtenção de um material mais fino, os elementos metálicos foram misturados à resina nas seguintes proporções 10, 30, e 50 %



em massa. Essa porcentagem foi distribuída entre os óxidos de Cd, Pb II e Zn (tabelas 5 e 6).

Em função da capacidade da embutidora utilizada, através de testes, verificou-se que cada corpo de prova deveria ter uma massa em torno de 15 gramas independentemente da porcentagem dos óxidos.

Por estarem sendo utilizados óxidos metálicos e não os elementos puros, calculou-se a quantidade desses óxidos em função da massa atômica dos elementos pré-estabelecidos, fazendo assim a distribuição para as diferentes porcentagens (%).

Os resultados foram multiplicados conforme o número de corpos de provas que seriam confeccionados. A quantidade de polietileno e dos óxidos foi pesada em uma balança de precisão e misturadas manualmente em um recipiente de vidro.

**Tabela 5 – Composição dos corpos de prova.**

Corpos de prova	Metal %	Cd (g)	CdO (g)	Pb (g)	PbO (g)	Zn (g)	ZnO (g)
15 g	10%	0,5	0,57	0,5	0,54	0,5	0,62
15 g	30%	1,5	1,71	1,5	1,62	1,5	1,87
15 g	50%	2,5	2,86	2,5	2,69	2,5	3,11

**Tabela 6 – composição final dos corpos de prova**

Metal %	Óxidos (g)	Óxidos 99% de pureza (g)	PE (g)	Corpos de prova
10%	1,73	1,75	13,25	15 g
30%	5,2	5,25	9,75	15 g
50%	8,66	8,75	6,25	15 g

Após a homogeneização de aproximadamente 270 gramas da mistura, pesadas com auxílio de uma balança de precisão (LS200 OHAUS, carga máxima de 200g), com as proporções de resíduos indicados, retirou-se 15 g que foram levados ao cabeçote da embutidora, para confecção de matriz (Figuras 4 e 5). A mistura permaneceu no equipamento por 15 minutos, tempo necessário à fusão do polietileno, sendo os dois últimos minutos empregados para a pressão cair a zero e, conseqüentemente, ocorrer o

resfriamento através da circulação de água pelo cabeçote da embutidora. A temperatura de fundição do PEBD, está entre 105°C e 115°C, e foi medida por um Termômetro Digital (SKF Digital Thermometer TMDT 900) Resolução - 1° C, Faixa de medição : 50° C - 900° C. A temperatura medida após a retirada dos CPs do equipamento foi de 110 °C. A temperatura de fusão dos óxidos foi de : CdO:> 105°C e 115°C, PbO: 888 e ZnO : 1975.

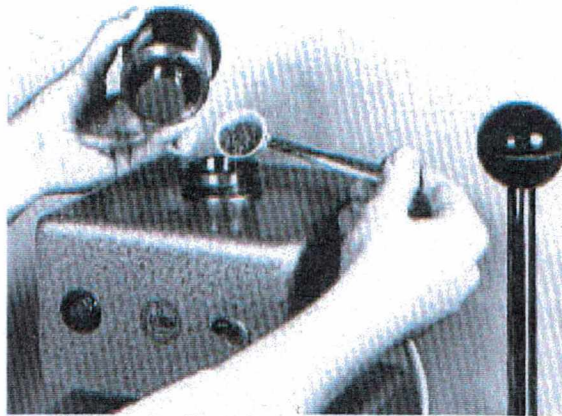


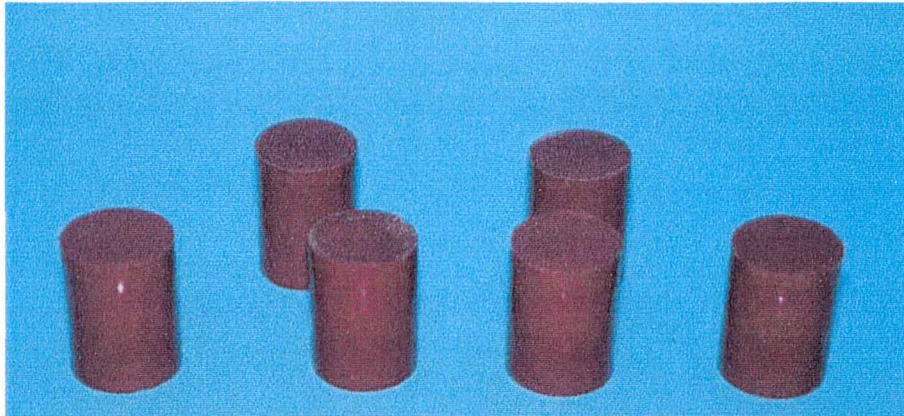
Figura 4 - Carregamento de Cabeçote



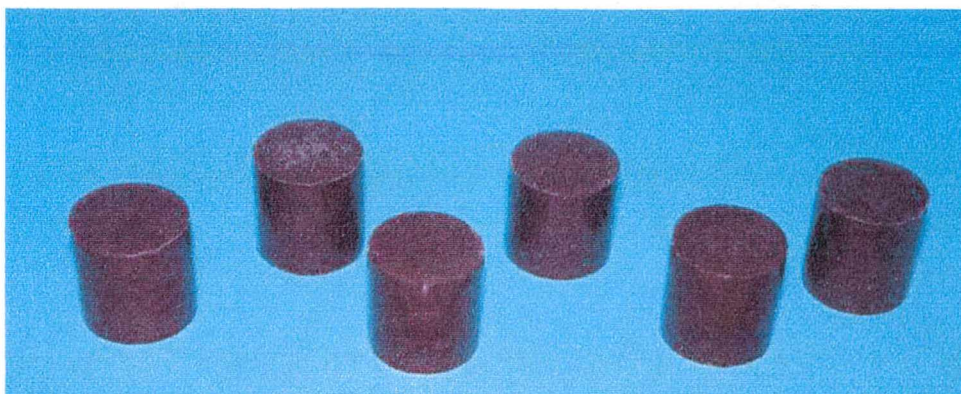
Figura 5 - Aspecto visual do material antes da confecção dos corpos de prova



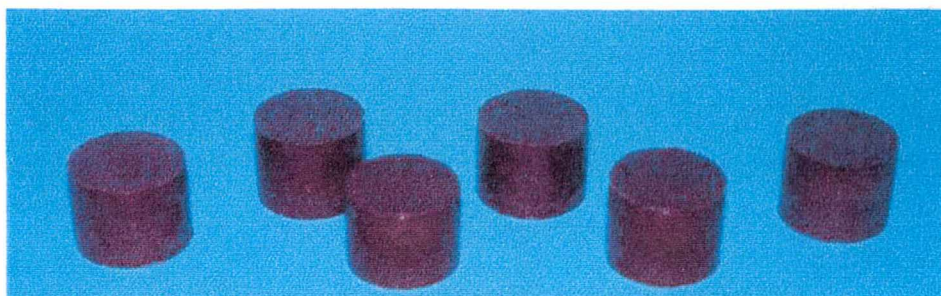
Para cada uma das concentrações dos óxidos adotadas, foram confeccionados 18 corpos de prova, além de uma amostra de referência ("branco" constituído apenas de PEBD). Portanto, foram produzidos um total de 54 corpos de prova para as três concentrações metálicas (Figuras 6, 7 e 8).



**Figura 6 - Corpos de prova contendo 10% de elementos metálicos**



**Figura 7 - Corpos de prova contendo 30% elementos metálicos**



**Figura 8 - Corpos de prova contendo 50% de elementos metálicos**

### 3.3 Ensaio preliminares

Os ensaios preliminares tiveram por função avaliar o grau de solidificação dos corpos de prova, ou seja, verificar a integridade e perenidade da estrutura física dos corpos de prova obtidos por solidificação.

#### 3.3.1 Procedimento

O procedimento para a avaliação preliminar foi baseado no protocolo Francês, **Protocolo de experiência de lixiviação de um resíduo sólido inicialmente maciço ou gerado por um procedimento de solidificação** abril 1992, (anexo), com as seguintes adaptações à matriz de polietileno :

- Para garantir a completa imersão dos corpos de prova na solução de água desmineralizada, ao invés de utilizar uma grade horizontal como proposto inicialmente na metodologia, amarraram-se os corpos de prova em um bastão de vidro de forma que os mesmos permanecessem completamente imersos na solução;
- Como o laboratório não dispunha da peneira especificada na metodologia, utilizou-se uma peneira comum doméstica para que os corpos de prova fossem depositados e lavados, o que compromete os resultados que foram avaliados pelo diâmetro > ou < que 10 mm;
- A temperatura de secagem na estufa foi diminuída de  $103^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  para  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , uma vez que, ao utilizar a temperatura proposta inicialmente, ocorreu uma deformação nos corpos de prova testados. Essa deformação foi devida ao fato de que a temperatura proposta na metodologia estava bem próxima à de plastificação do polímero utilizado ( $105$  a  $115^{\circ}\text{C}$ ).
- Após abaixar a temperatura de secagem foi necessário realizar um teste para verificar se o tempo máximo de 24 h era suficiente para secar o corpo de prova. Para tanto, observou-se o comportamento do corpo de prova em relação a sua massa, aumentando-se o tempo de secagem em 48 e 96 h. Com isso, verificou-se que não houve alteração na massa do corpo de prova em relação as 24 horas de secagem inicialmente propostas. Portanto, a temperatura de secagem utilizada em todos os testes foi de  $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$  e o tempo de secagem foi de 24h.



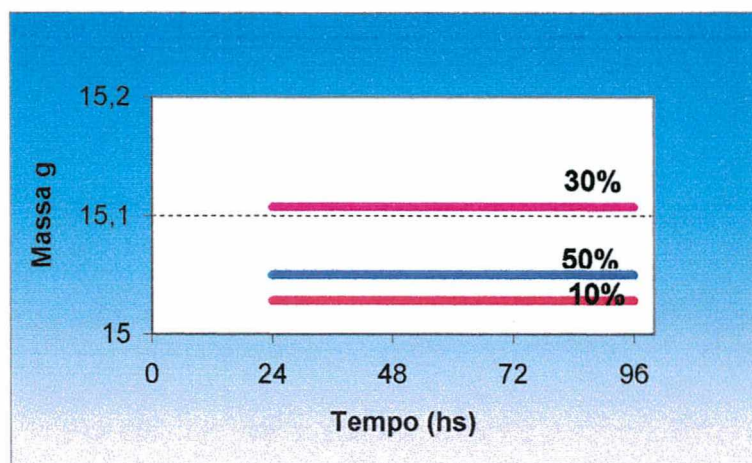


Figura 9 – Gráfico variação da Massa x Tempo de Secagem

### 3.3.2 Teste preliminar de pré-seleção dos corpos de prova

A realização deste teste teve como objetivo realizar uma primeira etapa de seleção das matrizes levando-o a distinguir aqueles que podem ser encaminhados aos testes de verificação da integridade e perenidade da estrutura física e as que não podem ser consideradas solidificadas.

O princípio deste teste é verificar a consistência física do material estudado, por colocá-lo em contato com a água, em condições não penalizantes mecanicamente, ou seja, somente em imersão, e quantificar a degradação do estado físico (modificação de granulometria) do material e de seu grau de solubilização nas condições de experiência.

#### Descrição do Processo

Com cuidado de representatividade, foram fixados em três os números de corpos de prova a serem trabalhados. Os resultados foram expressos com a média dos 3 valores obtidos.

Inicialmente os corpos de prova foram pesados, constituindo a massa  $m_o$ . Em seguida, foram levados em uma estufa a  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , para secagem, durante 24, 48 e 96 horas, até obter uma massa constante, ou, massa do resíduo seco  $m_{os}$ .

Após a secagem e pesagem, os corpos de prova foram imersos na solução (água desmineralizada), de modo a garantir que suas faces estivessem em contato com a água. Como o resíduo é flutuante, a imersão foi forçada, mantendo-se as matrizes fixas, amarrando-as em um suporte de vidro, de modo que ficassem em total contato com a água.

Após 16 horas de imersão, os corpos de prova foram retirados da solução e depositados sobre uma grade para a obtenção da secagem dos mesmos.

Em seguida, eles ficaram expostos na superfície de uma peneira onde foram lavados delicadamente evitando assim uma desagregação suplementar. O tempo de exposição dos corpos de prova foi somente o período de lavagem. De um lado o corpo de prova foi lavado com sua própria lixívia, e por outro com um mesmo volume de água desmineralizada suplementar. A fração obtida sobre a peneira é o  $m_{10}$  (o CP produto final) depois foram levadas à estufa a temperatura de  $70\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ , até obter uma massa constante durante os tempos de 24, 48 e 96 horas. Os corpos de prova foram pesados, antes e após as 24, 48 e 96 horas, obtendo-se então o valor de massa seca  $m_{10s}$ .

#### **Materiais e Equipamentos Empregados**

- Frasco aberto ao ar livre;
- Grade de ferro - (15 x 10cm - 2x2cm) - suporte para exposição dos corpos de prova ao ar livre.
- Estufa (BIOMATIC - Temperatura: 110°C - Aparelho científico LTDA)

#### **Condições Gerais de Contato**

- Natureza da solução de imersão: água desmineralizada
- Relação massa líquida/matéria sólida:10
- Duração do contato: 16 horas
- Temperatura de contato:  $20\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$

### **Expressão dos resultados**

Expressão do resultado dos resíduos secos a  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ :

$m_o$  : massa do corpo de prova inicial (g)

$m_{os}$ : massa do corpo de prova após a secagem(g)

Resíduos secos a  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  (% em relação às matérias brutas)

$$R_{s(\%)} = (m_{os} / m_o) \times 100$$

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

$m_o$  : massa do corpo de prova inicial

$m_{os}$ : massa do corpo de prova após a secagem

$R_s$  = Resíduos a  $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

$$F_{10(\%)} = 10.000. m_{10s} / R_s m_o$$

### **3.3.3 Verificação da Integridade e da Perenidade da Estrutura Física**

Este teste tem por objetivo verificar se o estado físico sólido maciço determinado no teste de pré-seleção é suficientemente estável para evitar uma desagregação posterior significativa do corpo de prova nas condições ambientais naturais e, por conseguinte, um aumento da lixiviação dos poluentes ao contato com as águas.

Ele tem por princípio a determinação de algumas grandezas elementares caracterizando a natureza ou comportamento da matriz à realização da capacidade de absorção em água, à realização de ciclo sucessíveis de umidificação e secagem e à resistência mecânica, antes e após a realização dos ciclos sucessivos de umidificação e secagem, permitindo verificar sua influência sobre o comportamento do material a longo prazo.

### **3.3.4 Teste de Capacidade de Absorção em Água**

#### **Descrição do processo**

A capacidade de absorção em água caracteriza a porosidade aparente do corpo de prova.

Foram utilizados para este teste, os corpos de prova que foram secos em estufa no teste preliminar. Em seguida, foram imersos na solução de água desmineralizada durante 16 horas em temperatura ambiente ( $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ). Ao término das 16 horas, os corpos de prova foram colocados sobre uma grade para a obtenção da secagem, permitindo o escoamento livre completo da água (16 horas). Finalmente obteve-se a massa do corpo de prova saturado em água,  $m_e$ .

#### **Materiais e equipamentos empregados**

- Frasco aberto ao ar livre;
- Grade de ferro (15 x 10cm - 2x2cm) - suporte para exposição dos corpos de prova ao ar livre;
- Estufa. (BIOMATIC - Temperatura:  $110^{\circ}\text{C}$  - Aparelho científico LTDA)

#### **Condições Gerais sobre o contato**

- Natureza da solução de imersão: água desmineralizada de resistividade menor a 0,2 M ohms.cm
- Relação massa líquido / matéria sólida: 10
- Duração do contato: 16 horas
- Temperatura de contato:  $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

#### **Expressão dos Resultados**

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

$m_e$  : massa do corpo de prova saturado em água após escoamento

$m_{os}$  : massa do corpo de prova após secagem

$$\text{C.A.A.}(\%) = [ (m_e - m_{os}) \times 100 / m_e ]$$



### 3.3.5 Teste de Umidificação - Secagem

#### Descrição do processo

Três corpos de prova foram pesados e depositados em um frasco. Este recebeu lentamente um volume de água desmineralizada que correspondente a 10 vezes a massa da do corpo de prova, cuidando-se para que as faces dos mesmos estivessem perfeitamente em contato com a água.

Ao término de 24 horas de imersão, retirou-se os corpos de prova que foram depositados sob uma grade para a secagem dos mesmos. Procedeu-se uma lavagem delicada com a sua própria lixívia, a fim de recuperar o conjunto de partículas < 10 mm.

A lixívia obtida foi filtrada em um filtro de porosidade de 0,45  $\mu$ .

O conjunto da fração insolúvel < 10 mm, liberado quando da operação, é quantificada após a secagem a  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  ( $m_i$ ). Este valor é considerado a quantidade da matéria seca em g, do resíduo inicial. A mesma determinação deve ser efetuada sobre a fração solubilizada ( $m_s$ ).

Após a filtração, os corpos de prova foram expostos ao ar livre a uma temperatura ambiente  $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas (fase para secagem).

Após o período de exposição, o material residual (granulometria > 10 mm) está disponível para realização de um novo ciclo. Um total de 6 ciclos foram realizados; em cada ciclo, deveria ser medida a massa das substâncias insolúveis < 10mm e das solúveis liberadas. A água foi renovada a cada ciclo.

O teste foi realizado com três corpos de prova diferentes.

Para a determinação do material solúvel: após as amostras serem filtradas, foram colocadas em cadinhos de porcelanas e pesadas. Os cadinhos foram colocados sob uma placa de aquecimento onde ocorria a evaporação da solução líquida. Após a evaporação, os cadinhos foram novamente pesados para a determinação do material solúvel, fazendo a diferença entre os pesos.

## **Materiais e equipamentos empregados**

- Frasco aberto ao ar livre;
- Grade de ferro - (15 x 10cm - 2x2cm) - suporte para exposição dos corpos de prova ao ar livre;
- Placa de aquecimento - Marca - Sovereign Modelo - CIMAREC 3
- Peneira Doméstica de plástico
- Porta Filtro -Micro System Filtration - MFS

## **Expressão dos Resultados**

$m_i$  : massa dos insolúveis < 10mm (após secagem a 103 °C ± 2°C) produzida quando de um ciclo.

$m_s$  : massa dos solúveis produzida quando de um ciclo ;

$m_o$  : massa do corpo de prova inicial (não seco)

$R_s$  : % do corpo de prova seco a 103 °C determinado sobre o corpo de prova inicial.

Será exposto para cada ciclo n:

- A massa  $(m_i)_n$  de matéria insolúvel de granulometria inferior a 10mm liberadas ao longo do ciclo;

- A massa  $(m_s)_n$  da matéria solúvel liberada ao longo do ciclo;

Para o conjunto dos 6 ciclos:

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

$$F_i(\%) = 10.000 \cdot \sum_{n=1} (m_i)_n / m_o R_s$$

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

$$F_s(\%) = 10.000 \cdot \sum_{n=1} (m_s)_n / m_o R_s$$

### **3.3.6 Teste de Resistência Mecânica**

#### **Descrição do processo**

Este teste é realizado para cada corpo de prova de material bruto inicial e para os submetidos aos ciclos de umidificação - secagem, sob a reserva que o estado desses permita a aplicação do teste.

Os corpos de prova foram colocados individualmente, diretamente sob o prato inferior da prensa, de modo a ficarem rigorosamente centrados em relação ao eixo de carregamento.

Os corpos de prova foram submetidos a cargas axiais de compressão com velocidade controlada.

As medidas de resistências à compressão ( $R_c$ ), foram feitas quando da ruptura dos corpos de prova e obtida a média dos 3 valores.

#### **Materiais e equipamentos empregados**

- Prensa Hidráulica - Marca: SHIMADZU CORPORATION, Modelo: UH - 20000 KNA, Capacidade: 2000 – 1000 – 400 – 200 – 100 - 40 kN
- Condições - 1 - Voltagem -  $\pm 10\%$ 
  - 2 - Warm - Up - 15 min
  - 3 - Temperatura : 5 - 40°C

#### **Expressão dos resultados**

As experiências foram conduzidas sobre três amostras distintas. Os resultados foram expressos em kN (quilonilton) por unidade de superfície ( $\text{cm}^2$ ). As interpretações dos resultados foram feitas a partir das medias  $R_c$  das três experiências.

### 3.4 Ensaio de Lixiviação

#### 3.4.1 Equipamento e materiais para o ensaio de lixiviação.

- Dispositivo de agitação: agitador de movimento alternativo linear de amplitude 3 cm  $\pm$  0,5cm, com uma frequência de agitação de 60 ciclos/min  $\pm$  2 ciclos/min (Reciprocating shakers - modelo NOS. 3506/3506-1) (Figura 10) ;

- Balança de precisão  $\pm$  0,01g

- Aparelho de filtração a vácuo, com filtro de 0,45  $\mu$ ;

- Corpos de prova;

- Água (ultrapura);

- Frascos de vidro hermeticamente fechado, com capacidade de 2L, diâmetros ( $d_{\text{superior}}$  - 8,7cm, e  $d_{\text{inferior}}$  -11,3 cm).



**Figura 10 - Equipamento de Lixiviação - Reciprocal shaker - modelo NOS. 3506/3506-1**

### **3.4.2 Procedimento**

O procedimento utilizado é descrito no "Protocolo de Experiência de Lixiviação de um Resíduo Sólido Inicialmente Maciço ou Gerado por um Procedimento de Solidificação".

Neste protocolo Francês, foram necessárias algumas adaptações, para adequá-lo à presente pesquisa, como descrito inicialmente no item 3.3.1.

Neste trabalho, o ensaio de lixiviação objetivou avaliar a capacidade da matriz de polietileno em imobilizar os metais pesados. As amostras do lixiviado foram coletadas e analisadas no laboratório da UNESC (Universidade do Extremo Sul Catarinense) de absorção atômica através do equipamento Espectrofotômetro AASA, Marca Zeiss, Germany como mostra a Figura 11. Limite de detecção do aparelho, para os metais estudados são: Cd (mg/l) = 0,01; Zn (mg/l) = 0,01; Pb (mg/l) = 0,05, pelo convênio com a UNESC / FAPEU (Fundação de apoio à pesquisa Universitária). O objetivo é detectar os metais pesados presentes na matriz.



**Figura 11 - Espectrofotômetro AASA, Marca Zeiss, Germany**

O procedimento de lixiviação adotado baseou-se no protocolo citado acima, compondo-se das seguintes etapas:

- A massa do corpo de prova utilizado para a experiência é pesada e anota-se o resultado.
- No sentido do comprimento do frasco, instala-se um suporte de vidro, onde os corpos de prova precisam ficar fixados com um material inerte, devido à densidade do polietileno ser menor que a da água; dessa forma foi necessário fazer-se uma montagem de forma que os mesmos ficassem mantidas em uma posição fixa. Um espaço compreendido entre 0,5 e 1 cm deve ser mantido entre os corpos de prova e a parede inferior do frasco.
- O frasco com 1 litro água desmineralizada é enchido lentamente.
- Condições de lixiviação (amplitude de 3,0 cm  $\pm$  0,5cm, com uma frequência de agitação de 64 ciclos/min  $\pm$  2 ciclos/min).
- Após 16 horas de agitação, separar o lixiviado do resíduo restante, seja por filtração em um filtro de diâmetro médio de poros de 0,45  $\mu$ , precedida eventualmente de uma filtração grosseira, seja por centrifugação de no mínimo 2000 g afim de obter um lixiviado límpido, seguido de uma filtração (0,45  $\mu$ ).
- A fase aquosa que constitui cada um dos lixiviados propriamente dito é conservada separadamente para toda operação posterior de caracterização, após tratamento prévio eventual, em função dos objetivos pesquisados.
- O teste de lixiviação será realizado a cada três amostras distintas com um cuidado de representatividade, (triplicatas).

### **Expressão dos resultados**

A utilização de 1 litro de água no processo de lixiviação permite que o resultado obtido na análise do lixiviado retrate a quantidade real de elemento liberada, visto que os equipamentos analíticos expressam os resultados em mg/L. Em outras palavras, caso fosse utilizado, por exemplo, 0,5 litros, a quantidade de elementos solubilizados provavelmente seria a mesma, entretanto esta quantidade estaria diluída em 0,5 litros, o que corresponderia ao dobro da concentração, quando expressa em mg/L.

A partir na análise do lixiviado, os resultados são expressos em *mg de elemento/kg de corpo de prova*, ou seja, *mg do parâmetro /kg de resíduo*.

A relação entre mg/L e mg/kg considera que se x mg de amostra libera y mg de elemento, então, 1 kg desta amostra liberará 1000.  $y (g)/x(g) = \text{mg/kg}$  de amostra ou resíduo.

Este valor consiste, portanto, na quantidade de elemento potencialmente liberável em cada quilograma de resíduo (SOARES, 1994).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e estabelecidos alguns comentários dos experimentos executados.

Os resultados do teste preliminar de pré-seleção dos corpos de prova, que corresponde à etapa 1, são apresentados na tabela 7, já os resultados correspondentes à etapa 2 são apresentados na tabela 8.

Os resultados verificação da integridade e da perenidade da estrutura física, média são apresentados através dos seguintes testes: teste de capacidade de absorção em água, teste de umidificação - secagem e resistência mecânica.

Os resultados do teste de capacidade de absorção em água são apresentados na tabela 9.

Os resultados do teste de umidificação e secagem são apresentados nas tabelas 10 a 11 e 12 que correspondem aos 6 ciclos.

As tabelas 13 e 14 apresentam os resultados do teste de resistência mecânica antes e após o teste de umidificação e secagem.

Finalmente, os resultados da análise de emissão atômica para detecção dos metais estudados nas amostras do teste de lixiviação encontram-se na tabela 15.

### 4.1 Ensaio preliminares

#### 4.1.1 Teste preliminar de pré-seleção dos corpos de prova

Tabela 7 - Teste preliminar de pré-seleção dos corpos de prova - Etapa 1.

Corpos de prova	Média $m_0$	Média $m_{0s}$	$R_s (\%) = (m_{0s} / m_0) \times 100$
10%	15,028	15,028	100%
30%	15,107	15,107	100%
50%	15,050	15,050	100%

Em que,  $m_0$  = massa da amostra bruta;  
 $m_{0s}$  = massa da fração residual após secagem;  
 $R_{0s}$  = Resíduo a  $70 \pm 5$  °C (%) em relação às matérias brutas;



**Tabela 8 - Teste preliminar de pré-seleção dos corpos de prova - Etapa 2**

Corpos de prova	Média $m_{10}$	Média $m_{10s}$	$F_{10}(\%) = 10.000.m_{10s}/R_s m_o$
10%	15,028	15,028	100%
30%	15,107	15,107	100%
50%	15,050	15,050	100%

### Interpretação dos resultados

Se  $F_{10} \geq 80\%$ , o resíduo é considerado como apto a suportar os testes de verificação da integridade e da perenidade da estrutura sólida.

Se  $F_{10} < 80\%$ , o resíduo não está apto a ser classificado entre os corpos de prova solidificados.

Através dos resultados obtidos nas etapas 1 e 2, pôde-se observar que o valor de  $F_{10(\%)}$  (fração dos fragmentos residuais com diâmetro maior que 10mm) foi superior a 80% para os três tipos de corpos de prova.

Tal resultado indica que não houve degradação do estado físico e nem a solubilização do material dos corpos de prova nas condições de contato, caracterizando um estado sólido maciço dos mesmos. Isso torna-os aptos a suportar os testes de verificação da integridade e da perenidade da estrutura sólida.

A importância desse teste para a avaliação do grau de solidificação das matrizes termoplásticas contendo resíduos perigosos, é que o mesmo avalia o grau de degradação do estado físico dos corpos de prova, ou seja, se haverá modificação da granulometria do material e de seu grau de solubilização nas condições da experiência.

#### 4.1.2 Teste de capacidade de absorção em água

**Tabela 9 - Resultados dos testes de capacidade de absorção em água**

Corpos de prova	Média $m_e$	$C.A.A(\%) = (m_e - m_{0s}) \times 100 / m_e$
10%	15,028	ZERO
30%	15,107	ZERO
50%	15,050	ZERO

Em que,  $m_e$  = massa da amostra saturada em água após escoamento

$m_{0s}$  = massa da amostra após secagem

Observação: os valores de  $m_{0s}$  - são os mesmos da etapa 1

## Interpretação dos resultados

Se C.A.A < 40%, o corpo de prova pode ser considerado como solidificado.

Se C.A.A ≥ 40%, o corpo de prova não é considerado como solidificado.

Tal teste caracteriza o grau de porosidade aparente dos corpos de prova.

Através dos resultados obtidos, pôde-se observar que não houve alteração na média da massa dos corpos de prova saturados em água após escoamento, e também após a secagem. Tal fato levou a uma capacidade de absorção em água igual a zero em todos os corpos de prova testados, independentemente da porcentagem de resíduo incorporada a matriz. Isso indica que não existe porosidade aparente nos corpos de prova testados.

### 4.1.3 Teste de umidificação – secagem

Tabela 10 - Massa ( $m_i$ )n de matéria insolúvel inferior a 10 mm liberada

Corpos de prova	Média C <sub>1</sub>	Média C <sub>2</sub>	Média C <sub>3</sub>	Média C <sub>4</sub>	Média C <sub>5</sub>	Média C <sub>6</sub>
10%	0,0001	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO
30%	0,0001	0,0001	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO
50%	0,0003	ZERO	ZERO	0,00033	ZERO	ZERO

$$F_i(\%) = 10000 \sum_{(n=6)} (m_i)n / m_o \times R_s$$

Tabela 11 - massa ( $m_s$ )n de matéria solúvel inferior a 10 mm liberada

Corpos de prova	Média C <sub>1</sub>	Média C <sub>2</sub>	Média C <sub>3</sub>	Média C <sub>4</sub>	Média C <sub>5</sub>	Média C <sub>6</sub>
10%	0,000033	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO
30%	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO
50%	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO	ZERO

$$F_s(\%) = 10000 \sum_{(n=6)} (m_s)n / m_o \times R_s$$

Tabela 12 - Fração  $F_i$  e  $F_s$  de matéria solúvel e insolúvel liberada

Corpos de prova	$F_i(\%) = 10000 \sum_{(n=6)} (m_i)n / m_o \times R_s$	$F_s(\%) = 10000 \sum_{(n=6)} (m_s)n / m_o \times R_s$
10%	$6,52 \times 10^{-4}\%$	$2,15 \times 10^{-4}\%$
30%	$13,14 \times 10^{-4}\%$	ZERO
50%	$43,86 \times 10^{-4}\%$	ZERO

## Interpretação dos resultados

Se  $F_i$  for inferior a 15% e  $F_s$  inferior a 15%, o material sólido residual será submetido às medidas de resistência mecânica descritas de acordo com o presente protocolo.

Se  $F_i$  for superior a 15% ou  $F_s$ , superior a 15%, o resíduo será considerado como de estrutura sólida não perene.

Os resultados obtidos para as massas ( $m_i$ )n de matéria insolúvel de granulometria inferior a 10 mm e das massas ( $m_s$ )n de matéria solúvel, obtida no experimento, permite constatar que pelo cálculo de  $F_i(\%)$  e  $F_s(\%)$  os corpos de prova, independentemente da porcentagem de resíduos incorporado aos mesmos, podem ser considerados de estrutura sólida perene, ou seja, têm suas características constantes e/ou estáveis por um longo tempo.

Este teste é de grande importância para a avaliação do grau de solidificação, pois ele verifica a perenidade, ou estabilidade ao longo do tempo dos corpos de prova através de seis (6) ciclos de umidificação e secagem.

### 4.1.4 Teste de resistência mecânica pré-teste de umidificação/secagem

Tabela 13 - Resultados do teste de resistência à compressão

Corpos de provas	Pré teste Média (kN)	Rc (kN /cm <sup>2</sup> )
Branco	25,94	5,28
10%	12,28	2,50
30%	12,39	2,52
50%	12,49	2,54

$R_c$  = Resistência mecânica à compressão

Este teste é de grande relevância, pois avalia a capacidade máxima que um resíduo solidificado pode suportar à compressão aplicada na sua estrutura sólida, ou seja, determina a carga axial máxima que a essa estrutura pode suportar.

#### 4.1.5 Teste de resistência mecânica pós-teste de umidificação/secagem

**Tabela 14 - Resultados do teste de resistência à compressão**

<i>Corpos de provas</i>	<i>Pós teste Média (kN)</i>	Rc (kN /cm <sup>2</sup> )
10%	12,34	2,51
30%	12,29	2,50
50%	12,09	2,53

#### Interpretação dos resultados

Serão considerados como tendo uma estrutura sólida não resistente aqueles corpos de prova que são suscetíveis a suportar o teste, tendo, no estado inicial, um valor médio de resistência à compressão  $R_c < 0,1 \text{ kN/cm}^2$ , ou cuja resistência à compressão medida no prazo dos 6 ciclos de umidificação - secagem foi reduzida em mais de 30%.

Vale ressaltar que os resultados obtidos não devem ser empregados como parâmetros de comparação em outros trabalhos, pois os corpos de prova, submetidos aos testes, estavam fora dos padrões recomendados por Norma, que sugere a altura 2 vezes o diâmetro.

Verificou-se através de tais resultados a tendência e o comportamento do polietileno. Nota-se que os corpos de prova independente da incorporação dos óxidos metálicos, mostraram ser resistentes à força aplicada e a diferença apresentada no resultado é insignificante, como observados nas tabelas (13 e 14).

Percebe-se também que o teste de umidificação e secagem não alterou a resistência dos corpos de prova, submetidos ao teste.

#### **4.1.6 Avaliação do teste preliminar**

Analisando os resultados obtidos, concluiu-se que os corpos de prova submetidos aos testes preliminares, demonstrados pelo protocolo em anexo, mostraram que a técnica adotada para a solidificação dos óxidos metálicos foi eficiente.

O que se pretende é a obtenção de um produto final bastante resistente, e que o estado físico seja suficientemente estável para evitar uma desagregação posterior significativa dos resíduos em condições do ambiente natural.

Os resultados de tais testes são importantes para verificar se o processo é suficientemente seguro para garantir uma perenidade do corpo solidificado.

## **4.2 Ensaios de Lixiviação**

O ensaio de lixiviação procura avaliar o que é potencialmente liberável pelo contato da água com o corpo sólido em condições pré-determinadas. Ele submete o resíduo, na forma de amostra, a uma agitação violenta e constante, simulando o processo de escoamento da água de chuva no aterro. O referido ensaio é utilizado para indicar ou avaliar a estabilidade química dos resíduos depositados, quando em contato com soluções aquosas que podem ser encontradas em um aterro, como mencionado anteriormente.

Os resultados são expressos em mg/L de lixiviado e mg/kg de material solidificado, como mostra a tabela 15.

Empregando a espectrometria de emissão atômica, analisou-se as amostras da solução recolhida nos ensaio de lixiviação com objetivo de detectar os metais estudados.

Tais ensaios foram realizados em pH 7, de acordo com a recomendação do protocolo anexo. Os resultados considerados são das lixiviações feitas em triplicatas.

Ao final do processo de lixiviação o pH das soluções apresentou os seguintes valores: Para 10% - 6,91, 30% - 6,95 e 50% - 7,13.

**Tabela 15 - Resultados do ensaio de lixiviação**

Massa corpo de prova (g)	% de metais	Parâmetros (mg/l de lixiviado)			Parâmetros (mg/kg de sólido)		
		Cd	Pb II	Zn	Cd	Pb II	Zn
45,136	10	0,033	0,153	0,053	0,731	3,389	1,174
45,101	30	1,23	0,410	0,290	27,272	9,091	6,430
45,149	50	1,26	0,493	0,373	27,910	10,919	8,262

Obs.: Os corpos de prova utilizados nos testes de lixiviação são constituídos pela união de três corpos de prova elementares, com massa total na ordem de 45 g.

### **Avaliação da retenção dos metais**

As análises realizadas em todas as amostras (ml/L), constataram a presença dos elementos metálicos em concentrações inferiores a 1 ml/L, com exceção do cádmio em 30 e 50%.

Nas Figuras 12, 13 e 14 é possível observar um aumento gradativo na liberação dos metais, que pode ser correlacionado ao aumento da quantidade dos elementos metálicos incorporados às matrizes. Ou seja, as matrizes poliméricas de proporção de 50% apresentam maior concentração devido a uma maior incorporação de metais, ao passo que a proporção 10% apresenta os menores valores de concentrações lixiviadas. Este fato provavelmente ocorreu devido a uma maior interação da matriz com o resíduo uniformemente distribuído, pois a superfície de contato das matrizes de 10% foi menor em função de menores quantidades de resíduos incorporados.

Os resultados mostraram eficiência quanto à retenção dos metais estudados.

A quantidade de entrada em mg/kg foi considerável para cada elemento e a retenção foi bastante satisfatória, apresentando uma eficiência maior que 99% para todos os elementos estudados, com exceção das amostras em 50% para Pb e Zn em que a retenção apresentada foi maior que 98%.

Na tabela 16, observa-se que as concentrações não retidas pelas matrizes foram baixas, ou seja, em 1 kg de amostra essa concentração chega a ser insignificante.

**Tabela 16 - Cálculo % de retenção**

Massa total CP	(%)	Entrada* mg/kg	Saída (potencial lixiviável) Mg/kg			% de retenção		
			Cd	Pb II	Zn	Cd	Pb	Zn
45,136g	10%	33.333,33	0,731	3,389	1,174	99,9978	99,9898	99,9964
45,101g	30%	100.000,00	27,272	9,091	6,430	99,9727	99,9909	99,9936
45,149g	50%	166.666,67	27,910	10,919	8,262	99,8043	98,9281	98,6227

\* quantidade de cada um dos elementos de análise

A título de exemplo, os padrões franceses estabelecem os limites de 25 mg/kg, 50 mg/kg e 250 mg/kg para, respectivamente, cádmio, chumbo e zinco para a fração lixiviável de resíduos submetidos a processos de estabilização (no caso, solidificação). Portanto, para o estudo aqui realizado, os resultados de lixiviação apresentaram teores de metais no extrato lixiviado menores que os padrões considerados para o Chumbo e Zinco nas três concentrações. Já o Cádmio apresentou a concentração bem abaixo do admitido para a proporção de 10%. Para as proporções de 30 e 50% de metais incorporados, as concentrações estariam ligeiramente acima do máximo permitido.

O resultado da lixiviação do cádmio é digno de nota, pois as quantidades acumuladas liberadas por kg de material solidificado mostraram que a sua solubilidade foi maior sob as condições de um pH entre 6,9 e 7,13 em relação ao Pb e Zn (Tabela 15). Isso provavelmente ocorreu, por estar-se utilizando um resíduo sob a forma de óxido que solubiliza facilmente em água quando em pH 7, condição recomendada pelo protocolo Francês utilizado. De acordo com MASSARDIER e colaboradores (1997), a solubilidade e o comportamento de lixiviação de muitos poluentes estão subordinados à química ambiental e à variação de pH, pois o comportamento desses poluentes é governado por sua própria especificidade química.

Os resultados destes testes são importantes, principalmente para orientar as possíveis formas de utilização e disposição do material, pois o que se pretende é assegurar que o sólido obtido não irá causar nenhum dano ao meio ambiente quando na presença da água.



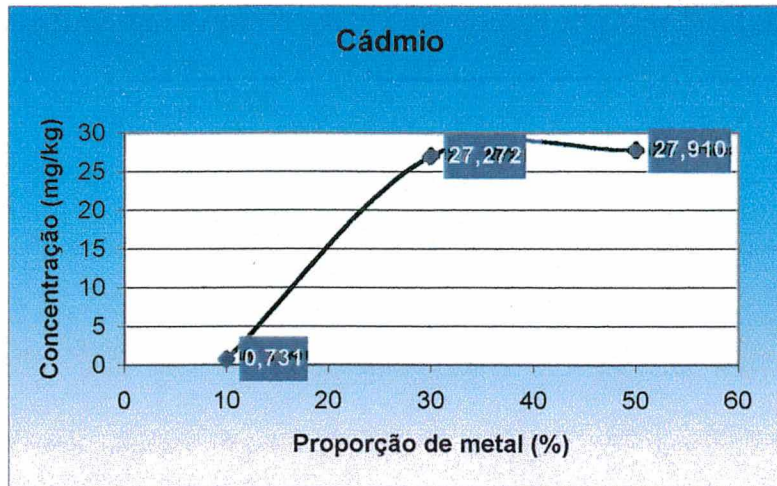


Figura 12 - Gráfico Ensaio de Lixiviação (Cádmio 10, 30, 50%)

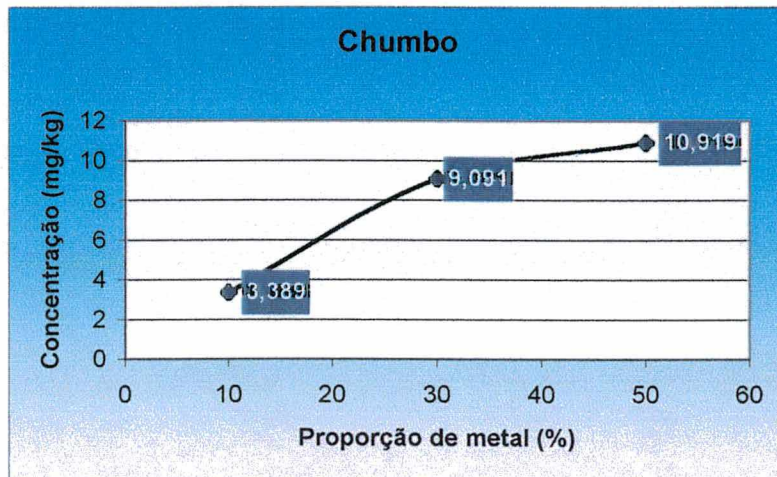


Figura 13 - Gráfico de Lixiviação (Chumbo 10,30,50%)

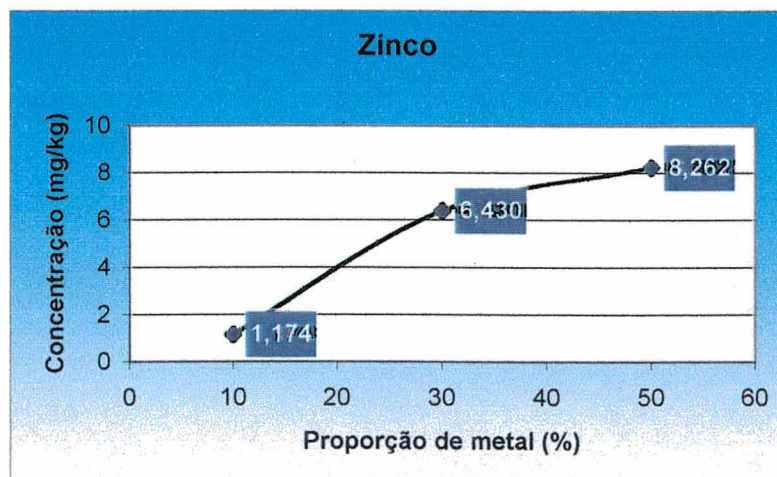
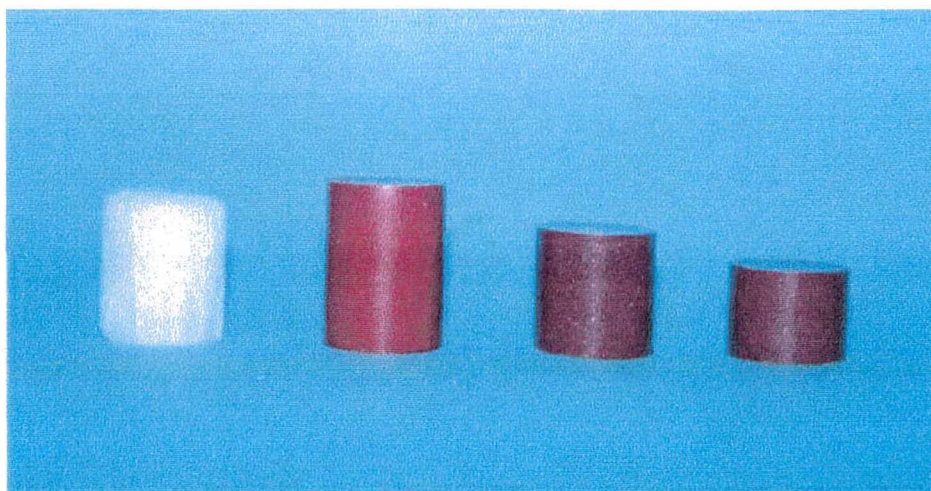


Figura 14 - Gráfico Ensaio de Lixiviação (Zinco 10, 30, 50%)



## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O aspecto visual das matrizes produzidas, em função da quantidade do resíduo incorporado, pode ser observado na Figura 15, em que é possível perceber que a adição do resíduo altera a cor da matriz polimérica de branco para marrom, e, quanto mais resíduo, mais escura é a coloração. Este fato está relacionado com a quantidade de resíduo incorporado, onde um dos resíduos, o cádmio especificamente apresenta uma coloração marrom bastante forte em relação aos outros resíduos, predominado assim a sua cor através da mistura.



**Figura 15 - Corpos de prova sem e com incorporação dos óxidos**

A incorporação dos óxidos metálicos causa variações significativas nas dimensões dos corpos de prova, repercutindo alterações na altura. As dimensões dos diâmetros permanecem constantes por utilizar o mesmo equipamento para confeccionar os corpos de prova (diâmetro constante = 2,5 cm).

Para as proporções de 30 e 50% de óxidos metálicos incorporados, o cádmio apresentou concentrações ligeiramente acima do máximo permitido.

O PEBD foi considerado adequado como matriz termoplástica para a solidificação de resíduos, com relação a suas características estruturais.

Os corpos de prova a base de polietileno foram considerados "solidificados" com alta estabilidade em relação aos seus aspectos de integridade e perenidade da estrutura sólida.

A vantagem do polietileno em relação a outros materiais é sua memória estrutural (elasticidade). Isso faz com que ele tenda a retornar às suas dimensões originais quando a carga compressiva é retirada.

Os testes de umidificação e secagem não alteraram a resistência mecânica dos corpos de prova.

A matriz polimérica está funcionando bem como uma barreira de retenção dos óxidos metálicos. A retenção total em uma matriz seria o ideal, e a imobilização é algo que deve sempre ser buscada. Entretanto, a imobilização completa ainda não é uma realidade, pelo menos para a maioria dos resíduos e também para o meio imobilizante. É recomendável e aceitável que a liberação dos metais esteja em limites inferiores aos estabelecidos por Normas. Assim, seria radical afirmar que elas só estariam retendo os resíduos quando os resultados das análises fossem iguais a zero mg/L, pois isso não quer dizer que a matriz não está retendo nada dos resíduos incorporado.

Os resultados possibilitaram observar que o polietileno tem um potencial para ser usado como matriz para imobilização de metais pesados e que essa imobilização pode ser viabilizada.

Neste trabalho é possível concluir que ocorreu uma solidificação física, pois o polietileno, por ser um material inerte, possibilita a imobilização, que é puramente física, impedindo a migração dos contaminantes para o meio ambiente.

Portanto, vale enfatizar ainda que o conceito de estabilização de resíduos por solidificação não deve ser empregado somente pelos processos que envolvam uma interação química da molécula de interesse com a matriz. Poderia ser considerada estabilizada (por solidificação) aquela estrutura (resíduo + matriz) que tenha uma manutenção temporal de seus parâmetros de referência. Estariam envolvidos os fenômenos físicos e químicos para a retenção dos elementos e os processos bio-físico-químicos de ação sobre a estrutura. Portanto, afirmar que um processo de solidificação garante a estabilização de um resíduo estaria condicionado a testes de ação físico-químico-biológica.

Neste sentido, é importante também ressaltar as observações de Navarro (1992): *“É ilusório imaginar que procedimentos de testes, realizados em um curto intervalo de tempo, em condições artificiais de laboratório atinjam uma resposta satisfatória,*

*qualquer que seja o nível de complexidade. Todos os procedimentos serão aplicáveis somente no controle e não na validação do processo”.*

Com base no trabalho realizado recomenda-se:

- A utilização de resíduos em proporções diferentes da empregada.
- Os ensaios de lixiviação devem ser feitos em diferentes valores de pH, comparando as normas francesa e brasileira.
- Realizar testes de lixiviação nos corpos de prova após os ensaios de resistência mecânica.
- Confeccionar corpos de prova de acordo com os padrões adotados pela norma quanto às dimensões dos mesmos, para os ensaios de resistência mecânica.
- Realizar testes de solubilização dos metais a serem estudados em diferentes valores de pH, além de um estudo do efeito temperatura.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMORIM, A. Pilhas, baterias de celular, embalagens de agrotóxico, remédios vencidos: O lixo que mata : lixo high-tech é novo vilão do meio ambiente. **Folha do meio ambiente**, Brasília, 29p., jul. 1999.
2. ALVES, F. O que está sendo feito com os resíduos industriais? **Revista Saneamento Ambiental**, n. 54, 16-24 p., nov. /dez. 1998
3. ALLOWAY, B.J. **Heavy metals soils**. Glasgow : Chapman & Hall , 1990, 339 p.
4. BATCHELOR, B. A numerical leaching model for solidified/stabilized wastes. **Water science technology**. Great Britain, v. 26, n. 1-1, 107-115 p., 1992.
5. CHAMIE, S. L. **Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matrizes de cimento**. São Paulo, 1994. 246p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Faculdade.. Escola Politécnica Universidade de São Paulo.
6. CETESB. **Tratamento e disposição final de resíduos contendo cádmio**. 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Balneário Camburiú/SC, 20 a 25/11/1983. 2-1, 2-2, 2-3 p.
7. COMLURB. **Resíduos sólidos tóxicos e perigosos**. 1980.1p
8. CANTO, E. L. **Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?** São Paulo : [s.n.], 1995. 88p.
9. DHIMANN, C. **Simulação e análise do preenchimento de cavidade em moldes para injeção de termoplásticos utilizando método manual e tecnologia cae/cad**. Florianópolis - UFSC. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica).1993. 153 p.
10. FREEMAN, H. M. **Solidification and stabilization technology**. In: Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. (1980). 7.85-7. 100p
11. FLEMING, E.C., AVERETT, D. E., CHANNELL, M. G., PERRY, B. D. **An evaluation of solidification/stabilization technology for Bufalo River sediment**. Miscellaneous paper. Vicksburg, Miss.: US Army Engineer Waterways Experiment Station. (1991) EL-91-11.

12. FARIOLI, W. E. **Proposição metodológica para modelagem de séries de demanda de termoplásticos.** Florianópolis - UFSC. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção e Sistemas), 1989. 126p.
13. GUEDES, B., FILKAUSKAS, M. **O plástico.** São Paulo: Érica, 1986. 156 p.
14. GUITIAN, R. Os polietilenos. *Revista plástico moderno*, Agosto, 1995. 45-46p.
15. HANNA, R. A. **Estudos em escala de laboratório da fixação de metais pesados em matriz de cimento tendo em vista a disposição final de rejeitos industriais perigosos.** São Paulo, USP, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica Universidade de São Paulo, 1990. 88p.
16. JANUSA, M. A., HEARD, G. E., BOURGEOIS, J.C., KLIEBERT, N.M. **Effects of curing temperature on the leachability of lead undergoing solidification/stabilization with cement.** *Microchemical journal* 60, 193 p, April (1998) Article n<sup>o</sup> MJ981654.
17. KALB, P.D., COLOMBO, P. **Polyethylene solidification of Low-Level Wastes.** In : *Tropical Report*, BNL, New York (1984). 65p.
18. KALB, P.D. **Polymer Solidification of Low-Level Wastes.** In: *Seminar Series on Radioactive Site Remediation*, BNL - New York (1989).
19. KALB, P.D., LAGERAEN, P. R., MILIAN, L.W., ADAMS, J.W. **Development and demonstration of polymer microencapsulation of mixed waste using kinetic mixer processing.** In: *Final Report*, BNL, New York (1997a). 40p.
20. KALB, P.D., CONNER, J.R., MAYBERRY, J.L., PATEL, B.R., PEREZ, J.M., and TREAT, R.L. **Stabilization/solidification, design and application.** Volume 4, W.C. ANDERSON, Editor, *Academy of Environmental Engineers*, (1997b).
21. LANGE, L.C., SCHWABE, W.K., HILLS, C.D. **A tecnologia da solidificação/estabilização aplicada ao tratamento de resíduos industriais.** *Revista engenharia sanitária e ambiental*, vol. 3, n<sup>o</sup>1-Jan/Mar e n<sup>o</sup>2- Abr/Jun 1998. 55-56p.
22. LIDE, D. R. **The elements.** *Handbook of chemistry and physics.* Edition :1995/1996. Editor-in-chief 76<sup>th</sup>, 4-6, 4-16, 4-17, 4-33, 4-34p.

23. LARINI, L. **Toxicologia**. 3ª Edição.(São Paulo). Editora: Manole LTDA. 1987. 281p.
24. MANUAL para gerenciamento de recursos hídricos 227/dvww. Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicadas à águas correntes. 1993.
25. MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P., TAHA, M. **Flay ash stabilization-solidification using polymer-concrete double matrices**. *Env. Plym. J.* v. 33, n. 7, 1997.1081- 1086 p.
26. MANRICH, S. **Identificação de polímeros: uma ferramenta para reciclagem**. São Carlos : EDUFSCar, 1997. (13-18)p.
27. MORAGNO, A. L. F. C. **Ensaio de lixiviação de matrizes solidificadas confeccionadas com lodo de curtume e cimento**. IV Seminário Nacional Sobre Resíduos Sólidos - ABES. Recife, 19 a 22 de Novembro de 2000. 131-134p.
28. MORGADO, A. F., RABELO, M. S. **Polímeros**. Apostila da disciplina de Química Geral B, do curso de Engenharia Química da UFSC, 1999. 49p.
29. MEANS, J.L., SMITH, L.A, NEHRING, K.W., et al. **The application of solidification/stabilization to waste materials**. Lewis Publishers: Boca Raton, 1995.
30. MICHAELI, W., GREIF, H., KAUFMANN, H., VOSSEBURGER. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher 1992, 205p.
31. NAVARRO, A. Les recherches sur l'inertage des déchets. Actes du séminaire Déchets Industriels : la nouvelle donne. Paris, 02-03/12/92. Paris : fórum du droits et dès affaires, 1992. 8p.
32. NEDER, de T. C., **Tratamento de resíduos industriais : Tecnologia de encapsulamento por complexos argilo minerais - CAMs**. Compilado por RESSOL Engenharia LTDA. Disponível em: <http://www.resol.com.br>. Acesso em: 14 de maio 2000.
33. OLIVEIRA, K. de. **Disposição de rejeitos perigosos: estudos em escala de laboratório, da solidificação/estabilização de rejeitos fenólicos em cimento portland e argilas organofílicas**. São Paulo, USP. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Hidráulica)- Escola Politécnica Universidade de São Paulo, 1992. 121p.

34. **PROCOLO de experiência de lixiviação de um resíduo sólido inicialmente maciço ou gerado por um procedimento de solidificação.** 15p., abr.1992,
35. QUERCUS. Núcleo do Porto. Disponível em: <http://www.quercus.com> Acesso em:et . 23 de fevereiro, 1999.
36. ROCCA, A. C.C. **Resíduos sólidos industriais.** 2. ed., São Paulo : CETESB, 1993. 234p.
37. REMÉDIO, M. V. P. **Estudos da viabilidade de reciclagem de plásticos em forma de filme provenientes do rejeito de uma usina de reciclagem de resíduos sólidos urbanos.** São Carlos. UFScar, Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais). Universidade de São Carlos, 1999.158p.
38. SOUZA, L. de M., EVANGELISTA Jr., J. M. G., SOUTO, et al. (CDTN). **Estudo da resistência à lixiviação de matrizes de polietileno contendo rejeitos perigosos.** 5º Congresso Brasileiro de Polímeros -ABpol-(1999a). 6p.
39. SOUZA, L. de M., et al. (CDTN). **Avaliação térmica do polietileno como imobilizante de rejeitos perigosos.** 5º Congresso Brasileiro de Polímeros - ABpol-(1999b). 6p.
40. SOUSA, et al. **Avaliação do polietileno reciclado como matriz imobilizante do pentóxido de vanádio.** (1999c). 37p.
41. SCHVARTSMAN, S. **Intoxicações agudas.** 4. ed. São Paulo : Sarvier, 1991. 354p.
42. ---. **Intoxicações agudas.** 3. ed. São Paulo : Sarvier, 1987. 355p.
43. SILVA, M. , do CARMO. **Ocorrência de fungos em áreas poluídas por chumbo e de preservação ambiental em Bolo Jardim- PE.** 1997. Disponível na internet [www.proquest.ufpe.br/conic97/ccb/RES-30080.html](http://www.proquest.ufpe.br/conic97/ccb/RES-30080.html). 23 de agosto de 2000.
44. SANCHEZ, F. **Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles : application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques.** França. Institut Nacional des Sciences Appliquées de Lyon. Tese de doutorado. 1996.

45. SOARES, S. R. **Conception et évaluation d'un système à base de connaissances pour l'élimination de déchets.** França. Institut Nacional des Sciences Appliquées de Lyon. Tese de doutorado. 1994.



## APÊNDICES

## APÊNDICE A

### 1 - ASPECTOS GERAIS DOS POLÍMEROS

De acordo com MICHAELI et al (1992), plásticos são materiais, cujo elemento essencial é constituído por ligações moleculares orgânicas, que resultam de síntese ou através de transformação de produtos naturais. Eles são, via de regra, deformáveis plasticamente por meio da manufatura sob determinadas condições (calor e pressão) ou foram moldados plasticamente. Segundo CANTO (1995) essas substâncias são polímeros, isto é moléculas muito grandes, macromoléculas.

Segundo MORGADO & RABELO (1999), plásticos são materiais sintéticos produzidos a partir de matérias primas (substâncias) de composição simples denominadas monômeros. A polimerização consiste de uma reação consecutiva entre um monômero ou alguns monômeros em séries e forma uma cadeia formada por várias unidades estruturais denominada mero. No exemplo abaixo, contém a reação entre molécula simples (etileno) ou monômero para formar o polímero polietileno.

Etileno + n Etileno @ Polietileno

A unidade estrutural repetitiva contida no polímero é denominada de mero. O número de meros da cadeia polimérica é denominada grau de polimerização (n). Quando há mais de um tipo de monômero na composição do polímero, este é designado por copolímero. Ex: O elastômero SBR (copolímero butadieno-estireno) é um copolímero formado pelos monômeros estirenos e butadieno.

No processo de polimerização gera um conjunto de unidades (pode ser de centenas e até milhares) repetidas e origina a palavra polímero, como pesos moleculares da ordem de  $10^4$  à  $10^7$ . O polímero resultante, sob pressão e temperatura moderadamente elevadas, podem ser moldados na forma desejada, formando os diversos tipos de artefatos. Nem todos os polímeros são plásticos conforme a definição acima. Pois existem muitos materiais naturais (isto é não-sintetizados pelo homem) que são formados por estruturas poliméricas. Podemos citar a madeira que é um polímero natural composto formado pelos polímeros celulose e hemiceluloses cimentados ou

ligados entre si através da lignina. As proteínas são unidades poliméricas, o amido, as fibras vegetais e animais (seda, cabelo) a borracha natural também são polímeros naturais, dentre muitos outros.

## **2 - Classificação dos Polímeros**

Segundo GUEDES & FILKAUSKAS ( 1987), cada plástico tem a sua combinação peculiar de propriedades e exige características particulares para ser processado, sendo apropriado para certas aplicações, e em contrapartida contra indicada para muitas outras.

De acordo com, DIHIMANN, (1993), os materiais plásticos se dividem em duas categorias básicas: os termofixos e os termoplásticos.

**Os termofixos (termoestáveis ou ainda termoduros)** - Apresenta a seguinte característica, uma vez ocorrida a cura, o material endurece e não pode mais ser remoldado. Apresentam encadeamento comprimido de moléculas. Decompõem-se ante superaquecimento, sem amolecimento. A temperatura ambiente são quebradiços e duros.

Os termofixos mais conhecidos são a resina fenolítica (fenoplastos) , a resina uréia (aminoplastos) e a resina melamínica (compostos melamínicos).

Segundo MANRICH (1997), nessa classe de polímero, os exemplos mais típicos são o poliéster insaturado, geralmente utilizado com fibra de vidro e usado na fabricação de telhas translúcidas, barcos e piscinas, cabinas de caminhão, pranchas de surfe, as resinas fenolíticas usadas na produção de aglomerados, compensados e fórmicas para fabricação de móveis; as resinas epoxi, muito utilizada em adesivos, recobrimentos anticorrosivos e quando reforçadas, com fibra são utilizadas em narizes de foguetes, etc.

**Os termoplásticos (ou plástômeros)** - são aqueles que podem ser endurecidos ou amolecidos reversivelmente. Apresentam longas cadeias moleculares, não ocorrendo alteração química durante este processo. Além disso, conforme o seu tipo, são quebradiços e tenaz-elásticos a temperatura ambiente, (DIHIMANN 1993).

Conforme MANRICH (1997), os termoplásticos são normalmente subdivididos em duas categorias principais, de acordo com o desempenho e a durabilidade: Termoplásticos de engenharia e Termoplásticos convencionais.

Entre os **termoplásticos de engenharia**, os mais conhecidos são as poliamidas (NYLON), usados em engrenagens plásticas, carcaças de ferramentas (furadeira), tecidos impermeáveis (guarda-chuva), calotas, policarbonatos (PC), para a fabricação de CDs, janelas de aeronaves, ginásios esportivos, postos de iluminação, semáforos, mamadeiras, polióxidos de fenileno modificado com poliestireno (NORYL), utilizado em painéis de instrumentos, em autopeças, como pára-choques e aerofólios, em peças para compressores.

Entre os **termoplásticos convencionais** está a maioria dos resíduos poliméricos encontrados nos lixões, aterros sanitários e cursos dos rios principalmente na forma de embalagens plásticas diversas: garrafas de refrigerantes, água e óleo, copos descartáveis, saquinhos de supermercados e de lixo, etc.

Os polímeros mais utilizados nessa aplicação são: Poliolefinas (PEBD, PEBDL, PEAD e PP) Poliestireno (PS) e seus derivados poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(tereftalato de etileno)(PET).

Além dos **termofixos** e os **termoplásticos** existem os **elastômeros** ou **borrachas**.

**Elastômeros** - são polímeros que a temperatura ambiente podem ser ciclicamente estirados a pelo menos duas vezes seu comprimento original. Isto é, após cada estiramento, ao se retirar o esforço, esses materiais retornam quase instantaneamente às condições (dimensões) iniciais.

Como exemplo de elastômeros podemos citar: a borracha natural (NR) e a borracha de butadieno-estireno (SBR), muito utilizada em pneus de automóveis; a borracha de isobutileno-isopreno ou borracha butílica (IIR), usada na fabricação de bexiga e câmaras de ar, as fibras elastoméricas de poliuretano (PUR), para a fabricação do tecido Lycra etc.

Ainda existe uma classe especial de elastômero, os chamados elastômeros termoplásticos, cujas ligações intermoleculares, que lhes conferem elasticidade, são interações físicas muito fortes à temperatura de utilização.

Exemplos típicos de elastômeros termoplásticos são os copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) e de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) utilizados na fabricação de solados de tênis e na tenacidade de termoplásticos de engenharia.

### **3 - Características dos Polímeros**

As características importantes dos polímeros, segundo MANRICH (1997), dependem da composição química e da estrutura molecular e varia de acordo com as transições térmicas. Os polímeros apresentam duas transições fundamentais quando aquecidos: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), característica da fase amorfa e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), característica da fase cristalina.

De forma bem simplificada e macroscopicamente, pode-se dizer que a temperatura abaixo de  $T_g$ , o polímero apresenta o comportamento frágil (quebradiço). Por outro lado, acima da temperatura de fusão, o polímero funde, tornando-se um líquido.

Segundo DIHIMANN (1993), os polímeros se caracterizam quanto a sua organização estrutural em: amorfo e cristalinos (ou semi-cristalinos). Os materiais amorfos são os que têm macromoléculas encadeadas desordenadamente. Já os cristalinos são os termoplásticos, onde as macromoléculas estão tão próximas em alguns pontos, que se ordenam em cristais (cristalitos).

De acordo com MICHAELI (1992), podemos considerar o comportamento à alteração de forma dos diferentes grupos de termoplásticos: termoplásticos amorfos e termoplásticos semi-cristais.

#### a) Termoplásticos Amorfos

No comportamento de um termoplástico **amorfo**, quando o plástico encontra-se em estado rígido à temperatura ambiente, as macromoléculas seguram-se entre si através da força intermolecular, pois elas praticamente não se movimentam. Elevando-se a temperatura, as macromoléculas movimentam-se cada vez mais. A estabilidade do material cai e, ao mesmo tempo, cresce sua ductilidade e com ela a tenacidade. Ao ultrapassar a temperatura vítrea ( $T_g$ ) as forças intermoleculares tornam-se tão pequenas que as macromoléculas podem deslizar umas nas outras sob efeito de forças externas. A estabilidade cai abruptamente, enquanto a alongação cresce enormemente. Nesta faixa de temperatura o plástico encontra-se em um estado termoplástico. Continuando a elevar a temperatura, as forças intermoleculares somem completamente. O plástico varia continuamente entre o estado elástico e fundido. Esta passagem é caracterizada pela faixa de temperatura de fluidez ( $T_f$ ). Não se trata de uma temperatura definida precisamente. Se o plástico for aquecido ainda mais, a sua estrutura química será degradada. Este limite é caracterizado através da temperatura de degradação ( $T_z$ ).

#### B) Termoplásticos Semi-Cristalino

Os plásticos semi-cristalino diferenciam-se dos amorfos pela existência de dois estados. De um lado a região **cristalina**, na qual as moléculas estão densamente agrupadas e no outro a região **amorfa**, na qual as moléculas encontram-se distantes umas das outras. As forças intermoleculares, que mantêm unidas a região cristalina, são consideravelmente maiores que as região amorfa. O limite de temperatura onde a região amorfa do plástico se torna termoplástica é caracterizado pela faixa de temperatura de fluidez ( $T_f$ ) e a região cristalina pela temperatura de fusão do cristalito ( $T_k$ ).

No comportamento à alteração de forma de um termoplástico semi-cristalino pode se ver: Abaixo da temperatura vítrea ( $T_g$ ) todas as zonas do plástico estão solidificadas, sendo assim rígidas e muito frágeis. Dentro desta faixa de temperatura o plástico não é utilizáveis para aplicações práticas.

Ultrapassando-se a temperatura vítrea inicia-se a movimentação das cadeias moleculares na região amorfa, na qual as forças intermoleculares não são fortes como na

região **crystalina**, que se mantém firme. Esta temperatura situa-se abaixo da temperatura ambiente nos plásticos semi-cristalinos comuns. O plástico possui agora simultaneamente tenacidade e estabilidade. Com a elevação da temperatura a movimentação das cadeias moleculares da região amorfa torna-se cada vez mais intensa. Também na região **crystalina** as moléculas começam lentamente a se movimentarem. Logo será atingida a faixa de temperatura de fluidez ( $T_f$ ), na região amorfa do termoplástico semi-cristalino, onde as forças intermoleculares cessam totalmente. Continuando a elevar-se a temperatura, aproxima-se da temperatura de fusão de cristalito ( $T_k$ ). Acima desta temperatura as forças de ligação são tão fracas que não conseguem evitar o deslize de cadeias moleculares também nas regiões cristalinas do termoplástico semi-cristalino. O plástico inteiro começa então a fundir. Introduzindo-se ainda mais calor, o plástico será destruído quando ultrapassar a temperatura de degradação ( $T_z$ ).

## APÊNDICE B

### **1 Histórico e descrição do polietileno**

Conforme SOUSA e Colaboradores (1999c), o polietileno (PE), é atualmente o plástico mais vendido no mundo. Isto ocorre principalmente devido à grande versatilidade deste material. Pode ser translúcido, rígido ou flexível, natural ou pigmentado (colorido). É um polímero termoplástico com densidade menor que a da água, excelente isolante elétrico, possui ótima resistência química, tem boa processabilidade e tenacidade, é facilmente processado, não tóxico e não higroscópico. Outro fator fundamental para o alto consumo é o preço baixo, se comparado a outras matérias primas para embalagens. Segundo REMÉDIO(1999), é um polímero de elevado peso molecular, alta cristalinidade e fracas forças secundárias entre as moléculas, que são conhecidas como forças de dispersão. As forças de dispersão ocorrem em polímeros não polares, devido ao desbalanceamento e flutuação momentânea na distribuição dos elétrons. A perturbação e polimerização (dipolos instantâneos) produzem forças de dispersão.

O polietileno é produzido através de etileno . O etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), é um dos monômeros de menor peso molecular (28,05), é uma molécula pequena, plana e simétrica. O fato de sua dupla ligação ser eletronicamente compensada a faz perfeitamente apolar. O etileno é pouco reativo e resulta uma difícil reação do etileno consigo mesmo. Sua baixa reatividade explica que as primeiras tentativas para polimerizar o etileno só deram polímeros de baixo peso molecular,(GUITIÁN, 1995).

Segundo SOUZA e Colaboradores (1999c), até 1950 todos polietilenos comerciais eram produzidos por processos de alta pressão. Esses materiais tinham ramificações e massa molar geralmente menor que 50000. Em 1954 foram desenvolvidas outras técnicas que possibilitam a preparação de polietileno a baixas temperaturas e com uma estrutura modificada.

Esta modificação na estrutura levou a polímeros com maior densidade, porém duros. Esses materiais são conhecidos como polietileno de alta densidade (PEAD) e os materiais fabricados anteriormente ficaram conhecidos como polietileno de baixa



densidade (PEBD). O polietileno tem comportamento termoplástico e possui uma longa cadeia de carbono alifáticos do tipo:



A temperatura de fusão está na faixa de 105 a 115° C para PEBD e de 125 a 140 ° C para PEAD, não há interações entre as moléculas muito intensa e a força de interação do polímero é devido ao fato da cristalização permitir pacotes moleculares fechados.

Centenas de variações composta com diferentes propriedades são atingíveis pelo controle e desígnio de sua estrutura molecular. Tais variações estruturais são produzidas pela manipulação de parâmetros dos processos do uso de aditivos selecionados. O grau de cristalinidade determina a densidade, que altera os efeitos e varia as propriedades do material.

De acordo com SOUZA e colaboradores (1999c), as propriedades mecânicas dependem muito da massa molar e do grau de ramificação do polímero. Além disso, a temperatura e velocidade dos testes e o método de preparação da amostra também influenciam. Os materiais com alta cristalinidade e densidade são menos dúcteis. Essa ausência de ductilidade faz com que polímeros de alta densidade sejam quebradiços.

Em geral quanto maior a massa molar e maior quantidade de ramificações menor é o ponto em que o material fica quebradiço. O calor específico do polietileno é maior que o da maioria dos materiais termoplástico e é muito dependente da temperatura.

A sua condutividade elétrica é maior que a de outros materiais dielétricos. Por ser um material apolar, as propriedades tais como fator de potência ( $\sim 1 - 2 \cdot 10^{-4}$ ) e constante dielétrica ( $\sim 2 - 3$ ) são praticamente independentes da temperatura e frequência.

As cadeias de polietileno PEBD possuem massa molar média na faixa de 50000 - 300000. Os materiais de baixa massa molar (1000-5000) não exibem a tenacidade e resistência dos polímeros de alta massa molar. Estes não podem ser processados facilmente no estado fundido, sem ocorrer degradação.

Segundo FARIOLI (1989), O polietileno de baixa densidade (PEBD) distingue do polietileno de alta densidade (PEAD) pela estrutura pouco cristalina (40 a 60%) face às ramificações introduzidas na moléculas do seu processo produtivo à alta pressão, (15000 a 45000 libras por polegadas quadrada) resultando na formação de grande número de ramificações do polímero. Estas ramificações ocorrem em uma freqüência de 10-20 átomos por 1000 de carbono, criando uma estrutura relativamente aberta. O polietileno de baixa densidade (PEBD) ou (LDPE) tem densidade que varia entre 0,910 e 0,925 g/cm<sup>3</sup> e já o polietileno de alta densidade (PEAD) ou (HDPE) tem densidade que varia entre 0,940 - 0,960 g/cm<sup>3</sup>.

## APÊNDICE C

### 1 *Metais Pesados e suas generalidades*

O controle da poluição ambiental hoje é um assunto importante e bastante discutido no Brasil e no mundo, devido a descarga de poluentes que são jogados no meio ambiente muitas vezes de forma desordenada, sem nenhum critério de prevenção ou controle dos mesmos. Poluentes como os metais pesados são encontrados cada vez mais no meio ambiente causando doenças, (SILVA,1997).

A poluição dos metais pesados são extremamente perigosos porque estes metais são ambientalmente persistente e tóxicos. Ao contrário da maioria dos poluentes orgânicos, os metais pesados são geralmente refratários e não podem ser degradados ou facilmente desintoxicados biologicamente.

De acordo com a FAEMA, (1999), pilhas e baterias podem ser consideradas como fonte de poluição ambiental , elas possuem metais pesados como zinco, cádmio, chumbo, mercúrio, cobre, lítio, manganês entre outros, que contaminam os recursos ambiental e a saúde humana.

Segundo AMORIM (1999), esses acumuladores tem sido misturados aos resíduos doméstico cujo destino são os lixões e aterros sanitários. Nesses locais ficam expostos à ação do sol e da chuva, podendo explodir e vazar metais tóxicos ao meio ambiente , daí os cursos d'água ou às águas subterrâneas podem ser contaminados facilmente e ao chegar no ser humano podem acarretar problemas renais, no sistema nervoso central e até provocar o câncer. Por serem bioacumulativos, esses metais não são eliminados pelo organismo e as seqüelas por eles deixadas são na maioria das vezes irreversíveis é um assunto muito grave e pouco discutido.

O problema desses resíduos tóxicos e perigosos, quanto à sua disposição final adequada, vem assumindo proporções maiores face ao empenho do órgão de controle de poluição do meio ambiente, que através de uma atuação mais rigorosa tem obrigado as unidades industriais a buscarem soluções que se fazem necessárias.

O tratamento e disposição final de resíduos tóxicos e perigosos, é uma atividade extremamente especificada face a natureza dos mesmos, não só pela diversificação das fontes geradoras mas principalmente, pelo potencial de risco no seu manuseio e de interferência (poluição e ou / contaminação no meio ambiente) (COMLURB, 1980).

A seguir serão descritos sobre os metais estudados nesta pesquisa, metais estes que compõe as pilhas e baterias.

### **1.1.1 Cádmio (Cd)**

Cádmio é um metal de cor branca-prateada, brilhante, bastante macio e facilmente moldável, é similar ao zinco, seu ponto de fusão é 321,07° C e ponto de ebulição é 767 ° C, Sp gr 8,65 (20° C) , valência 2 , e o peso molecular é 122,4. Foi descoberto por Stromeyer em 1817, por causa de uma impureza em carbonato de zinco,(LIDE, 1996; MANUAL GERENCIAMENTO DE RH, 1993; CETESB, 1983).

É um metal presente na crosta terrestre em cerca de  $5 \times 10^{-5}$  %, com isso, é relativamente raro, ocorre em associação com o zinco e é obtido quase como produto residual, na exploração de zinco bem como chumbo e cobre,(MANUAL GERENCIAMENTO DE RH, 1993).

Segundo a CETESB, (1983), o cádmio é um poluente potencialmente perigoso, de longa resistência no meio ambiente e de rápida remoção e acumulação pelas plantas e animais. O homem quando exposto ao cádmio mesmo a baixa concentrações, pode adquirir séria doenças e possivelmente até ser levado à morte.

A presença de cádmio nos resíduos industriais confere aos mesmos, características extremamente nocivas ao meio ambiente. A deposição indiscriminada sobre o solo, de resíduo contendo cádmio poderá resultar na formação de compostos solúveis que por infiltração, poderão atingir e degradar a qualidade dos aquíferos. Por outro lado, seu lançamento indevido indiretamente em corpos d'água e conseqüente contaminação de mananciais poderá resultar num acúmulo de cádmio nos alimentos irrigados com tais águas e na elevação dos teores de cádmio ingeridos pelos seres vivos.

De uma forma geral , nas indústrias extrativas e de transformação, os resíduos de cádmio são gerados por:

- Emissão de material particulado e fornos contendo cádmio nas fundições. Este material, inicialmente gerado como poluente aéreo, vem, posteriormente, a se depositar sobre o solo e cursos d'água próxima à fonte de emissão.
- Descarga de efluentes líquidos contaminados (exemplo: água de lavagem de tratamento superficiais com cádmio).
- Deposição de borras e lamas de tratamento de águas residuárias contaminadas.
- Descarte de materiais e sucatas contendo cádmio.

A utilização de fertilizantes à base de fosfato comerciais, particularmente aqueles derivados de fosforitas marinhas, também é uma fonte de contaminação por cádmio.

O cádmio tem múltiplas aplicação, por exemplo , como anticorrosivos em superfícies metálicas, como óxido de cádmio em pilhas e semicondutores, antigamente também como sulfetos de cádmio em pigmentos e em forma de ácidos graxos de cádmio (sabão de cádmio) como estabilizador de PVC (MANUAL GERENCIAMENTO DE RH 1993).

Além do cádmio metálico, vários compostos como cloretos, óxidos e sulfetos, são utilizados na fabricação de ligas, pigmentos para vidros e cerâmicas, inseticidas, lâmpadas incandescentes, bombas de fumaças amálgamas para odontologia e bateria. Em reatores nucleares são usados como absorventes de nêutrons e em metalúrgicas, no revestimento de outros metais, principalmente ferro, aço e cobre. O sulfeto é usado em pigmento conhecido como amarelo-limão ou amarelo- cádmio (SCHVARTSMAN 1991).

#### **1.1.1.1 Ação Tóxica do Cádmio**

Segundo a CETESB, (1983), as intoxicações causadas pelo cádmio podem ser agudas ou crônicas, ocorrendo principalmente por inalações e ingestão.

O cádmio quando inalado provoca irritação local das vias aéreas e, em consequência, tosse persistente, dispnéia e dores torácicas. A esses sinais, que persistem durante várias horas e não são aliviadas com a remoção da exposição, podem associar-se náuseas e vômitos. Podem correr também danos pulmonares e sob a forma de efisema e fibrose peribronquial e perivasculares.

Consideram-se como normais níveis sanguíneos de cádmio inferiores a 1mcg/100ml e excreção urinária entre 0 e 50 mcg/L. Menor concentração tóxica de óxidos que determina efeitos pulmonares no homem é de 88 mg/kg.

A toxicidade aguda do cádmio expressa em valores de DL50 oral em ratos, é estimada em torno de 100 mg.kg<sup>-1</sup> para os sais solúveis, enquanto que os sais insolúveis, obviamente, são menos tóxicos (LARINI 1987).

De acordo com SCHVARTSMAN (1991), a inalação pode causar além de efisema que caracteristicamente não é precedido por distúrbios brônquicos, descrevem-se também pneumonite intersticial, fibrose pulmonar, anemia e perturbação mental. Meses após a última exposição podem ocorrer nefrose e lesões hepáticas.

Geralmente após a ingestão de doses excessivas pode ser observada a intoxicação, inclusive após a ingestão de alimentos ácidos conservados em recipientes revestidos com cádmio. A sintomatologia é preponderantemente gastrointestinal, incluindo vômitos, salivação, cólicas abdominais e diarreia, além de possíveis lesões hepáticas ou renais.

A doença do itaí-itaí é um exemplo de intoxicação crônica com cádmio através da cadeia alimentar. Os primeiros sintomas da doença são geralmente distúrbios renais seguidos por osteomalacia.

Esta doença desenvolveu-se no Japão, na bacia do Rio Jintsu onde águas da drenagem de operações de mineração com elevadas concentrações de cádmio, contaminaram o Rio Jintsu cujas águas eram usadas na irrigação das plantas da comunidade local (CETESB 1983).

De acordo com SCHVARTSMAN (1991), caracterizava-se por dores lombares e nos ombros deformidades esqueléticas, diminuição da estatura, fraturas após exercícios suaves e alterações de marcha devido às anormalidades ósseas. Alterações metabólicas eram muito intensas, compreendendo proteinúria, glicosúria, hipofosfatúria, hipofosfatemia, hipocalcemia e aumento da atividade da fosfatase alcalina.

Várias destas manifestações foram consideradas como conseqüentes a lesões renais, que aliás, são relativamente freqüentes nas intoxicações crônicas.

### **1.1.2 Zinco (Zn)**

zinco (zn), é um metal branco azulado, pouco dúctil e pouco maleável à temperatura ambiente, brilhante logo que acaba de ser cortado, oxida rapidamente em contato com o ar e na presença de umidade. É insolúvel na água e nos solventes orgânicos usuais, seu ponto de fusão é 419,53°C e o ponto de ebulição é 907°C, Sp gr 7133 (25°C), valência 2.

Ele faz parte dos metais pesados e existe em forma bivalente nas suas combinações. Ele forma complexos com amoníaco, aminas, cianetos e halogênios.

A crosta terrestre superior contém cerca de 0,012% de zinco, blendas e espato de zinco são os minérios mais freqüentes deste elementos. O zinco existe na natureza apenas em forma de compostos conjuntamente com o chumbo. A concentração de zinco no solo varia entre 10 e 300 mg/kg. A concentração média na água do mar é de 1 - 10 µg/L.

Em conseqüência de determinadas atividades humanas, em países industrializados a concentração de zinco em alguns solos tem aumentado gradualmente nos últimos anos. As principais fontes poluentes de zinco no solo são as atividades de mineração metálica, o uso agrícola de lodo de esgoto e materiais compostados e o uso de fertilizantes e pesticidas.

O zinco pertence ao grupo de metais traço potencialmente mais perigosos para a biosfera. Estudos sobre concentrações excessivas de zinco nos solos relatam a sua possível absorção pelas plantas e conseqüentes efeitos adversos nas colheitas, na

alimentação humana e nos animais domésticos. Juntos com o cobre, níquel e cromo, o zinco é principalmente fitotóxico (ALLOWAY, 1990).

O zinco é usado principalmente como protetor de corrosão para produtos de ferro e aço em ligas. O zinco e seus compostos têm muitas aplicações, entre as quais se destacam : revestimento de metais por galvanoplastia, metalização ou imersão, preparação de ligas, fabrico de baterias, indústria têxtil, fotogravura, preparação de inseticida e de produtos farmacêuticos.

### **1.1.2.1 Ação Tóxica**

Uma toxicidade crônica por zinco, através de uma alta ingestão pela alimentação não é conhecida.

O zinco puro é atóxico, mas gases liberados pelo aquecimento do metal ou por reações químicas, podem irritar as vias respiratórias se inalados. Na estocagem e manuseio, utilizar os equipamentos usuais de segurança em laboratório como luvas, óculos de proteção e máscara (trabalhar em ambiente com ventilação adequada e manter os frascos sempre bem fechados ).

A inalação de vapores de zinco por exemplo na soldagem, leva à febre de vapores metálicos (febre de fundição) que é caracterização por náuseas, tosse e depressões. O envenenamento crônico após inalação foram descritos apenas em casos isolados (fibrose pulmonar). Doses altas de sais de zinco, ingeridas oralmente, levam a perturbações do trato gastro-intestinal (MANUAL GERENCIAMENTO DE RH ,1993).

### **1.1.3 Chumbo**

O chumbo (Pb) é um metal pesado macio e muito elástico. Ele pode ocorrer nos níveis de oxidação 0, +2 e +4, sendo que os sais de PbII são os mais freqüentes e os mais estáveis. Por outro lado, os compostos orgânicos do chumbo são derivados geralmente do chumbo tetravalente, seu ponto de fusão é 327,46 °C e o ponto de ebulição é 1749° C. O chumbo metálico oxida no ar com a formação de uma camada



protetora de óxido de chumbo. Em soluções aquosas, na presença de oxigênio, ele é transformado em hidróxido de chumbo.

O chumbo puro ocorre raramente na natureza, e é obtido principalmente de seus minerais, com a galena (PbS), a cerusita (PbCO<sub>3</sub>) e a anglesita (PbSO<sub>4</sub>). Minério de chumbo geralmente são minérios mistos com parcelas de grandeza variada de compostos de prata e zinco, mas também de cobre arsênio, antimônio e bismuto.

Segundo LARINI (1987), o chumbo ocorre como contaminante ambiental em consequência seu largo emprego industrial, destacando-se entre outras, a indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, de tintas e corantes, cerâmicas, gráfica e bélica.

Nos últimos anos a demanda de chumbo tem sofrido uma mudança quanto ao tipo de utilização. O emprego de chumbo sob forma metálica e em tintas tem diminuído, porém, sua utilização em indústrias de acumuladores tem aumentado gradativamente.

De acordo com SCHVARTSMAN (1991), a concentração na atmosfera foi estimada em cerca de 0,0005mcg/m<sup>3</sup>, enquanto a concentração em ambientes urbanos é variada, em virtude do grande número de fatores influenciadores, podendo, em determinadas circunstâncias, ultrapassar 350005 mcg/m<sup>3</sup>.

A concentração natural na água foi estimada em 1 a 10mcg/L, sofrendo porém acentuadas variações regionais. Água potável contém chumbo, considerando-se 50 mcg/L como níveis de rejeição. Quando a água permanece em depósito em recipientes ou tubulações ricas em chumbo, a concentração até 1mg/L.

A contaminação do solo pode advir de forma natural ou geológica, ou pode decorrer das atividades exercidas pelo homem, como mineração, indústria e transporte. O teor de chumbo nos solos varia de região, em regiões próximos de vias de tráfegos intenso, os teores são mais elevados que em áreas isoladas. Com relação às Quantidades de chumbo introduzida diariamente no organismo humano tem-se valor de 300 a 460 ug, que  
Corresponde fundamentalmente aos alimentos (220 a 400 ug), água ( 10 a 100 ug) e ar urbano (20 a 80 ug).

O longo tempo de resistência de chumbo no solo, associado à sua baixa solubilidade e liberdade relativa decorrentes da degradação microbiana, faz com que esse metal permaneça acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo. O chumbo é venenoso (ALLOWAY, 1990).

Segundo SCHVARTSMAN (1991), além do chumbo metálico, grande número de compostos inorgânicos, tais como arseniatos, cloretos, oxicloretos, carbonatos, sulfatos, cromatos, chumbo tetraetila, chumbo tetrametila etc. são usados nas mais diversas atividades industriais, entre as quais a fabricação de baterias continua sendo a principal. Além disso, são empregados como antidetonantes em combustíveis, na fabricação de inseticidas, vidros, cabos elétricos, tubulações, ligas metálicas, plásticos, material de impressão, tintas, vernizes, lacas e pigmentos.

#### **1.1.3.1 Ação Tóxica do Chumbo**

Segundo LARINI (1987), o chumbo provoca diversas alterações bioquímicas, todas deletérias, não existindo evidências de uma função essencial do mesmo no organismo humano.

O ingresso do chumbo no organismo se dá principalmente por inalação, seguida da ingestão.

As intoxicações do homem ou trabalhador podem ocorrer por exposição intensa, moderada ou leve; a curto, médio ou longo prazo, dependendo do grau de contaminação e tempo de exposição no ambiente em que vive ou ainda em que trabalha. Como saturnismo ou plumbismo, se entende a moléstia decorrente da intoxicação pelo chumbo a longo prazo.

O efeito tóxico baseia-se na inibição de várias enzimas do metabolismo da hemoglobina. O chumbo inicialmente é adsorvido fracamente nos eritrócitos e apenas uma quantidade pequena é eliminada em seguida. A maior parte é armazenada nos ossos e nos cabelos. Característica de um envenenamento crônico com chumbo é a chamada doença de chumbo, que manifesta-se por cansaço, falta de apetite, dor de

cabeça, cólicas dolorosas, anemia e a chamada orla de chumbo, que é um depósito de chumbo na margem da gengiva (MANUAL GERENCIAMENTO DE RH ,1993).

Conforme SCHVARTSMAN (1987), Admite-se que , em condições normais mais de 30% do chumbo do ar inalado é retido nos pulmões, mas que exposições a níveis atmosféricos de 2-3 mcg/m<sup>3</sup> não aumentam significativamente a concentração sanguínea. Cerca de 5 a 10% do chumbo ingerido são absorvido pelo tubo gastrointestinal, aparentemente sob alguma forma de controle dos mecanismos que regulam a absorção do cálcio e fósforo.

No sangue, o chumbo está em associação frouxa com os eritrócitos e a maior parte do metal absorvido tende a se depositar nos ossos. Nas primeiras 24 horas após absorção, menos de 5% são eliminados níveis orgânicos se faça pela excreção urinária e fecal em proporções semelhantes.

A absorção cutânea, somente é observada em pele lesada, mas alguns derivados orgânicos, como o chumbo tetraetila, são absorvidos mesmos através da pele intacta.

Após absorção o chumbo entra na corrente sanguínea, de onde é rapidamente retirado, depositando-se antes dos ossos, onde o faz sob a forma de trifosfatos, no fígado, rins, cérebro, pulmões, baço e medula, sob a forma de difosfato. No intoxicado recentes os ossos chatos apresentam uma concentração mais elevada em chumbo que os longos. Nestes, particularmente nas crianças, o metal se deposita mais nas zonas epifisárias.

O comportamento do chumbo em relação aos ossos é muito semelhantes ao do cálcio. Ingestão excessiva de fosfato favorece a deposição nos ossos enquanto baixo níveis de fosfato favorecem a mobilização do chumbo ósseo para os tecidos moles.

Ingestão excessivas de cálcio tem efeitos semelhantes. A vitamina D contribui para maior deposição do metal nos ossos, desde que o teor de fosfato seja suficiente. Acidose, hormônio paratireóideo, iodetos, bicarbonatos também favorecem a saída do chumbo dos ossos.

## **ANEXOS**

PROTOCOLE D'ESSAI DE LIXIVIATION  
D'UN DECHET SOLIDE  
INITIALEMENT MASSIF  
OU GENERE PAR  
UN PROCEDE DE SOLIDIFICATION

I - OBJET

Le présent protocole décrit :

- Le mode opératoire de définition des déchets auxquels il s'applique, par principe exclus du champ d'application de la norme expérimentale AFNOR X31-210 "Déchets - Essai de lixiviation" ;
- L'essai de lixiviation adapté à la nature et aux propriétés de ces déchets.

Le protocole comporte les trois sections suivantes :

- Section 1 : Test préliminaire de pré-sélection des déchets solides massifs ou solidifiés ;
- Section 2 : Tests de vérification de l'intégrité et de la pérennité de la structure physique ;
- Section 3 : Procédure d'essai de lixiviation réservée aux déchets ayant satisfait aux exigences assignées aux résultats des tests des sections 1 et 2 ci-dessus.

## **II - CHAMP D'APPLICATION**

Le présent protocole s'applique à des déchets solides de structure massive ou fragmentée grossière, considérés au niveau de leur production ou de leur stockage, ou issus de traitements de solidification de déchets liquides ou boueux, ou issus de traitements d'agglomération de déchets particuliers fins.

Les échantillons auxquels sera appliqué le présent protocole résulteront d'un échantillonnage réalisé suivant les règles de l'art et garantissant leur représentativité par rapport au lot de déchets pour lequel seront prises des décisions opérationnelles au vu des résultats obtenus par application du présent protocole et interprétation des caractéristiques des lixiviats.

## **III - SECTION 1 : Test préliminaire de pré-sélection**

### **III - 1. But**

Réaliser une première étape de sélection des déchets conduisant à distinguer :

- Les déchets admissibles aux épreuves de sélection plus poussée décrites par la section 2 ci-après,
- Les déchets non admissibles, à exclure du champ d'application des sections 2 et 3 du présent protocole et devant être soumis au protocole de la norme expérimentale AFNOR X31-210.

### **III - 2. Principe**

Vérification de la tenue physique à l'eau du matériau étudié, par mise en contact dans des conditions non pénalisantes mécaniquement.

Quantification de la dégradation de l'état physique (modification de granulométrie) du matériau et de son degré de solubilisation dans les conditions de l'essai.

### **III - 3. Echantillon à mettre en oeuvre**

Pour un déchet massif ou constitué exclusivement de fragments de masse supérieure à 120 grammes : constitution par fragmentation de plusieurs monoblocs de masse  $m_0 = 100 \text{ g} \pm 20 \text{ g}$ .

Dans le cas où l'opération précédente s'avère physiquement impossible ou difficile (obtention de fragments de masse inférieure à 80 g), on se référera au cas suivant.

Pour un déchet constitué de fragments inférieurs à 80 g :

- Si l'homogénéité du matériau est prouvée, prendre le nombre minimal de fragments pour constituer un échantillon de masse

$$m_0 = 100 \pm 20 \text{ g}$$

- Si le matériau est hétérogène ou d'homogénéisation non prouvée, constituer l'échantillon représentatif de masse minimale (échantillon primaire). Subdiviser ensuite cet échantillon primaire en classes granulométriques adéquates puis prélever une fraction de chacune des classes au prorata de sa participation à la masse totale pour constituer un échantillon final de masse  $m_0 = 100 \text{ g} \pm 20 \text{ g}$ . Dans le cas des fractions granulométriques les plus grossières où la masse du plus petit fragment sera encore trop importante, broyer les fragments le moins possible tout en permettant de satisfaire au critère de constitution ci-dessus et en respectant les règles générales de toute procédure d'échantillonnage.

Le nombre d'échantillons à mettre en oeuvre a été fixé à trois par grandeur mesurée, dans un souci de représentativité. Les résultats étant exprimés comme la moyenne des trois valeurs obtenues.

Tout déchet dont l'échantillon représentatif contiendrait moins de A % en masse de fragments initiaux de taille supérieure à 10 mm sera exclu de l'application de la suite du protocole et sera à soumettre à la norme AFNOR X31-210.

#### III - 4. Conditions générales de la mise en contact

- Nature de la solution d'immersion : Eau déminéralisée de résistivité  $> \text{à } 0,2 \text{ M ohms.cm}$
- Rapport massique eau/matière solide : 10
- Durée de la mise en contact : 16 heures
- Température de mise en contact :  $20^\circ \text{ C} \pm 5^\circ \text{ C}$ .

#### III - 5. Appareillage

- Flacon ouvert à l'air libre
- Grille - support (diamètre des mailles : 10 mm) placée horizontalement dans le flacon.

Les matériaux du flacon et de la grille doivent être adaptés et compatibles avec la nature du déchet étudié.

### III - 6. Mode opératoire

Constituer six échantillons de 100 g environ, comme indiqué ci-dessus en III-3.

Éliminer les fines pouvant se trouver à la surface du déchet, par retournements successifs, sans choc et sur toutes ses faces, sur une surface plane et propre. Il est considéré ici, pour la réalisation du test préliminaire que les fines qui accompagnent le déchet lors de son arrivée au laboratoire ne font pas partie de celui-ci.

Peser précisément les échantillons (masse  $m_0$ ).

Évaluer sur trois d'entre eux la masse du résidu sec  $m_{0s}$ , par séchage à l'étuve à  $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , jusqu'à masse constante ou, au maximum, pendant 24 heures.

Pour les trois autres, immerger le déchet en le déposant sur la grille, afin que toutes ses faces soient au contact de l'eau. En cas de déchet flottant, forcer son immersion par une grille supérieure maintenue fixe.

Au bout de 16 heures d'immersion, retirer le produit et le déposer sur une passoire plane en tôle perforée, de monture circulaire supérieure ou égale à 200 mm, à trous ronds de diamètre 10 mm, avec une section de passage supérieure ou égale à 50 % de la surface totale.

Étaler le produit sur la surface de la passoire et le laver délicatement, tout en évitant une désagrégation supplémentaire, d'une part avec son propre lixiviat, d'autre part avec un même volume d'eau déminéralisée supplémentaire.

Récupérer sur papier filtre la fraction  $m_{10}$  présente sur la passoire et la porter à l'étuve ( $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ), jusqu'à masse constante ou, au maximum, pendant 24 heures.

Peser la fraction  $m_{10}$  ainsi séchée, que l'on notera  $m_{10s}$ .

### III - 7. Mode d'expression du résultat

Expression du résidu sec à  $103^\circ\text{C}$  :

$m_0$  : masse de l'échantillon brut initial (3 valeurs)

$m_{0s}$  : masse de l'échantillon après séchage (3 valeurs)

Résidu à  $103^\circ\text{C}$  (% par rapport aux matières brutes) :

$$R_s (\%) = (m_{0s}/m_0) \times 100 \text{ (moyenne des trois valeurs)}$$



Fraction  $F_{10}$  des fragments résiduels de diamètre supérieur à 10 mm :

$m_o$  : masse de l'échantillon brut initial (3 valeurs)

$m_{10s}$  : masse de la fraction résiduelle après séchage (3 valeurs)

$R_s$  = Résidu à 103° C (moyenne des trois valeurs)

$$F_{10} (\%) = \frac{10\,000\ m_{10s}}{R_s\ m_o}, \text{ (moyenne des trois valeurs) en \% de la masse initiale sèche.}$$

### III - 8. Orientation du déchet à la suite du test préliminaire

- Si  $F_{10} \geq B\%$  (soit une fraction "soluble + fines"  $< (100 - B\%)$ ), le déchet est considéré comme apte à subir les épreuves de la section 2 ;
- Si  $F_{10} < B\%$  (soit une fraction "soluble + fines"  $\geq (100 - B\%)$ ), le déchet n'est pas apte à être classé parmi les déchets massifs, et devra donc être broyé à 4 mm pour subir la procédure décrite par la norme AFNOR X31-210.

Nota : La fraction solubilisable est prise en compte en tant qu'élément de fragilisation de la structure du matériau, du fait de l'augmentation de porosité qui en résulte.

## IV- SECTION 2 : Vérification de l'intégrité et de la pérennité de la structure solide

### IV - 1. But

Vérifier que l'état physique solide massif présumé au terme de l'application du test de la Section 1 est suffisamment stable pour éviter une désagrégation ultérieure significative du déchet dans les conditions de l'environnement naturel et, par conséquent, une augmentation de la lixiviation des polluants au contact des eaux.

### IV - 2. Principe

Détermination de quelques grandeurs élémentaires caractérisant la nature ou le comportement du déchet.

Réalisation de cycles successifs d'humidification-ressuyage

Tests de résistance mécanique avant et après la réalisation des cycles successifs ci-dessus, permettant de juger de leur influence sur le comportement du matériau à long terme.

### IV - 3. Echantillons à mettre en oeuvre

Le déchet ayant été jugé apte à subir les essais de la section 2, donc classé parmi les déchets massifs, deux situations sont alors possibles :

- Le produit est constitué de blocs, avec possibilité de tailler des éprouvettes 4 x 4 x 8 cm : on procède alors au tronçonnage à sec d'éprouvettes 4 x 4 x 8 cm dans un bloc avec un débordement supérieur à 2 cm sur chaque arête.

Nota : Le recours éventuel à des éprouvettes cylindriques carottées à sec pourra être admis. Celles-ci devront avoir une surface totale égale, à  $\pm 10\%$ , à celle de l'éprouvette 4 x 4 x 8 cm, soit 160 cm<sup>2</sup>.

- Le produit s'avère être trop morcelé, et donc inapte à la taille d'éprouvettes 4 x 4 x 8 cm : on procède alors à son broyage grossier et l'on ne conserve pour les tests ultérieurs que la phase granulométrique comprise entre 10 et 20 mm.

### IV - 4. Détermination de quelques grandeurs élémentaires

Préalablement aux tests permettant la vérification de l'intégrité et de la pérennité de la structure solide des déchets étudiés, des mesures simples et rapides seront entreprises dans le but d'apporter des renseignements complémentaires quant à la nature chimique globale et au comportement de ces derniers. Les mesures seront réalisées sur trois échantillons distincts, l'interprétation s'effectuera sur la moyenne des trois valeurs obtenues.

#### IV - 4.1. Résidu de séchage

Résidu de séchage à  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  R<sub>s</sub>, permettant d'apprécier l'humidité du déchet brut initial, nécessaire également pour l'expression des résultats ultérieurs (quantification de la fraction lixiviable). Sa détermination a été effectuée lors du test préliminaire.

#### IV - 4.2. Capacité d'absorption en eau (C.A.E.)

Capacité d'absorption en eau caractérisant la porosité apparente du déchet.

- Mode opératoire : Sécher trois échantillons de masse  $100\text{ g} \pm 20\text{ g}$  dans une étuve ventilée à  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , et ce jusqu'à masse constante. (On pourra éventuellement utiliser la moitié des échantillons séchés au cours du test préliminaire pour déterminer le résidu sec). Les peser. Les immerger dans de l'eau déminéralisée pendant 16 heures à la température ambiante. Au bout de 16 heures, placer les échantillons sur un tamis permettant un libre écoulement de l'eau, et ce jusqu'à égouttage complet.

- Expression des résultats :

$m_e$  : masse de l'échantillon saturé en eau après égouttage (3 valeurs)

$m_{os}$  : masse de l'échantillon séché à  $103^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$  (3 valeurs)

Le résultat s'exprime par la Capacité d'Absorption en Eau C.A.E., exprimée en % de la masse de l'échantillon saturé en eau.

$\text{C.A.E. } (\%) = ((m_e - m_{os}) \times 100 / (m_e))$  (moyenne des trois valeurs).

- Interprétation des résultats :

Si  $\text{CAE} < C \%$ , le déchet sera admis à subir la suite du présent protocole.

Si  $\text{CAE} \geq C \%$ , le déchet sera exclu du présent protocole et subira le test normalisé AFNOR X31-210.

#### IV - 5. Test d'humidification-ressuyage

##### IV - 5.1. Appareillage

Totalement identique à celui utilisé lors du test préliminaire, il se compose d'un flacon à large ouverture, d'axe horizontal permettant d'une part la mise en place d'une grille horizontale d'ouverture 4 mm, d'autre part de poser sur cette dernière l'éprouvette de  $4 \times 4 \times 8$  cm ou les granulats 10-20 mm devant subir 6 cycles d'immersion-ressuyage successifs.

##### IV - 5.2. Mode opératoire

Prendre une éprouvette  $4 \times 4 \times 8$  cm ou, dans le cas de non-réalisation possible d'éprouvette, un volume équivalent de granulats 10-20 mm. Éliminer les fines de surface en procédant à des retournements successifs sans choc.

Peser précisément l'échantillon.

Immerger le déchet en le plaçant dans une enceinte grillagée de 4 mm, elle-même suspendue dans le flacon. Remplir le flacon, lentement par le bas, avec un volume d'eau déminéralisée correspondant à 10 fois la masse du déchet, identique à celle utilisée lors du test préliminaire, en veillant à ce que toutes les faces de l'échantillon soient parfaitement en contact avec l'eau.

Au bout de 24 heures d'immersion, retirer le produit étudié et le déposer sur une passoire en tôle perforée à trous ronds de diamètre 10 mm avec une section de passage couvrant environ 50 % de la surface totale.

Procéder alors délicatement au lavage du déchet avec son propre lixiviat afin de récupérer l'ensemble des particules < 10 mm.

Le lixiviat obtenu est alors filtré sur filtre de porosité 0.45  $\mu$ .

L'ensemble de la fraction insoluble < 10 mm, libérée lors de l'opération est quantifiée après séchage à  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Cette valeur est ramenée à 100 g de matière sèche de déchet initial. La même détermination est effectuée sur la fraction solubilisée.

La filtration effectuée, le déchet est alors exposé à l'air (à une température voisine de  $20^{\circ}\text{C}$ ) pendant 24 heures (phase de ressuyage).

Au terme de cette exposition, le matériau résiduel (granulométrie > 10 mm) est disponible pour la réalisation d'un nouveau cycle. Un total de 6 cycles est ainsi réalisé avec, à chaque cycle, une mesure de la masse des substances insolubles < 10 mm et des substances solubles libérées. L'eau est renouvelée après chaque cycle.

Le test sera réalisé sur trois échantillons distincts.

#### IV - 5.3. Expression des résultats

Soient  $m_i$  la masse des insolubles < 10 mm (après séchage à  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) produite lors d'un cycle (3 valeurs).

$m_s$  la masse des solubles produite lors d'un cycle (3 valeurs).

$m_o$  la masse du déchet brut initial (non séché) (3 valeurs).

$R_s$  le % de résidu sec à  $103^{\circ}\text{C}$  déterminé sur le déchet brut initial (moyenne).

On exprimera pour chaque cycle n :

- La masse  $(m_i)_n$  de matière insoluble de granulométrie inférieure à 10 mm libérée au cours du cycle ;
- La masse  $(m_s)_n$  de matière soluble libérée au cours du cycle.

Et pour l'ensemble des 6 cycles :

- La fraction  $F_i$  de matière particulaire de granulométrie inférieure à 10 mm libérée à partir de l'échantillon :

$$F_i (\%) = \frac{10\,000 \sum_{n=1}^{n=6} (m_i)_n}{m_o \times R_s}$$

- La fraction  $F_s$  de matière soluble libérée à partir de l'échantillon :

$$F_s (\%) = \frac{10\,000 \sum_{n=1}^{n=6} (m_s)_n}{m_o \times R_s}$$

Cette quantification sera complétée par toute observation utile sur l'aspect et le comportement du matériau étudié au cours des cycles successifs auxquels il est soumis.

#### IV - 5.4. Interprétation des résultats

Si  $F_i$  est inférieure à E % et  $F_s$  inférieure à F %, le matériau solide résiduel sera soumis aux mesures de résistance mécanique décrites en IV-6.

Si  $F_i$  est supérieure à E % ou  $F_s$  supérieure à F %, le déchet sera considéré comme de structure solide non pérenne et soumis à l'application de la norme AFNOR X31-210.

### IV - 6. Essais de résistance mécanique

#### IV - 6.1. Objectif

Caractérisation de la résistance du déchet dans son état initial et au terme des cycles d'humidification-ressuyage en vue d'apprécier la pérennité de la structure massive du matériau.

Deux types d'essais seront réalisés : essai de résistance à la compression, dans le cas où le matériau peut être amené à l'état d'éprouvettes répondant aux spécifications des normes relatives à ce type d'essai ; dans le cas contraire, essai d'érosion sur les matériaux granulaires.

#### IV - 6.2. Echantillons à mettre en oeuvre

- Test de résistance en compression

1°) - Epreuves parallélépipédiques 4 x 4 x 8 cm de matériau brut initial.

2°) - Epreuves parallélépipédiques 4 x 4 x 8 cm ayant subi les cycles d'humidification-ressuyage, sous réserve que l'état de celles-ci permette l'application du test.

- Test de résistance à l'érosion

1°) - Fraction comprise entre 10 et 20 mm de matériau brut initial, préparée selon les spécifications du paragraphe III - 3.

2°) - Fraction comprise entre 10 et 20 mm ayant subi les cycles d'humidification-ressuyage.

#### IV - 6.3. Protocole du test de résistance en compression

L'essai de compression est effectué sur des éprouvettes parallélépipédiques 4 x 4 x 8 cm, considérées comme des demi-prismes selon le paragraphe 9.3 de la norme NF EN 196-1 de mars 1990, en respectant les caractéristiques communes et particulières des machines hydrauliques pour essais de compression, décrites dans les normes NF P 18-411 et NF P 18-412 de décembre 1981.

Les essais seront menés sur trois échantillons distincts.

Les résultats seront exprimés en kN (kilonewton) par unité de surface (cm<sup>2</sup>). L'interprétation des résultats se fera à partir de la moyenne R<sub>c</sub> des trois essais.

#### IV - 6.4. Test de résistance à l'érosion

- Appareillage utilisé : Flacon cylindrique en verre de 1 l à large ouverture, d'un diamètre intérieur d'environ 10 cm, comportant, à l'intérieur, au long d'une de ses génératrices, une "lame" en PVC rigide collée, de 1 cm de haut, jouant le rôle de contre-pale lors de la rotation de l'ensemble, en position horizontale.

Appareil d'agitation à rouleaux permettant d'assurer au flacon ci-dessus 60 rotations par minute.

- Mode opératoire : Une masse m<sub>0</sub> = 100 ± 20 g de granulométrie comprise entre 10 et 20 mm est pesée précisément, puis placée dans le flacon en verre décrit ci-dessus. L'ensemble est installé sur l'agitateur à rouleaux. La durée de l'agitation sera de 10 minutes.

Au terme de l'opération les fractions granulométriques supérieures (m<sub>s</sub>) et inférieures (m<sub>i</sub>) à 4 mm sont séparées par tout moyen approprié, et pesées. Ce seuil de 4 mm a été choisi pour éviter de prendre en compte la fraction de blocs érodés en dessous de 10 mm et ne faisant pas partie de la fraction issue de l'érosion de ces mêmes blocs.

- Expression des résultats : Les résultats de l'essai sont exprimés sous forme du pourcentage massique de l'échantillon utilisé se trouvant dégradé sous la forme de fragments supérieurs à 4 mm :

$$R_{\text{é}} (\%) = \frac{100 \times m_s}{m_0}$$

L'interprétation des résultats se fera à partir de la moyenne des trois essais.

#### IV - 6.5. Interprétation des résultats

Seront considérés comme ayant une structure solide insuffisamment résistante et renvoyés à l'application de la norme AFNOR X31-210 :

- les déchets susceptibles d'être réalisés à l'état d'éprouvette :
  - ayant, à l'état initial, une résistance à la compression  $R_c$  inférieure à  $G \text{ kN/cm}^2$ ,

ou

  - dont la résistance à la compression mesurée au terme des 6 cycles d'humidification-ressuyage a été réduite de plus de  $H \%$ .
- les déchets non façonnables en éprouvettes :
  - manifestant, à l'état initial, une résistance à l'érosion  $R_e$  inférieure à  $I \%$ ,

ou

  - dont la résistance à l'érosion, mesurée au terme des 6 cycles humidification-ressuyage, a été réduite de plus de  $J \%$ .

### IV- SECTION 3 : Test de lessivage

#### V - 1. But

La présente section a pour but de définir le mode opératoire de l'essai de lessivage à appliquer aux déchets ayant successivement satisfait aux critères de sélection définis aux sections 1 et 2 ci-dessus.

Le lessivat obtenu sera disponible pour la réalisation d'analyses et essais dont la définition et le mode d'interprétation des résultats sortent du cadre de la présente norme.

#### V - 2. Principe

Réalisation d'opérations successives de mise en contact d'un échantillon de déchet sous forme d'éprouvette unique ou sous forme d'un ensemble de fragments de granulométrie définie, avec un volume déterminé d'eau déminéralisée. Séparation du lessivat obtenu au terme de chaque opération de contact.

Tout en étant adaptées à l'état physique du matériau à traiter, les conditions générales de la procédure s'approcheront autant que possible de celles définies dans le cadre de la norme AFNOR X31-210, section 3.

### V - 3. Echantillon à mettre en oeuvre

Echantillon de déchet ayant satisfait aux critères de sélection décrits aux sections 1 et 2 précédentes, et se présentant, selon le cas, sous une des deux formes suivantes :

- Eprouvettes tronçonnées aux dimensions 4 x 4 x 8 cm (cas des déchets solides initialement massifs) à partir d'un bloc de taille suffisante pour avoir un débordement d'au moins 2 cm sur chaque arête,
- Fractions granulométriques inférieures à 20 mm, obtenues par broyage de durée et d'intensité minimales de la totalité de l'échantillon transmis au laboratoire, pour réduire celui-ci en fragments inférieurs à la dimension ci-dessus (cas des déchets non façonnables sous forme d'éprouvette telle que définie précédemment).

### V - 4. Conditions générales de la mise en contact

- Nature de la solution de lixiviation : Eau déminéralisée de résistivité > à 0,2 M ohms.cm
- Rapport massique Eau/Echantillon solide égal à 10
- Mise en contact déchet/solution sous agitation permanente
- Fréquence d'agitation : 60/min
- Durée d'agitation : 16 heures
- Température de mise en contact : 20° C ± 5° C.

### V - 5. Appareillage

- Dispositif d'agitation : agitateur à plateau permettant la mise en mouvement alternatif linéaire d'amplitude 3 cm du flacon ci-dessous, placé horizontalement, dans la direction de son grand axe.
- Flacon hermétiquement bouché, dont le volume se rapproche le plus possible de 2 fois le volume d'eau nécessaire et muni d'un dispositif de suspension ou exposition, en position fixe, de l'échantillon.



Les matériaux du flacon doivent être adaptés et compatibles avec la nature du déchet étudié.

Afin d'éviter une abrasion possible du déchet, on dispose celui-ci dans un panier en matière plastique (mailles 10 mm), lui-même posé sur un socle, afin que :

- Seule l'eau soit agitée et non pas le déchet,
- Toutes les faces du déchet soient au contact de l'eau,
- Le déchet soit immergé en permanence durant l'agitation.

Dans le cas d'un déchet broyé entre 10 et 20 mm, les boulettes seront installées dans un panier de volume identique à un panier pouvant contenir une éprouvette 4 x 4 x 8 cm, les fines issues du broyage étant introduites sous agitation manuelle (cf norme X31-210) au prorata du ratio fines < 10 mm et fraction > 10 mm, obtenu à l'issue du broyage.

#### **V - 6. Mode opératoire**

- V - 6.1.** Peser la masse de déchet utilisée pour l'essai et noter le résultat.
- V - 6.2.** Installer, dans le sens de la longueur du flacon, le panier contenant le déchet. Maintenir un espace compris entre 0,5 et 1 cm entre le panier et la paroi inférieure du flacon. Remplir lentement, par le bas, le flacon avec de l'eau déminéralisée (rapport massique eau/matière solide égal à 10).
- V - 6.3.** Après 16 heures d'agitation, séparer le lessivat du déchet résiduel, soit par filtration sur un filtre de diamètre moyen de pores de  $0,45 \mu$ , précédée éventuellement d'une filtration grossière, soit par centrifugation à au moins 2 000 g afin d'obtenir un lessivat limpide, suivie d'une filtration ( $0,45 \mu$ ).
- V - 6.4.** Renouveler deux fois les opérations précédentes. La procédure est modifiée à partir du deuxième lessivage, en remplaçant la masse de l'échantillon par l'intégralité de la phase solide subsistante, le volume d'eau restant le même que précédemment.
- V - 6.5.** La phase aqueuse qui constitue chacun des lessivats proprement dits est conservée séparément pour toute opération ultérieure de caractérisation, après traitement préalable éventuel, en fonction des objectifs recherchés.
- V - 6.6.** Le test de lessivage sera réalisé sur trois échantillons distincts dans un souci de représentativité.

PROPOSITION PROVISOIRE DE VALEURS SEUILS

Symbole figurant dans le texte du protocole	Unité	Valeur seuil ou limite proposée
A	adimensionnel (pourcentage)	70 %
B	" "	80 %
C	" "	40 %
E	" "	15 %
F	" "	15 %
G	k N/cm <sup>2</sup>	0,1 kN/cm <sup>2</sup>
H	adimensionnel (pourcentage)	30 %
I	" "	90 %
J	" "	10 %

