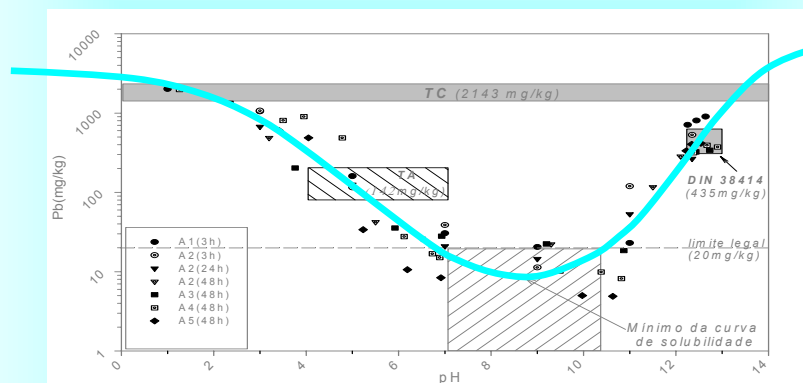




PROCESSOS DE INERTIZAÇÃO E VALORIZAÇÃO DE CINZAS VOLANTES

Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos



Margarida Maria João de Quina

Coimbra, 2005

PROCESSOS DE INERTIZAÇÃO E VALORIZAÇÃO
DE CINZAS VOLANTES - Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, com vista à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Margarida Maria João de Quina

Orientador: Prof. Doutora Rosa Maria de Oliveira Quinta Ferreira

Co-orientador: Prof. Doutor João Carlos Moura Bordado

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

Coimbra, 2005

*“...possivelmente não diria tudo o que penso,
mas certamente, pensaria tudo o que digo.”*

Gabriel Garcia Marquez

*“Tudo que faço ou medito
fica sempre na metade.
Querendo, quero o infinito.”*

Fernando Pessoa

Dedico este trabalho aos meus filhos

Inês e Miguel

Agradecimentos

Foi graças ao contributo de inúmeras pessoas que este trabalho foi possível, e como tal gostaria de lhes prestar o meu sincero reconhecimento.

Em primeiro lugar, agradeço à Prof. Doutora Rosa Maria Quinta Ferreira, que nestes últimos anos, e apesar de todas as dificuldades, tem representado um papel maior que o de simples orientadora. Para além da admiração que me merece em termos do rigor e capacidade científica, é a vertente humana que mais me tem ajudado nestes anos.

O Prof. Doutor João Carlos Moura Bordado, sendo co-orientador, professor, consultor e optimista, só poderia ter um contributo fundamental na indicação de direcções, tendo sempre contribuído de forma positiva e com uma visão prática da realidade.

À Eng. Maria João Bastos só posso dizer obrigado, uma vez que ela foi quem mais contribuiu para a realização do imenso trabalho analítico. Nunca se poupou a esforços sempre que foi necessário, mantendo sempre uma atitude de rigor. Também a Eng. Micaela Soares, teve um contributo relevante nas análises morosas com a câmara de grafite.

Agradeço ao Eng. João Barata, Director Adjunto de segurança e qualidade da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos – Valorsul, e ao Eng. Luís Alves, os quais sempre se mostraram entusiastas para propor novos desafios. Também o Sr. Almeida e o Sr. Joaquim foram muito atenciosos durante o processo de amostragem no processo industrial de inertização.

Agradeço ao Eng. Carlos Vale por todas as discussões e opiniões acerca de diversos assuntos, bem como à disponibilidade demonstrada para a realização de análises nos laboratórios do IPIMAR. Também o Prof. van der Sloot (ECN- Holanda), sendo um cientista de referência internacional nos processos de lixiviação e nos métodos de solidificação/estabilização, foi sempre muito amável e diligente no envio de informação que muito enriqueceu este trabalho.

A todos os colegas do DEQ agradeço o apoio sempre manifestado.

Aos alunos Isabel Castelo Branco, Ana Catarina Santos, Célia Sousa, Antonino Duarte, Ana Sofia Simões, Sandra Fernandes e Ana Margarida Fernandes, agradeço a colaboração na realização de alguns testes laboratoriais. Todos eles foram de um empenhamento exemplar.

Aos funcionários do DEQ, e nomeadamente à Sr.^a Dulce Pancas, Sr. António Amado e Sr. José Santos agradeço a ajuda na resolução de problemas ao nível da execução laboratorial.

Também diversas pessoas do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro de Coimbra tiveram um papel relevante no decurso deste trabalho. Gostaria de destacar o Doutor Sousa Correia, Eng. Maria Carlos Figueiredo, Eng. Olga Ramos, Eng. Marisa Almeida, Eng. Regina Santos, Eng. Valente, Bárbara Cardoso e Francisco Geraldo. O Sr. Joaquim Martins (Cimpor-Souselas), a Eng. Cristina Freire (Maxit), a Eng. Célia Lopes (Secil- Maceira), a Doutora Anna Skroce (GBC), e o Doutor João Gomes (ISQ), todos eles contribuíram em algum momento e como tal não podem ser esquecidos.

Agradeço a toda a minha família e amigos. Eles são extraordinários e tiveram um papel fundamental, não só por me terem ajudado a seguir em frente, mas também a suportar as perdas irrecuperáveis que tive no decurso do trabalho. Houve momentos muito difíceis. Percebi que há de facto, pessoas insubstituíveis, e como tal serão para sempre guardadas no meu coração. Mãe, continuas a ser a minha mãe. Também o meu pai, irmãos, sobrinhos e cunhados são uma família que me enche de orgulho.

Finalmente, um muito obrigado para aqueles que comigo partilham o lar: Victor, Inês e Miguel. A minha filha Inês foi, sem dúvida, a mais prejudicada nos últimos anos, e apesar das vezes sem conta que lhe pedi desculpa, tenho de lhe dizer “obrigado minha querida” porque sempre me deu as melhores razões do mundo para não desistir. O nascimento do Miguel foi o meu alento final para chegar à meta. Foi uma dádiva dos céus, que chegou em boa hora.

Espero que este trabalho não represente um fim, mas antes um princípio...

Resumo

No presente estudo foi considerado um subproduto do processo industrial de incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU), designado por resíduo de controlo de poluição (RCP) atmosférica, ou de um modo mais generalista por “cinzas volantes”. O trabalho decorreu em estreita colaboração com a unidade de incineração da área de Lisboa (Valorsul), a qual forneceu as amostras de resíduo e muita da informação técnica relevante.

Os principais objectivos centraram-se na análise dos processos de tratamento dos RCP por estabilização química e através de tratamentos de solidificação/estabilização, tendo em vista o melhoramento do processo industrial. Considerando as actuais políticas de gestão de resíduos, uma outra vertente consistiu na avaliação da possibilidade de valorização deste tipo de resíduos na produção de materiais cerâmicos, designadamente em agregados leves.

Foi dada particular relevância ao processo de amostragem, de modo a obter amostras representativas do processo industrial, tendo sido recolhidas 5 amostras ao longo de mais de 2 anos. Também ao nível laboratorial, a subamostragem foi efectuada de modo a utilizar quantidades representativas, homogéneas e não segregadas. Tendo em consideração os principais objectivos do trabalho (tratamento e valorização) foi efectuada uma extensa caracterização física e química dos RCP de incineração de RSU, uma vez que sendo estes resíduos relativamente recentes em Portugal, não haviam sido caracterizados anteriormente. Na caracterização física foram determinados parâmetros como a distribuição da granulometria, porosidade, área de BET, massa volúmica, perda ao fogo e humidade. Ao nível da caracterização química foram analisados os teores elementares totais (através de digestões ácidas), as quantidades potencialmente lixiviáveis, tendo sido realizado um estudo aprofundado do comportamento de lixiviação. A avaliação da conformidade do resíduo foi efectuada através de diversas normas internacionais (DIN 38414-S4; AFNOR X31-210; TCLP; NEN 7343) uma vez que aquando da realização dos estudos Portugal não possuía legislação específica, encontrando-se também a UE numa fase de desenvolvimento de normas. A análise da influência do pH no comportamento das espécies químicas mais relevantes (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu*, *K*, *Na*, *Ca*, *Cl* e SO_4^{2-}), permitiu verificar que pode haver padrões de libertação muito distintos, desde elementos anfotéricos (*Pb*, *Zn*), oxi-aniões (*Cr*) e espécies cuja libertação é praticamente independente do pH (*Na*, *K*, *Cl*). Foi também investigada a importância da razão líquido/sólido na libertação dos diversos elementos, através de testes dinâmicos e testes descontínuos, tendo sido observado que as espécies associadas a sais solúveis são facilmente libertadas para o meio ambiente num curto espaço de tempo. Para outros elementos (*Pb*, *Zn*) a libertação pode ser muito gradual, não se prevendo que as quantidades obtidas nos testes descontínuos possam ser atingidas. O comportamento de lixiviação permitiu identificar como principais problemas deste resíduo, as elevadas quantidades de metais pesados (principalmente *Pb*, *Cr* e *Zn*) que podem ser libertados para o meio ambiente, bem como a elevada fracção solúvel (sobretudo associada a *Cl*, *K*, *Na* e *Ca*). De facto, o principal impacte ambiental negativo dos RCP resulta dos processos de lixiviação, os quais produzem soluções com características de toxicidade para os seres vivos.

A especiação química revelou ser fundamental para compreender os processos de lixiviação, e apesar da complexidade da matriz sólida, as análises por difracção de raios-x (XRD) permitiram identificar como principais fases cristalinas *CaOHCl*, *NaCl*, *KCl*, *CaCO₃*, *Ca(OH)₂*, *SiO₂* e *CaSO₄*. Através de fluorescência de raios-x (XRF) foram identificadas cerca de 20 espécies químicas constituintes da matriz, sendo o cálcio e o cloro os elementos maioritários.

Os métodos de solidificação/estabilização (S/S) imobilizam eficazmente os metais pesados, sendo no entanto, os sais solúveis susceptíveis de serem libertados em quantidades significativas. Foi também possível concluir que podem ser usadas formulações alternativas ao tratamento actualmente utilizado na indústria (imobilização em matriz sólida à base de cimento), as quais podem consistir na redução da quantidade de cimento, a utilização de cinzas volantes de carvão e outros tipos de cimento, bem como o uso de aditivos (fosfatos ou silicatos), sendo facilmente garantida a eficácia em relação aos metais, mas não em relação aos sais solúveis. Os estudos de estabilização que envolveram diversos aditivos reactivos (fosfatos, silicatos, carbonatos, agentes complexantes, sulfuretos e glioxal) revelaram resultados satisfatórios para resolver o problema da lixiviação da generalidade dos metais pesados (*Pb*, *Zn*, *Cd*, *Cu*, *Ni*), com a excepção do *Cr*, relativamente ao qual não se observou melhorias efectivas. A realização de testes de lixiviação ao longo do tempo, permitiu verificar que as emissões das diversas espécies para o meio ambiente diminuem à medida que o tempo de cura das matrizes à base de cimento aumenta. A análise de impacte ambiental, tendo em vista a utilização destes resíduos como material de construção, mostrou que os produtos S/S não devem ser utilizados directamente em aplicações práticas, uma vez que falham os critérios em relação aos sais solúveis, sendo *Cl* o anião mais problemático. Deste modo, será de interesse considerar a possibilidade da aplicação de processos de pré-tratamento que incluam a lavagem do resíduo.

Foi ainda objectivo deste estudo a utilização de modelos matemáticos capazes de identificar os processos de libertação das substâncias poluentes dos sólidos resultantes do tratamento final. Verificou-se neste âmbito, que o modelo matemático que considera apenas os fenómenos difusionais (MD_1D) se revela útil (dada a sua simplicidade) para descrever a libertação de poluentes a partir de matrizes sólidas à base de cimento, tendo-se observado algumas limitações nas previsões quando os tempos de desmoldagem são da ordem dos 28 dias. Para tempos de cura superiores (por exemplo, 1 ano), o ajuste pode ser muito satisfatório, em particular para o *Ca*. O confronto entre resultados experimentais de lixiviação e a solução analítica do modelo matemático, permitiu determinar coeficientes de difusão efectivos para diversas espécies, tendo sido também obtidos os factores de retenção física e retenção química. As ordens de grandeza dos coeficientes de difusão evidenciam que há espécies com elevada mobilidade na matriz sólida (*Na*, *K* e *Cl*), elementos com mobilidade moderada (*Ca*) e outros com uma mobilidade muito reduzida (*Pb*, *Cd* e *Cr*). Os factores de retenção química dos metais tóxicos indicam que a sua imobilização química é muito elevada.

Relativamente à valorização dos resíduos, foi analisada a possibilidade de incorporar os RCP em materiais cerâmicos (agregados leves), tendo sido concluído ser tecnicamente possível esta utilização. Verificou-se que se a quantidade de resíduo utilizado for baixa (máximo 3%), os agregados produzidos apresentam características comercialmente aceitáveis. Estes estudos mostraram que a incorporação do resíduo nos materiais cerâmicos aumenta a sua massa específica aparente, resistência mecânica e absorção de água, e diminui a capacidade de expansão dos agregados. Foi observado que à medida que a percentagem de RCP aumenta, as emissões de *HCl* também aumentam, traduzindo-se num impacte ambiental negativo. Na prática, existem soluções técnicas para neutralizar as emissões gasosas ácidas, ou remover os cloretos dos resíduos sólidos por processos de lavagem. Foi concluído ainda que ao nível dos processos de lixiviação, os agregados leves produzidos laboratorialmente não constituem perigo para o meio ambiente.

Em suma, os esforços de investigação futura devem incidir sobretudo nos processos de remoção dos sais solúveis, os quais apresentam um efeito deletério tanto ao nível dos tratamentos como das possíveis vias de valorização. Uma remoção eficaz destes sais poderá permitir reintroduzir os RCP no ciclo dos materiais de construção.

Abstract

This work involves a by-product from the municipal solid waste (MSW) incineration process, usually referred as Air Pollution Control (APC) residues, or simply as “fly ashes”. The study was conducted in co-operation with an incineration plant in the area of Lisbon (Valorsul), which supplied the material samples.

The main objectives of the study address the treatment of the APC residues by chemical stabilization and through solidification/stabilization (S/S), aiming the improvement of the industrial process. Taking into account the European policies of waste management, the possibility of valorisation of the APC residues by incorporation into ceramic materials (lightweight aggregates) was also evaluated.

Five samples were taken from the industrial process during more than two years by using a composed sampling strategy, in order to obtain representative amounts.

The study involved the physical and chemical characterization of the APC residues, with the physical properties focused the loss on ignition (LOI), moisture content, particle size distribution, density, porosity and specific surface area. At chemical level, the total content of several elements, total availability and the leaching behaviour were evaluated.

For the compliance analysis, several international testes were performed (DIN 38414-S4; AFNOR X31-210; TCLP; NEN 7343). The influence of pH on the behaviour of the more important chemical species (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu*, *K*, *Na*, *Ca*, *Cl* e SO_4^{2-}) was assessed, and some different patterns were identified, namely the amphoteric behaviour (*Pb*, *Zn*), oxi-anions (*Cr*) and also elements that are released independently of the pH values of the solution (*Na*, *K*, *Cl*). The effect of the liquid/solid ratio on the leaching processes was also considered through dynamic tests and batch experiments, being observed that the chemical species associated to the soluble salts were easily released to the environment in a short period, while other elements (*Pb*, *Zn*) were released very slowly. The leaching studies have shown that the main environment problems of the APC residues are related to the high quantities of some toxic heavy metals (mainly *Pb*, *Cr* and *Zn*) as well as with soluble salts (mostly associated with *Cl*, *K*, *Na* and *Ca*).

The chemical speciation is fundamental for understanding the leaching processes, and in spite of the complexity of the solid matrix, the x-ray diffraction (XRD) allowed for the identification of the main crystalline phases (*CaOHCl*, *NaCl*, *KCl*, *CaCO₃*, *Ca(OH)₂*, *SiO₂* and *CaSO₄*). Through x-ray fluorescence (XRF) about 20 chemical species of the solid matrix were identified, being the calcium and chloride the major elements.

The methods of solidification/stabilization (S/S) led to the immobilization of toxic species in a very efficient way, whereas the soluble salts still continue to be released in significant quantities. It was also concluded that alternative formulations to the one used at industrial level can be employed, which can involve the reduction on the cement quantity, the utilization of coal fly ashes, as well as the addition of chemical substances (such as phosphates and silicates). In all cases, the high efficiency of the immobilization of heavy metals is guaranteed.

The stabilization studies with chemical additives made use of soluble phosphates (H_3PO_4), soluble silicates ($Na_2O.SiO_2$), carbonates (Na_2CO_3), chelating agents ($C_5H_{10}NNaS_2.3H_2O$), sulphides ($NaHS.xH_2O$) and glyoxal ($C_2H_2O_2$), and in general all of them revealed to be very efficient on the stabilization of the heavy metals, but no significant improvement on the immobilization of chromium was observed. The leaching tests performed during several days, allowed to conclude that the releasing quantities decrease as the cure time of the cement matrices increases. The environmental impact

evaluation concerning the use of APC residues as construction materials indicates that the products S/S can not be directly used in practical applications since they do not comply with the regulatory values of chloride. Therefore, it is advisable to consider pre-treatment processes including washing procedures of the APC residues.

Another goal of this study was centred on the utilization of mathematic models able to identify the releasing processes of pollutants from the solid matrices. The simple model that considers only the diffusion phenomena at one dimension (MD_1D) proved to be useful for describing the releasing processes, revealing however some limitations, when the time of cure is about 28 days. Nevertheless, when the time of cure is longer (for example, more than one year) the fitting to the experimental results was very good, in particular for calcium. By comparing the experimental leaching results with the predictions of the mathematical model, the effective diffusion coefficients could be determined, as well as the physical and chemical retention factors. The magnitude of the diffusion coefficients showed that there are species that have high mobility (*Na*, *K* and *Cl*), others have fair mobility (*Ca*) while others are slowly released (*Pb*, *Cd* and *Cr*). The values of the chemical retention of the toxic heavy metals indicate that their chemical immobilization is very efficient.

In relation to the utilization of APC residues, the possibility of producing ceramic materials was tested, in particular in what concerns incorporation in lightweight aggregates to be further used in construction industry. When the amount of APC residues used is low (3% at maximum), the lightweight aggregates produced showed acceptable commercially characteristics. In order to evaluate the performance of these materials the main properties were determined, and it was concluded that as the amount of APC residues increase the specific density, the mechanical strength and water absorption also increases, whereas the bloating capacity decreases.

The gaseous emissions of *HCl* are enhanced as the amount of APC residues is increased, being therefore the environmental impact negative. However, in practice some technical solutions are available in order to overcome this drawback, such as acid neutralization of gases or removal of the *Cl* by washing processes. On the other hand the environmental impact through the leaching processes of lightweight aggregates that include APC residues was not significant.

The future research in this field should be mainly directed to the optimization of the soluble salts removal, since they have a negative effect in all treatments techniques or valorisation solutions. In fact, if the soluble salts are able to be efficiently removed the APC residues may be safely integrated in the cycle of the building materials.

Índice

Resumo	vii
Abstract	ix
Glossário e Acrónimos	xv
Nomenclatura	xix
1 - Introdução	1
1.1- Motivação e organização do trabalho	2
1.2- Resíduos Sólidos Urbanos (RSU).....	5
1.3- A incineração de RSU	10
1.3.1- Caracterização da central de tratamento de RSU.....	13
1.3.2- O processo industrial de incineração	14
1.3.3- Parâmetros nominais de operação da unidade industrial	15
1.3.4- Monitorização ambiental	16
1.4- Metais pesados e aniões no meio ambiente	17
1.4.1- Chumbo.....	19
1.4.2- Cádmiu.....	21
1.4.3- Zinco	23
1.4.4- Crómio	24
1.4.5- Níquel	25
1.4.6- Cobre.....	26
1.4.7- Mercúrio	26
1.4.8- Metais alcalinos (Ca, Na e K).....	27
1.4.9- Aniões (Cl ⁻ e SO ₄ ²⁻)	28
1.5- Os processos de lixiviação	29
1.5.1- Classificação dos testes de lixiviação	31
1.5.2- Variáveis dos testes de lixiviação	32
1.5.3- Interpretação dos resultados de lixiviação	33
1.6- O cimento no tratamento de resíduos de incineração	37
1.6.1- A hidratação do cimento	41
1.6.2- Características do betão	44
1.6.3- A acção ambiental sobre materiais à base de cimento	44
1.6.4- Imobilização de contaminantes através de cimento	47
1.7- Os condicionalismos da legislação ambiental.....	51
1.7.1- Legislação relativa à deposição em aterro	56

1.7.2- Legislação relativa à reciclagem	58
1.7.3- Lista Europeia de Resíduos (LER).....	59
1.7.4- Legislação relativa à água de consumo e águas residuais	60
1.8- As dioxinas no processo de incineração de RSU	61
1.9- Conclusões	66
2 - Caracterização das cinzas volantes	67
2.1- Introdução	68
2.2- Amostragem e armazenamento das cinzas volantes	70
2.2.1- Amostragem das cinzas volantes	71
2.2.2- Subamostragem	75
2.2.3- Armazenamento e pré-tratamento	75
2.3- Caracterização física	76
2.3.1- Morfologia	76
2.3.2- Humidade	79
2.3.3- Perda ao fogo	80
2.3.4- Distribuição do tamanho das partículas	81
2.3.5- Massa específica real	86
2.3.6- Área da superfície específica	87
2.3.7- Porosidade.....	88
2.4- Caracterização química	90
2.4.1- Composição elementar total	90
2.4.2- Quantidade potencialmente lixiviável.....	102
2.4.3- Avaliação de conformidade.....	107
2.4.4- Especificação química e constituição mineralógica	113
2.5- Influência do pH e da razão líquido/sólido nos processos de lixiviação	119
2.5.1- Influência do pH nos processos de lixiviação	119
2.5.2- Influência da razão líquido/sólido nos processos de lixiviação	132
2.5.2.1- Testes descontínuos.....	133
2.5.2.2- Testes dinâmicos	139
2.6- Conclusões	148
3- Estabilização e inertização das cinzas volantes.....	151
3.1- Introdução	152
3.1.1- Processos de separação	153
3.1.2- Processos térmicos	153
3.1.3- Processos de solidificação/estabilização	154
3.1.4- Processos de tratamento combinados.....	157

3.2- Estabilização do resíduo com aditivos reactivos	158
3.2.1- Estudo do efeito de aditivos reactivos no processo de estabilização de metais	165
3.2.2- Estabilização com fosfatos e silicatos	171
3.2.3- Estudo do efeito do pH no resíduo tratado com fosfatos e silicatos	176
3.2.4- Identificação das variáveis críticas na eficácia do processo de estabilização com silicatos	178
3.2.5- Libertação de poluentes ao longo do tempo (testes em coluna)	185
3.3- Inertização por solidificação com ligantes hidráulicos	189
3.3.1- Tratamento de inertização industrial	190
3.3.1.1- Análise do tratamento S/S industrial através da norma NF X31-211	191
3.3.1.2- Análise do tratamento S/S industrial através da norma NEN 7345	194
3.3.1.3- Análise da eficácia do tratamento S/S industrial utilizando a metodologia da norma NEN 7343 (coluna)	198
3.3.1.4- Quantificação do efeito de encapsulamento físico versus efeito químico	201
3.3.2- Estudo comparativo da eficácia de diferentes tratamentos S/S	203
3.4- Impacte ambiental	222
3.5- Conclusões	231
4 - Modelação de fenómenos de transporte por difusão	233
4.1- Introdução	234
4.2- Modelos matemáticos	236
4.2.1- Classificação dos modelos	236
4.2.2- Modelo difusional a 1-dimensão (MD-1D)	237
4.3- Avaliação do mecanismo de libertação	240
4.3.1- Quantidades libertadas nos processos de lixiviação	241
4.3.2- Validação do mecanismo difusional	242
4.4- Coeficientes de difusão efectiva	247
4.5- Factores de retenção física e química	250
4.6- Simulação dos resultados experimentais	252
4.6.1- Simulação das quantidades libertadas por lixiviação durante os testes NEN 7345	252
4.6.2- Simulação dos perfis de concentração nos provetes lixiviados nos testes NEN 7345	256
4.7- Conclusões	258
5 - Valorização das cinzas volantes	261
5.1- Introdução	262
5.2- Processo industrial de fabrico de agregados leves	264
5.3- Aspectos básicos do processo de valorização	268
5.3.1- Caracterização da argila com características expansivas	268

5.3.2- Caracterização dos RCP com vista à sua incorporação nos agregados leves.....	273
5.3.2.1- Processo de lavagem dos RCP	275
5.3.2.2- Efeito da calcinação	279
5.3.2.3- Caracterização termogravimétrica e calorimétrica (STA).....	281
5.4- Compatibilidade dos resíduos com as matérias primas dos agregados leves.....	287
5.4.1- Formulação.....	288
5.4.2- Mistura e homogeneização.....	288
5.4.3- Granulação	289
5.4.4- Secagem e cozimento dos agregados	289
5.5 - Avaliação dos agregados leves com incorporação de resíduos	292
5.5.1- Morfologia	293
5.5.2- Massa específica	294
5.5.3- Percentagem de expansão	297
5.5.4- Resistência mecânica	298
5.5.5- Porosidade.....	300
5.5.6- Absorção de água	303
5.5.7- Características químicas.....	310
5.5.7.1- Teor de cloretos.....	310
5.5.7.2- Teor de sulfatos.....	311
5.6 - Avaliação do impacte ambiental dos agregados leves	311
5.6.1- Libertação de cloretos no processo de cozimento.....	312
5.6.2- Impacte ambiental dos processos de lixiviação.....	316
5.7- Conclusões	320
6 - Conclusões gerais e perspectivas de trabalho futuro.....	323
Bibliografia	329
Apêndices	
A- Resumo de normas e procedimentos	A.1
B- Técnicas de análise	B.1
C- Análise de incertezas.....	C.1
D- Análise estatística dos resultados.....	D.1
E- Resultados experimentais	E.1
F- Massas molares e produtos de solubilidade	F.1
G- Cinzas volantes de carvão	G.1
H- Análises químicas de lixiviados através de câmara de grafite.....	H.1

Glossário

Alcalinidade	- Número de equivalentes de ácido forte para neutralizar uma amostra até um ponto de equivalência de referência. Este parâmetro pode também ser designado por capacidade de neutralização de ácidos (ANC).
Análise do ciclo de vida	- Medida do impacte ambiental de um produto ou serviço durante todo o seu ciclo de vida. Quantificação da energia e das matérias-primas necessárias para conceber e produzir um bem de consumo.
Anfotérico	- Diz-se do composto químico que tem duas qualidades opostas: reage como ácido, em presença de uma base, e como base em presença de um ácido.
Argila	- Rocha sedimentar, de grão muito fino (<2 µm), constituída essencialmente por silicatos de alumínio hidratados, que em contacto com água adquire plasticidade.
Aterro	- Instalação de eliminação utilizada para a deposição controlada de resíduos, acima ou abaixo da superfície do solo.
Cimento	- Mistura em pó de calcário e de argila cuja argamassa adquire dureza e resistência, servindo para ligar partes sólidas entre si.
Cinzas volantes	- Partículas sólidas de pequena dimensão resultantes de processos de combustão, e normalmente retidas em sistemas de filtragem.
Compostagem	- Degradação biológica aeróbia e controlada de matéria orgânica até à estabilização, produzindo um composto que pode ser usados como fertilizante.
Condutividade	- Quantidade de electricidade por unidade de tempo e volume
Decisão	- Acto legislativo que vincula apenas os seus destinatários (um ou vários Estados-Membros ou pessoas singulares), não requerendo transposição para o direito nacional.
Desenvolvimento sustentável	- Agir de modo que o crescimento actual não ponha em perigo as possibilidades de crescimento das gerações futuras.
Difusão	- Forma de transferência de massa devido à existência de gradientes de concentração.
Directiva	- Indica objectivos gerais a atingir obrigatoriamente pelos Estados-membros da EU.
Dissolução	- Dispersão molecular de um sólido num líquido.
Eluato	- Líquido resultante de uma extracção sólido-líquido ao nível laboratorial.
Emissão	- Libertação directa ou indirecta de substâncias para a atmosfera, água ou solo.
Erro	- Diferença entre o valor obtido e o valor convencionalmente aceite como verdadeiro.
Escória	- Material fundido e vitrificado resultante do aquecimento de um sólido a temperaturas elevadas.
Especiação química	- Formas químicas (espécies) em que um elemento está presente num sistema.
Estabilização	- Técnica que reduz o potencial de perigosidade de um resíduo através da conversão dos contaminantes em formas menos solúveis, menos móveis ou menos tóxicas. A natureza física do resíduo não é necessariamente alterada.
Exactidão	- Proximidade entre o valor medido e o valor real.
Expansão	- Inchamento de um material refractário quando atinge o seu estado pirolástico, devido ao efeito de temperaturas elevadas.
Fundente	- Substância que baixa a temperatura de fusão da mistura em que esteja presente. Os fundentes mais usados são K ₂ O, Na ₂ O, CaO, MgO e o Fe ₂ O ₃ .
Incerteza da medição	- Parâmetro associado ao resultado da medição que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser atribuídos à quantidade medida.
Incineração	- Processo térmico de tratamento de resíduos (combustão), normalmente com recuperação de energia.
Lixiviação	- Processo através do qual os componentes solúveis de uma fase (geralmente sólida) são transferidos para outra fase (geralmente líquida).

Lixiviado	- Líquido que escorre através de um amontoado de sólidos (resíduos). Os lixiviados podem conter partículas ou substâncias dissolvidas que podem ser nocivas.
Metais pesados	- Metais como o <i>Cd, Pb, Cr, Ni, Hg, Cu e Zn</i> .
Percolação	- Movimento lento de um líquido através de um sólido, com objectivos de extracção.
pH natural do resíduo	- pH da solução resultante do contacto do resíduo com água.
Pozolana	- Material silicioso ou alumino-silicioso, que se estiver finamente dividido e na presença de água, pode reagir com o hidróxido de cálcio formando compostos típicos da hidratação do cimento.
Provete	- Pequena peça de forma definida, e especialmente preparado para ensaios laboratoriais (ensaios físicos, químicos e mecânicos).
Quantidade potencialmente lixiviável	- Fracção de um elemento não ligada a silicatos ou a outros minerais insolúveis, e que poderá ser potencialmente libertada para o meio ambiente, por processos de lixiviação. Esta quantidade é determinada através da norma NEN 7341.
Regulamento	- Disposição oficial que explica e regula a aplicação de uma lei ou decreto, sem necessidade de qualquer mecanismo de transformação em lei Nacional.
Repetibilidade	- Diferença entre dois resultados obtidos para a mesma amostra, pelo mesmo operador, nas mesmas condições operatórias (mesmo laboratório e mesmo equipamento).
Reprodutibilidade	- Diferença entre dois resultados independentes obtidos por operadores diferentes, em diferentes laboratórios.
Resíduos	- Substâncias, produtos ou objectos que perderam a capacidade de utilização para os fins para que foram produzidos, ou restos processuais de que o detentor se tem de desfazer visto não terem qualquer utilidade prática.
Resíduos cancerígenos	- Substâncias cuja inalação, ingestão ou penetração cutânea podem provocar o cancro ou aumentar a sua frequência.
Resíduos de Controlo de Poluição – RCP	- Cinzas volantes misturadas com os resíduos e aditivos dos sistemas de lavagem de gases (nomeadamente cal e carvão activado).
Resíduos perigosos	- Quaisquer resíduos sólidos ou líquidos que apresentem pelo menos uma das características definidas no Anexo III da Directiva 91/689/CEE (explosivo; combustível; inflamável; irritante; nocivo; tóxico; cancerígeno; corrosivo; infeccioso; teratogénico; mutagénico; possibilidade de libertar gases tóxicos; possibilidade lixiviações com as características anteriores; ecotóxico).
Resíduos sólidos urbanos – RSU	- Resíduos domésticos ou outros que pela sua natureza e composição são similares aos domésticos.
Resíduos teratogénicos	- Substâncias cuja inalação, ingestão ou penetração cutânea possam induzir deformações congénitas não hereditárias ou aumentar a sua frequência.
Resíduos Tóxicos	- Substâncias cuja inalação, ingestão ou penetração cutânea possam levar a riscos graves, agudos ou crónicos e inclusivamente à morte.
Retenção física	- Parâmetro equivalente à tortuosidade.
Retenção química	- Medida da interacção química entre cada elemento químico e a matriz sólida.
<i>Scrubber</i>	- Sistema de depuração (neutralização) de gases efluentes, através do contacto com substâncias alcalinas (p.e. $\text{Ca}(\text{OH})_2$), podendo funcionar por via húmida, seca ou semi-seca.
Sinterização	- Tratamento térmico a temperatura mais baixa do que a de fusão completa, que permite que as partículas de um material granular adiram entre si.
Solidificação	- Técnica que permite encapsular um resíduo, formando um material sólido.
Solubilidade	- Tendência que uma substância tem de se misturar uniformemente com outra, podendo variar entre 0 a 100%.
Tortuosidade	- Razão entre o percurso real e o percurso linear que as espécies químicas têm de percorrer desde o interior até à superfície do provete.
Tóxico	- Agente capaz de provocar uma resposta ou efeito adverso num sistema biológico, interferindo com a sua estrutura ou função, ou provocando a morte.
Toxicidade	- Capacidade de uma determinada substância química (tóxica) ter efeitos ou provocar efeitos adversos a organismos expostos a essa substância.

Valor limite de emissão	- Massa, concentração e/ou nível de uma emissão que não pode ser excedida durante um ou mais períodos de tempo.
Valorização	- Operação que visa o reaproveitamento de resíduos.
Vitrificação	- Processo térmico a alta temperatura que provoca mudanças físicas e químicas permanentes com o desenvolvimento de uma quantidade substancial de fase vítrea.
Xenobiótico	- Substância encontrada em sistemas biológicos, mas de origem exterior.

Acrónimos

AAS	- Espectrofotometria de Absorção Atómica (<i>Atomic Absorption Spectrophotometry</i>)
AL	- Agregados Leves
AOX	- Compostos Orgânicos Adsorvidos (<i>Adsorbable Organic Compounds</i>)
ANC_{pHX}	- Capacidade de Neutralização de Ácidos (<i>Acid Neutralisation Capacity</i>) até pH=X
BMD	- Decreto dos Materiais de Construção (<i>Building Materials Decree</i>)
BET	- Brunauer-Emmet-Teller
CBO	- Carência Bioquímica de Oxigénio
CFC	- Compostos orgânicos que contêm Cloro e Flúor (<i>Chlorofluorocarbons</i>)
CFD	- <i>Computational Fluid Dynamics</i>
CPN	- Cimento Portland Normal
CSH	- Silicatos de cálcio hidratados
CTRSU	- Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos
DGA	- Direcção Geral de Ambiente
DOC	- Carbono Orgânico Dissolvido (<i>Dissolved Organic Carbon</i>)
DoE	Desenho de Experiências (<i>Design of Experiments</i>)
DTG	- Análise Térmica Diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i>)
EEA	- <i>European Environment Agency</i> (/www.eea.eu.int)
Eh	- Potencial redox (mV)
EPA	- <i>Environmental Protection Agency</i>
EWC	- <i>European Waste Catalogue</i>
EMAS	- <i>Environment Management and Audit Scheme</i>
FAAS	- AAS com Chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrophotometry</i>)
FS	- Fracção Solúvel (g/L ou %)
GFAAS	- AAS com Câmara de Grafite (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry</i>)
IAWG	- <i>International Ash Working Group</i>
IC	- Carbono Inorgânico (<i>Inorganic Carbon</i>)
ICP	- Espectrometria de plasma (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
INR	- Instituto dos Resíduos
IPPC	- Prevenção e Controlo Integrado de Poluição (<i>Integrated Prevention of Pollution and Control</i>)
I-TEQ	- <i>International Toxic Equivalent Factors</i> com base em 17 congéneres
LCA	- Análise do Ciclo de Vida (<i>Life Cycle Analysis</i>)
LER	- Lista Europeia de Resíduos
LOI	- Perda ao fogo (<i>Loss on Ignition</i>)
L/S	- Razão Líquido Sólido.

MINTEQA2	- Código computacional que permite conhecer a especiação química
MTD	- Melhor Tecnologia Disponível (<i>BAT- Best Available Technology</i>)
OCDE	- Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OMS	- Organização Mundial da Saúde (<i>WHO - World Health Organisation</i>)
PAH	- Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>)
PCB	- Policlorobifenilos (<i>Polichlorinated biphenyls</i>)
PCDD	- Policlorodibenzo-para-dioxinas
PCDD/F	- Designação para toda a família das dioxinas e furanos
PCDF	- Policlorodibenzo furanos
PERSU	- Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos
ppb	- Uma parte por bilião de partes (idêntico a µg/L)
ppm	- Uma parte por milhão de partes (idêntico a mg/L)
ppt	- Uma parte por trilião de partes (idêntico a ng/L)
PTFE	- <i>Polytetrafluoroethylene</i>
RCP	- Resíduos de Controlo de Poluição atmosférica
RSU	- Resíduos Sólidos Urbanos
SEM	- Microscópio Electrónico de Varrimento (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
SNCR	- Redução Não-Catalítica Selectiva (<i>Selective Non-Catalytic Reduction</i>)
STA	- Análise Térmica Simultânea (<i>Simultaneous Thermal Analysis</i>)
TA	- Quantidade potencialmente lixiviável (<i>Total Availability</i>)
TC	- Conteúdo elementar total (<i>Total Content</i>)
TCDD	- Tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
TCCLP	- <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i>
TDS	- Total de Sólidos Dissolvidos (<i>Total Dissolved Solids</i>)
TEF	- Factor de Equivalência de Toxicidade (<i>Toxic Equivalence Factor</i>)
TEQ	- Equivalentes Totais (<i>Total Equivalence</i>)
TG	- Análise Térmica Gravimétrica (<i>Thermal Gravimetry</i>)
TOC	- Carbono Orgânico Total (<i>Total Organic Carbon</i>)
TSS	- Total de Sólidos Suspensos
UE	- União Europeia (//europa.eu.int/)
UNEP	- <i>United Nations Environment Programme</i> (//www.unep.org)
USEPA	- <i>United States Environmental Protection Agency</i> (www.epa.gov)
VLE	- Valores-Limite de Emissão
VMA	- Valor Máximo Admissível
VMR	- Valor Máximo Recomendado
VOC	- Compostos Orgânicos Voláteis (<i>Volatile Organic Compound</i>)
XRD	- Difracção de raios <i>x</i> (<i>x-ray Diffraction</i>)
XRF	- Fluorescência de raios <i>x</i> (<i>x-ray Fluorescence</i>)

Nomenclatura

Letras Romanas

A	- Área, m^2
A_a	- Componente empírica que traduz o preenchimento dos poros na superfície com água, mm
C	- Concentração, mg/L
$C_{i,j}$	- Concentração do elemento i na fracção j , mg/L
c_i	- Concentração do ião i , mol/L)
$D_{e,i}$	- Coeficiente de difusão efectiva do elemento i , m^2/s
$D_{ei,j}$	- Coeficiente de difusão efectiva do elemento i na fracção j , m^2/s
$D_{0,i}$	- Coeficiente de difusão do componente i em água, m^2/s
d_p	- Diâmetro das partículas, μm
d_{poro}	- Diâmetro dos poros, μm
d_{50}	- Mediana do diâmetro das partículas, μm
$E_{i,j}$	- Quantidade libertada do elemento i na fracção j , mg/m^2
$E_{i,j}^*$	- Quantidade cumulativa libertada do elemento i até à fracção j , mg/m^2
F_c	- Força de compressão, kN
F_{crit}	- Valor tabelado da distribuição F-Fisher
F_0	- Valor F-Fisher calculado durante um teste ANOVA
H	- Humidade $[=(M_i-M_s)/M_i \times 100]$, %
H_0	- Hipótese nula num teste de hipóteses
h	- Altura, m
I	- Força iónica, mol/L
IC	- Intervalo de confiança
I_a	- Taxa líquida de infiltração anual de chuva (mm/ano)
I_c	- Valor da carga em $1 m^2$ de solo, com 1 m de altura, mg/m^2
I_{max}	- Valor da carga máxima admissível, mg/m^2
i	- Quantidade cumulativa de água absorvida por unidade de superfície até um tempo t , mm
K_{sp}	- Produto de solubilidade
L/S	- Razão líquido sólido, L/kg
l	- Profundidade de penetração dos efeitos de transporte por difusão, m
M_i	- Massa inicial da amostra, g
M_r	- Massa de resíduo RCP, g
M_s	- Massa seca da amostra, g
M_T	- Massa seca total, g
N	- Número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$)
n	- Número de ensaios realizados
p	- Significância estatística ou probabilidade de erro
R_c	- Resistência à compressão, MPa
R_i	- Factor de retenção química da espécie i , $[= D_{0,i} / (D_{e,i} \tau)]$
r^2	- Coeficiente de correlação da regressão linear
S	- Propriedade que caracteriza a tendência de um material poroso para absorver e transmitir água por capilaridade, $mm/min^{0.5}$
S_{BET}	- Área da superfície específica, m^2/g
s	- Desvio padrão
T	- Temperatura, $^{\circ}C$

TA_i	- Quantidade potencialmente lixiviável do elemento i , mg/kg
TC	- Teor elementar total, mg/kg
t	- Tempo, s
t_{mix}	- Tempo de mistura, min
t_0	- Tempo inicial, s
V	- Volume, mL
V_{AD}	- Volume de aditivo adicionado, mL
x	- Coordenada axial do fluxo difusional, m
\bar{x}	- Valor médio da variável x

Letras Gregas

α	- Ordenada na origem da regressão linear
β	- Declive da regressão linear
ΔG_f^o	- Energia livre de formação padrão, kJ/mol
ε	- Erro da regressão linear
ε_b	- Porosidade <i>bulk</i>
ε_p	- Porosidade da partícula
$\varepsilon_{i,j}^*$	- Quantidade cumulativa aritmética, para o componente i na fracção j , mg/m ²
ρ_a	- Massa específica aparente, g/cm ³
ρ_b	- Massa específica <i>bulk</i> , g/cm ³
ρ_s	- Massa específica real, g/cm ³
τ	- Tortuosidade, [= $D_{0,Na} / D_{e,Na}$]

Capítulo 1

Introdução

- 1.1- Motivações e organização do trabalho
- 1.2- Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)
- 1.3- A incineração de RSU
- 1.4- Metais pesados e aniões no meio ambiente
- 1.5- Os processos de lixiviação
- 1.6- O cimento no tratamento de resíduos de incineração
- 1.7- Os condicionalismos da legislação ambiental
- 1.8- As dioxinas no processo de incineração de RSU
- 1.9- Conclusões

1.1- Motivação e organização do trabalho

As questões ambientais constituem desde a década de 70 uma das principais preocupações da humanidade, não só ao nível ecológico e económico como também ao nível social e político. Compatibilizar o crescimento económico com a protecção do ambiente, gerir os recursos numa perspectiva sustentável de longo prazo, melhorar o ambiente no sentido de proporcionar uma melhor qualidade de vida, têm sido as principais linhas de actuação dos países desenvolvidos. A revolução industrial e mais recentemente a revolução tecnológica foram os acontecimentos que mais contribuíram para a actual degradação do meio ambiente. Os problemas ambientais mais graves, há muito que deixaram a escala local, podendo citar-se a título de exemplo, o aquecimento global do planeta e a redução da camada do ozono.

Os marcos mais importantes que tiveram como objectivo analisar e regulamentar a política ambiental foram promovidos pelas Nações Unidas:

- *Protocolo de Montreal*, Setembro de 1987 – visou definir políticas concertadas para minimizar os efeitos nocivos na camada do ozono, estabelecendo metas para a redução de CFC⁽¹⁾ (houve ratificações deste protocolo em Londres, Junho 1990; Copenhaga, Novembro 1992; Montreal, Setembro 1997; Pequim, Dezembro 1999);
- *Conferência do Rio (ECO-92)*, Junho de 1992 – é uma referência no equacionar dos problemas ambientais, relacionando-os com a economia e a sociedade, avaliando os meios e as políticas necessárias à promoção do desenvolvimento sustentado (conceito introduzido nesta conferência);
- *Protocolo de Quioto*, Dezembro de 1997 – assinado por 84 países e ratificado por 43 (até Outubro de 2001), o qual visa a redução das emissões de CO₂ (gás de estufa);
- *Tratado de Johannesburg*, Agosto 2002 – para o desenvolvimento sustentado.

Ao nível da União Europeia (UE), encontra-se actualmente em vigor o 6º Programa de acção em matéria de ambiente, o qual prevê quatro linhas de acção prioritárias: enfrentar as alterações climáticas, proteger a natureza e a vida selvagem, acções para o ambiente e saúde, e utilização sustentável dos recursos naturais e gestão de resíduos. Nomeadamente em relação a este último ponto, o objectivo é garantir que o consumo de recursos renováveis e não renováveis não ultrapasse os limites que o ambiente pode suportar, dissociando o crescimento económico da utilização dos recursos, melhorando a eficácia da sua utilização e diminuindo a produção de resíduos. No que respeita a resíduos, o objectivo específico é reduzir o seu volume final em 20% até 2010 e em 50% até 2050. As acções a tomar são, entre outras, a elaboração de estratégias de reciclagem e a melhoria dos sistemas de gestão de resíduos. O trabalho aqui apresentado insere-se neste âmbito, e está essencialmente relacionado com a gestão de resíduos sólidos, sendo esta uma das questões actualmente mais prementes da nossa sociedade. Os estudos centram-se em particular num resíduo sólido produzido durante o processo de incineração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), o qual será designado ao longo do texto por “cinzas volantes”, sendo no entanto mais rigorosa a designação de “Resíduo de Controlo de Poluição” ou abreviadamente RCP.

A principal motivação de base do presente estudo resultou de uma forte vontade de dar um contributo positivo nas questões ambientais. Em particular, o objecto de estudo “cinzas volantes” de incineração surgiu da coincidência do início deste trabalho ter sido praticamente simultâneo com o início da produção deste resíduo em Portugal. De facto, apesar de há décadas ser produzido em larga escala em muitos dos países desenvolvidos (Japão, Estados Unidos, Canadá, Inglaterra, Itália, França, Alemanha, Holanda, Bélgica, Suécia, Suíça, Dinamarca, Espanha) só no final de 1999 Portugal iniciou o tratamento de RSU através do método de incineração. A primeira unidade industrial localiza-se na área de Lisboa (Valorsul), e por se tratar de uma instalação recente, são utilizadas as melhores tecnologias disponíveis (MTD), encontrando-se por isso, o meio envolvente mais salvaguardado do que para instalações mais antigas.

⁽¹⁾ CFC- clorofluorcarbonetos.

Os principais objectivos do presente estudo centram-se na análise dos processos de tratamento dos RCP por estabilização química e por solidificação/estabilização, tendo como referência o processo de tratamento industrial. Considerando as actuais políticas de gestão de resíduos, torna-se imperativo avaliar também a possibilidade de valorização das cinzas volantes, de modo que a sua deposição em aterro constitua o último recurso. A perspectiva de valorização permite considerar um resíduo como uma matéria prima, o que vai de encontro ao conceito de desenvolvimento sustentável. Deste modo, tendo em consideração o âmbito do trabalho (tratamento e valorização de resíduos) e o facto das cinzas volantes produzidas em Portugal não terem sido anteriormente caracterizadas, foi necessário realizar uma análise aprofundada para determinar as suas principais características físicas e químicas. A determinação das diversas propriedades exigiu o recurso a diversas técnicas de análise (espectrofotometria de absorção atómica com chama ou com câmara de grafite, cromatografia iónica, análise elementar e análise de carbono orgânico total), algumas das quais não disponíveis nos laboratórios do nosso Departamento de Engenharia Química (por exemplo, difracção de raios x , fluorescência de raios x e análise térmica simultânea), o que fomentou o estabelecimento de protocolos de colaboração com outras instituições, designadamente o Instituto Pedro Nunes (IPN) e o Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV). Tanto nos estudos que envolveram o tratamento (ou inertização) dos RCP como na valorização foram considerados fundamentalmente como critérios de avaliação, as quantidades lixiviadas de metais pesados considerados tóxicos (*Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni, Hg*) bem como as espécies associadas a sais solúveis (*K, Na, Cl, SO_4^{2-}*) e ainda o *Ca* por constituir o elemento maioritário do resíduo. Os metais foram quantificados principalmente por espectrofotometria de absorção atómica com chama ou em câmara de grafite, e os aniões foram determinados através de cromatografia iónica, recorrendo-se em alguns casos ao método clássico de titulação com nitrato de prata. Os possíveis poluentes orgânicos presentes em quantidades traço (mas de elevada toxicidade), não foram objecto de análise dada a escassez de meios analíticos em Portugal capazes de quantificar de forma inequívoca as baixíssimas concentrações envolvidas.

O recurso a processos de lixiviação foi uma constante ao longo de todo o trabalho (caracterização, inertização, modelação e valorização) constituindo a metodologia mais adequada para determinar a eficiência dos tratamentos testados, bem como para avaliar o impacte ambiental tanto do resíduo tal qual, como após processamento (tratamento ou valorização). Foi utilizado um elevado número de normas de lixiviação internacionais (DIN 38414, NEN 7341, NEN 7343, NEN 7345, NF X 31-210, NF X 31-211, TCLP e prEN 14429) uma vez que em Portugal esta temática só agora começa a ser regulamentada, como consequência das políticas ambientais Europeias. A utilização desta diversidade de normas resulta dos diferentes objectivos que cada uma permite atingir, podendo os ensaios de lixiviação envolver testes contínuos e descontínuos, sendo aplicáveis a materiais granulares ou em formas monolíticas. No Apêndice A é indicado um resumo de todas estas normas, sendo estabelecidas as variáveis mais relevantes em termos experimentais.

A modelação matemática constitui uma vertente de análise importante no âmbito dos resíduos, permitindo obter estimativas das quantidades libertadas para o meio ambiente a curto, médio e longo prazo. O confronto de resultados experimentais com modelos matemáticos simples possibilita a sua validação e a determinação de parâmetros, designadamente os coeficientes de difusão efectiva.

Sendo a valorização um aspecto fundamental relacionado com os resíduos, deve considerar-se sempre que possível um material como uma matéria prima e não como um resíduo cujo destino final é o aterro. É de salientar que quando um material vai para aterro, o meio ambiente só estará salvaguardado se forem tomadas medidas que devem preconizar essencialmente a recolha de lixiviados (e eventualmente gases), que podem ser libertados durante séculos para o ecossistema.

As metodologias experimentais associadas aos testes laboratoriais e às técnicas analíticas são indicadas ao longo do texto, simultaneamente com a apresentação de resultados. Esta opção resultou de se considerar que dado o elevado número de ensaios utilizados ao longo dos diversos capítulos, seria mais útil para o leitor ter disponível em cada caso os pontos mais relevantes de modo a permitir uma melhor compreensão dos resultados.

Neste primeiro capítulo abordam-se algumas questões gerais, que se julgam importantes para a compreensão dos estudos desenvolvidos. Neste sentido, salientam-se os aspectos mais relevantes dos resíduos sólidos urbanos (RSU), e destaca-se o processo industrial que envolve a sua incineração. Aborda-se a problemática dos metais pesados e os potenciais problemas que podem provocar no meio ambiente. Destacam-se também os processos de lixiviação, os quais foram fundamentais ao longo de todo este estudo. Referem-se os aspectos considerados mais relevantes em relação à química do cimento, por se tratar do ligante mais utilizado no processo industrial para o tratamento do resíduo, tanto em Portugal como no resto da Europa. Apresenta-se ainda uma síntese da legislação da UE e da legislação portuguesa no domínio dos resíduos.

Não tendo sido objecto de estudo a análise da formação/destruição das dioxinas neste tipo de processos, considerou-se no entanto de interesse apresentar um resumo da informação recolhida na literatura acerca da formação destes compostos durante o processo de incineração, dado ser esta uma questão indissociável desta tecnologia.

O restante trabalho está estruturado em capítulos:

- *Capítulo 2 - Caracterização das cinzas volantes* – neste capítulo é apresentada a metodologia de amostragem e um extenso estudo de caracterização do resíduo ao nível químico, físico e mineralógico, tendo como principal objectivo conhecer as suas características mais relevantes para a interpretação dos resultados experimentais. Por outro lado, a extensa caracterização justifica-se pelo facto deste tipo de cinzas volantes não ter sido anteriormente objecto de estudo. Recorreu-se a uma grande variedade de procedimentos estabelecidos em normas, e para as quantificações foi necessário utilizar diversas técnicas analíticas, de entre as quais se destaca a espectrofotometria de absorção atómica com chama ou com câmara de grafite. No *Apêndice B* é indicado um resumo acerca dos princípios de funcionamento das diferentes técnicas usadas.

- *Capítulo 3 – Estabilização e inertização das cinzas volantes* - neste capítulo indica-se uma revisão bibliográfica acerca dos tratamentos mais usuais para este tipo de resíduo, geralmente classificados em processos de separação, processos térmicos e processos de solidificação/estabilização (S/S). Neste âmbito, foi efectuado um estudo da eficiência que diversos aditivos reactivos podiam ter na estabilização química dos elementos tóxicos inorgânicos. Foram testados aditivos como fosfatos solúveis, silicatos solúveis, sulfuretos, agentes complexantes, carbonatos e glioxal. Foi também realizado um estudo tendo por base o processo industrial de solidificação/estabilização (S/S), relativamente ao qual foram usadas diversas formulações alternativas, nas quais se testaram diferentes ligantes e aditivos reactivos. No final, avaliou-se o impacte ambiental do resíduo sem qualquer tratamento, do resíduo tratado com aditivos e após solidificação/estabilização.

- *Capítulo 4 – Modelação dos fenómenos de transporte por difusão* – avaliou-se a possibilidade de usar um modelo simples, tendo apenas em conta o transporte de massa por difusão, para descrever a libertação de poluentes de matrizes sólidas monolíticas. Foram determinados coeficientes de difusão efectivos em relação a alguns dos elementos, bem como os factores de retenção física e química. Esta análise permitiu também simular os perfis de concentração de elementos inorgânicos na matriz sólida de cimento.

- *Capítulo 5 – Valorização das cinzas volantes* - neste capítulo foi analisada a possibilidade de valorizar o resíduo na forma de agregados leves (material cerâmico muito utilizado na construção civil). Foram determinadas as propriedades técnicas mais relevantes para diversas percentagens de incorporação, tendo sido avaliado o potencial impacte ambiental da utilização deste resíduo no processo industrial ao nível das emissões gasosas (em particular *HCl*) e dos processos de lixiviação.

- *Capítulo 6 – Conclusões gerais e perspectivas de trabalho futuro* - neste capítulo são resumidas as principais conclusões a reter no final deste trabalho e são apresentadas sugestões de trabalho, que preconizam caminhos para investigação futura.

1.2- Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)

O problema dos resíduos é cada vez mais uma questão com que se deparam as sociedades modernas, e tal como se evidencia na Figura 1.1, está longe de se esgotar na questão dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). De acordo com o relatório *Environmental Signals 2000* da Agência de Protecção Ambiental Europeia (www.eea.eu.int) são produzidos na UE cerca de 1,3 biliões de toneladas de resíduos por ano. Os dados do relatório evidenciam também o facto preocupante de existir uma estreita relação entre crescimento económico e produção de resíduos.

Em relação aos RSU, a definição adoptada neste trabalho é a indicada na Directiva 1999/31/CE do Conselho de 26 de Abril de 1999, como sendo resíduos domésticos ou outros que pela sua natureza e composição são similares aos domésticos. Actualmente, uma das preocupações da UE é a elevada percentagem de resíduos biodegradáveis que são ainda depositados em aterro. Neste sentido, a referida Directiva estabelece como meta a atingir até 2016, a redução da quantidade depositada para 35% da massa produzida em 1995. Na Figura 1.2 pode observar-se que poucos são os países que em 1998 cumpriam já aquela meta, existindo até alguns países (França, Finlândia, Reino Unido e Irlanda) que no período 1995 a 1998 estavam ainda a aumentar aquela %. Relativamente a Portugal, apenas são indicados dados de 1995, tendo sido depositada em aterro/lixreira a quase totalidade da quantidade produzida ($\approx 100\%$).

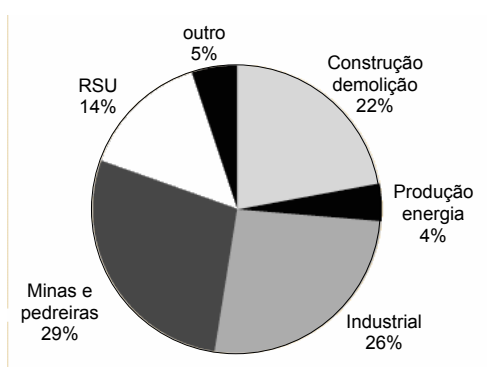


Figura 1.1- Resíduos produzidos nos países da União Europeia de acordo com dados de 1992-1997 [Eurostat e EEA].

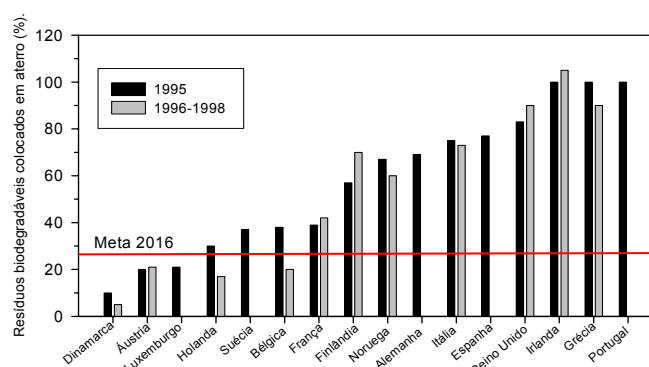


Figura 1.2- Percentagem de resíduos biodegradáveis depositados em aterro em relação aos produzidos em 1995 [European Environment Agency- EEA].

De acordo com a Figura 1.3 a quantidade de RSU produzidos na UE em 1996 era cerca de 400 kg/pessoa.ano, e apesar de haver objectivos claros para a sua redução, a tendência tem sido para este valor aumentar ainda. Contudo, a taxa de crescimento da produção de resíduos tem diminuído estando a atingir-se um patamar. Deve notar-se que já em 1996 havia países que se destacavam claramente pela fracção de resíduos que recolhiam selectivamente, separando materiais como o vidro, o papel, o metal e os plásticos, posteriormente direccionados para programas de reciclagem.

Em Portugal, só em 1996 foi aprovado o Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU), o qual permitiu caracterizar a situação de referência da gestão de RSU. O plano possibilitou estimar o esforço financeiro e os meios humanos e materiais para o encerramento das 302 lixeiras e a constituição de cerca de 50 sistemas municipais ou multi-municipais (ver Figura 1.4(a)-(b)). O PERSU estabeleceu como metas de curto prazo que até ao ano 2000 houvesse uma redução na produção de RSU de 2,5%, a compostagem e a reciclagem atingissem no total os 30%, a valorização energética (incineração) permitisse tratar 26% dos resíduos, e que os restantes 41,5% fossem depositados em aterro sanitário. Neste sentido, o plano privilegia a valorização dos RSU, através da reciclagem, compostagem e valorização energética, e reduzia consideravelmente a deposição em aterros sanitários. De acordo com dados da Direcção Geral do Ambiente, a produção de RSU em Portugal atingiu o valor de 4,3 milhões de toneladas em 2000, equivalendo a um valor médio *per capita* de 429 kg/ano, o que

corresponde a um valor superior ao anteriormente estimado para o ano em causa. Contudo, apesar de ser necessário percorrer ainda um longo caminho, em Portugal foram já dados passos muito significativos, principalmente a partir de 1996 [Pássaro, 2003].

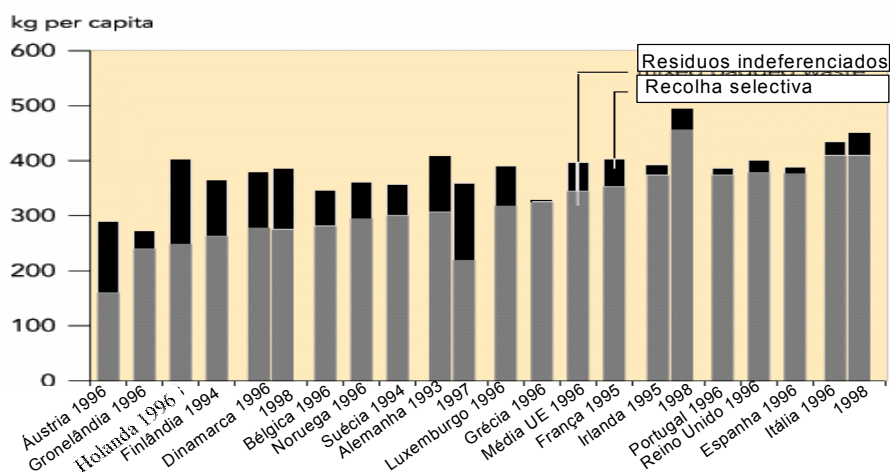


Figura 1.3 - Massa de RSU produzidos por ano e per capita, em diversos países Europeus [Fonte: EEA].

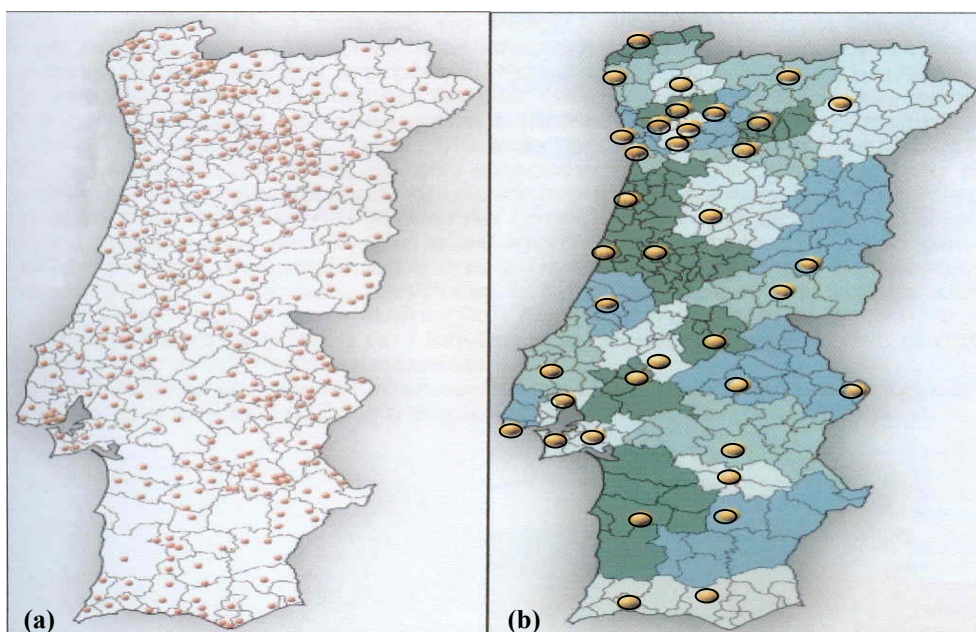


Figura 1.4- (a)- Lixeiras existentes em Portugal (realidade em 1996); (b)- Aterros sanitários em 2002. [Águas de Portugal, 2002]

A Figura 1.5 mostra como os RSU têm sido tratados em Portugal durante o período de 1994 a 2001, indicando também nas duas colunas da direita os objectivos que haviam sido estabelecidos no PERSU para 2000 e 2005. Pode constatar-se que em 2001 havia ainda RSU que estavam a ser depositados em lixeiras, ao contrário do que o PERSU previa para 2000. Actualmente, e tal como ilustra a Figura 1.4(b), este problema já se encontra resolvido, tendo sido já encerradas todas as lixeiras do país. A meta em termos de incineração foi cumprida, sendo a recolha selectiva e a compostagem as áreas que estão mais longe de se concretizar.

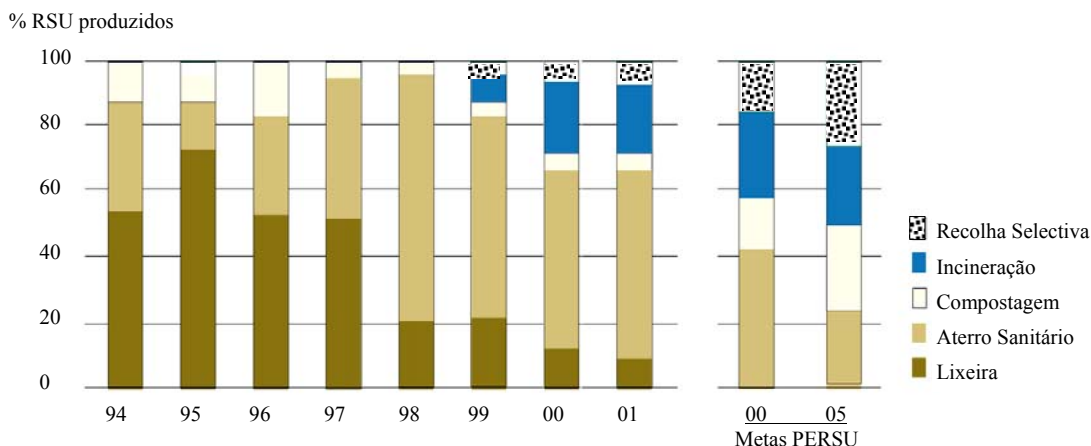


Figura 1.5 - Destino dos RSU em Portugal desde 1994 a 2001 [Relatório do Estado do Ambiente 2001, Instituto do Ambiente -www.inresiduos.pt].

De acordo com uma caracterização de 2003, as infra-estruturas que permitem tratar adequadamente os RSU em Portugal englobam 3 incineradoras, 7 unidades de compostagem, 37 aterros, 77 unidades de transferência, 18 unidades de triagem, 133 ecocentros e milhares de ecopontos [Pássaro, 2003]. Na verdade, estas diversas estratégias de tratamento são uma consequência da composição heterogénea dos RSU. A Figura 1.6(a) evidencia a composição dos resíduos urbanos em Portugal de acordo com o PERSU, a qual com ligeiras variações é idêntica à composição dos países considerados desenvolvidos [IAWG 1997]. A Figura 1.6(b) mostra uma caracterização mais recente (2000) realizada pela Valorsul, sendo apenas relativa à área de Lisboa.

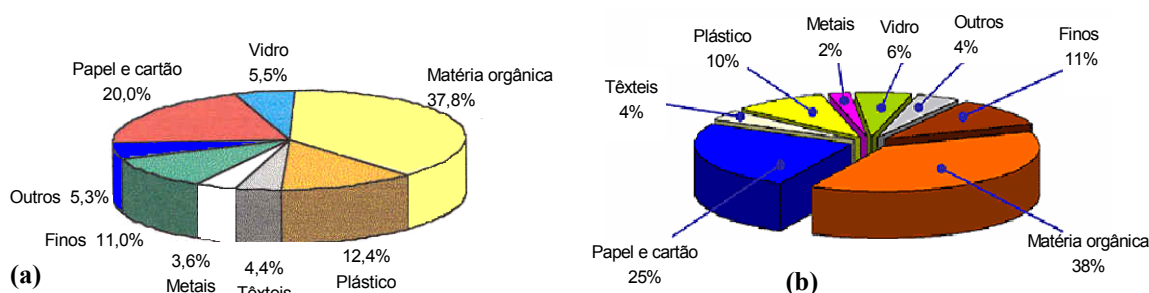


Figura 1.6 - Composição dos RSU em Portugal de acordo com (a)- PERSU (1996); (b)- campanha de caracterização da Valorsul (2002).

Estes dados mostram claramente que a maior contribuição para a quantidade de RSU resulta da matéria orgânica, representando quase 40% do total, e neste sentido os programas de compostagem permitem resolver uma parte considerável do problema global.

A actual política integrada para a gestão de resíduos ao nível da UE, a qual está concordante com a inicialmente proposta pela OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económicos), estabelece hierarquicamente a redução da produção e nocividade dos resíduos⁽²⁾, reutilização e reciclagem⁽³⁾, valorização energética e só em última opção a deposição dos resíduos em aterro⁽⁴⁾. Ainda recentemente, uma Análise de Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment –LCA*) mostrava

Política da UE para os resíduos (<http://Europa.eu.int>):

⁽²⁾ *Prevenção da produção de resíduos* - incentiva a melhoria dos processos industriais (por exemplo, evitar usar metais como Pb, Cd, Hg e Cr(IV) em tintas e corantes de embalagens) e o consumo de produtos verdes;

⁽³⁾ *Reutilização e reciclagem* – principalmente embalagens, veículos, pilhas, metais, óleos usados e material electrónico;

⁽⁴⁾ *Valorização e deposição em aterro com monitorização* - preferencialmente a incineração com recuperação energética e só em último recurso a deposição em aterro. Ambas as opções sob controlo adequado.

que a estratégia de colocar os resíduos em aterro tem um maior impacto ambiental do que a opção de incineração com recuperação de energia [Mendes *et al.*, 2004].

Na prática, tal como se esquematiza na Figura 1.7, a actual política de resíduos obriga a que uma vez produzidos, os resíduos sejam divididos em 3 fracções: orgânica, reciclável e restante fracção. A fracção orgânica e a reciclável devem ser recolhidas selectivamente, tendo como objectivo a compostagem e a reciclagem, respectivamente. A fracção indiferenciada terá como destino final a incineração com valorização energética ou a deposição em aterro.

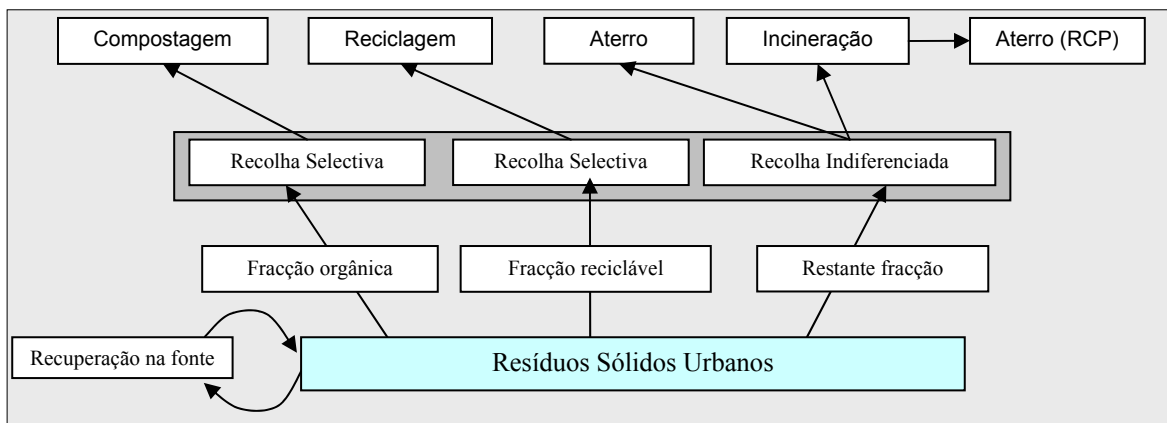


Figura 1.7- Política integrada para a gestão de resíduos [European Commission, 2000].

Apesar de os países da UE se regerem por esta política integrada, existe uma grande variedade de situações em termos de privilegiar as diversas alternativas, tal como se ilustra na Figura 1.8. Por exemplo, em relação à incineração, apesar da média Europeia ser 19%, existem estados membros nos quais esta solução representa 56% (Dinamarca). A quantidade depositada em aterro continua muito acima do desejável, com um valor médio de 60%. Deve notar-se que o aterro tem como principais desvantagens o facto de ocupar um espaço considerável e causar poluição ao nível do ar (emissões de CO₂ e metano), água e solo (diversos compostos químicos e pesticidas).

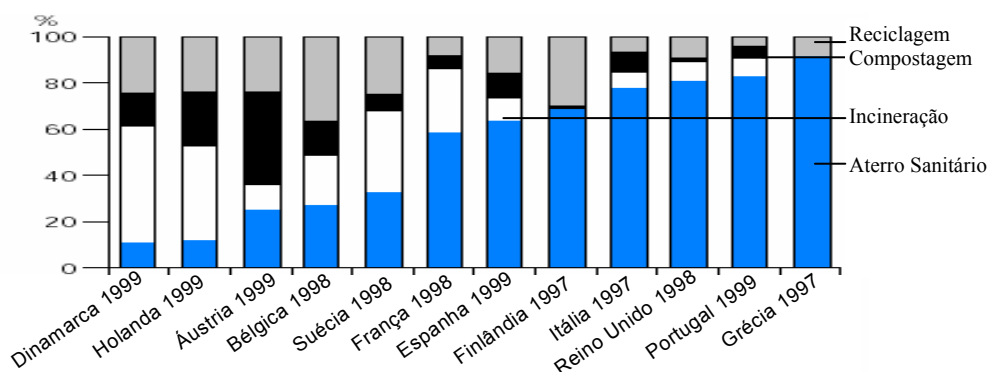


Figura 1.8- Tratamento dos RSU realizado por diferentes países da EU: reciclagem, compostagem, incineração e deposição em aterro [EEA, 2002].

A Tabela 1.1 foi elaborada com base em informação da literatura, e resume alguns números acerca da problemática dos RSU em vários países. Estes dados nem sempre são consensuais, dada a diversidade de caracterizações que os diferentes países utilizam, sendo também difícil reunir dados em relação a um mesmo ano de referência. De modo geral, todos os países considerados desenvolvidos seguem políticas idênticas à da UE (minimização/prevenção; reciclagem e tratamento biológico; incineração

com produção de energia; deposição em aterro). As maiores fracções dos RSU em termos de caracterização física, são as que englobam os resíduos orgânicos e o papel, pelo que as políticas de reciclagem e compostagem podem efectivamente resultar numa grande redução das quantidades a incinerar e/ou a colocar em aterro.

Tabela 1.1- Dados relativos a RSU para diversos países considerados desenvolvidos.

País	Habitantes (milhões)	kg RSU/ano.pessoa	Método de tratamentos dos RSU (%)			Nº de instalações de incineração	Referência
			Reciclagem + Compostagem	Incineração	Aterro		
Canadá	29 ⁽¹⁹⁹⁵⁾	620 ⁽¹⁹⁹²⁾	19+2	5	74 ⁽¹⁹⁹²⁾	17	Sawell <i>et al</i> (1996)
Dinamarca	5,2 ⁽¹⁹⁹⁵⁾	380 ⁽¹⁹⁹⁵⁾	22 ^(a)	58	20 ⁽¹⁹⁹³⁾	31	Hjelmar (1996a)
Alemanha	82 ⁽¹⁹⁹⁵⁾	488 ⁽¹⁹⁹³⁾	16+2	36	46 ⁽¹⁹⁹¹⁾	51	Vehlow (1996)
Holanda	15 ⁽¹⁹⁹⁵⁾	400 ⁽¹⁹⁹⁶⁾	22	35	43 ⁽¹⁹⁹¹⁾	11	van der Sloot (1996a)
Suécia	8,9 ⁽¹⁹⁹⁵⁾	360 ⁽¹⁹⁹⁴⁾	18+2	53	27 ⁽¹⁹⁹⁴⁾	21	Hartlén (1996)
França	56 ⁽¹⁹⁹⁰⁾	347 ⁽¹⁹⁹⁰⁾	53+4	20	23 ^(c)	198	IAWG (1997)
Estados Unidos	263 ⁽¹⁹⁹⁵⁾	657 ⁽¹⁹⁹²⁾	23 ^(b)	10	67 ⁽¹⁹⁹⁴⁾	148	Eighmy <i>et al</i> (1996)
Japão	125 ⁽¹⁹⁹⁴⁾	400 ⁽¹⁹⁹²⁾	8+3	74	15 ⁽¹⁹⁹²⁾	1800	Sakai (1996a,b)
Portugal	10 ⁽¹⁹⁹⁶⁾	397 ⁽¹⁹⁹⁶⁾	18+15	26	41 ⁽²⁰⁰⁰⁾	3	PESRU- meta para 2000.

^(a)- reciclagem; ^(b)- não é discriminada a quantidade reciclada da submetida a compostagem; ^(c)- não é indicado o ano.

Da tabela acima, verifica-se que a incineração com ou sem recuperação de energia, representa uma cota importante no tratamento dos RSU ao nível Europeu, sendo ainda mais relevante no Japão, onde atinge os 74%. Contudo, a melhor opção em termos ambientais, está relacionada com a Melhor Tecnologia Disponível –MTD (*Best Available Technique* –BAT), a qual deve minimizar o impacto ambiental, de modo a constituir um risco que seja aceitável para a saúde pública e para o meio ambiente. Entende-se por risco aceitável o valor $1/1 \times 10^6$, ou seja, existir uma pessoa afectada no local de emissão dos poluentes por cada milhão de habitantes. Por outro lado, qualquer que seja a opção tomada deve privilegiar-se sempre o conceito de desenvolvimento sustentado, ou seja, o desenvolvimento das gerações de hoje não deverá comprometer o das gerações futuras. Neste contexto surgem uma série de tecnologias, que apesar de não serem as ideais, constituem as melhores soluções para a gestão de resíduos e que podem envolver a transformação química, o tratamento biológico, a transferência dos poluentes de um meio para outro onde são menos agressivos, a incineração e finalmente diluição e dispersão. As metodologias de análise do ciclo de vida (LCA), permitem avaliar qual destas tecnologias tem menor impacto ambiental. Deve salientar-se que a incineração de RSU está estabelecida como MTD para este tipo de resíduo, existindo neste momento em Portugal três instalações em pleno funcionamento: Valorsul- na área de Lisboa, Lipor – na região do Porto e uma pequena instalação na Madeira.

Sejam quais forem as metodologias envolvidas na gestão de resíduos, esta questão tem de ser vista como parte integrante do ciclo dos materiais nas sociedades sustentadas, o qual pode ser entendido como se mostra na Figura 1.9 [Tukker *et al.*, 1994]. As políticas ambientais devem ser orientadas no sentido de minimizar as emissões e a produção de resíduos para fora do sistema económico (fechar as válvulas 2, 3 e 4). A hierarquia da gestão de resíduos deve minimizar a sua produção (fechar válvula 3), promover a reciclagem (abrir válvula 6) e assegurar um tratamento adequado que minimize a dispersão de substâncias tóxicas (fechar válvula 4).

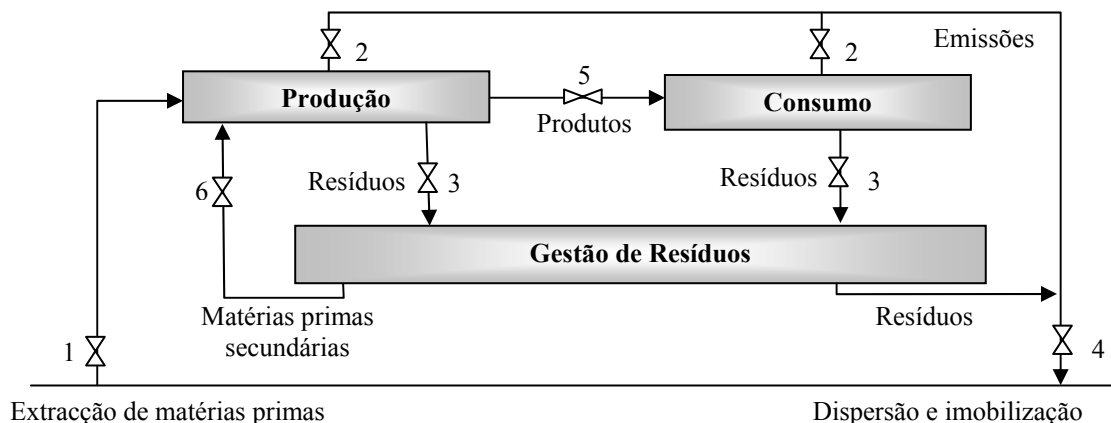
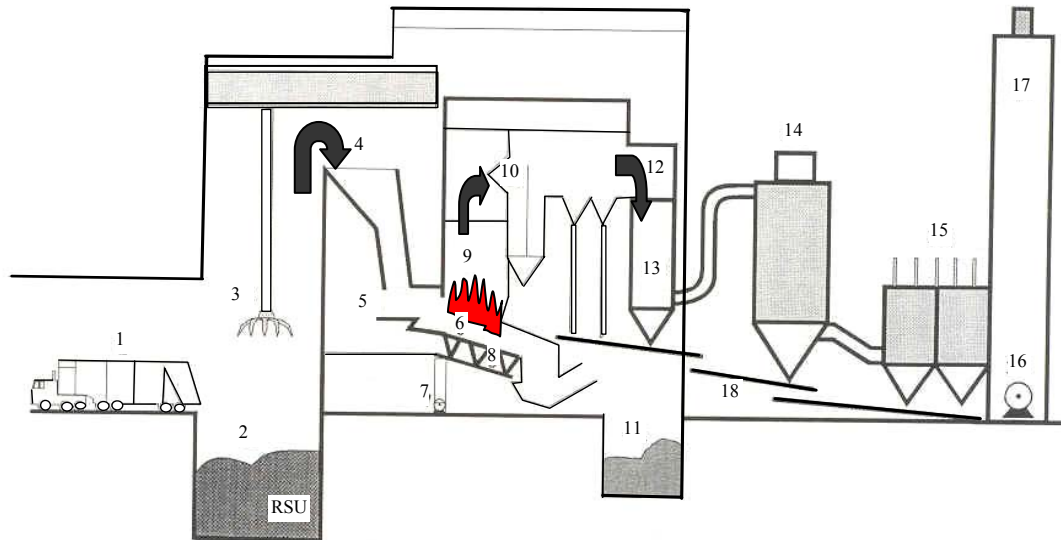


Figura 1.9 - Ciclo fechado de materiais numa sociedade sustentada [Tukker *et al.*, 1994].

1.3- A incineração de RSU

A primeira instalação de incineração para resíduos sólidos urbanos (RSU) foi construída em Manchester – Inglaterra, em 1876. Esta unidade laborou durante cerca de 27 anos, tendo sido os resíduos produzidos usados como material de construção [IAWG, 1997]. Contudo, tendo-se verificado um aumento considerável de RSU após a 2ª Guerra Mundial, este processo teve então a sua grande expansão, uma vez que permitia a destruição de grandes quantidades de resíduos. Na verdade, uma grande parte das instalações mundiais de incineração foi construída nos anos 60 e 70. Em Portugal, as primeiras instalações industriais foram construídas só no final dos anos 90, sendo consideradas internacionalmente como das mais modernas instalações do tipo “queima em massa” [Environment Australia, 1999]. Devido à consciencialização ambiental, as maiores inovações processuais dos últimos anos foram ao nível do tratamento dos gases de combustão. De facto, no início do sec. XX não era efectuado qualquer tipo de tratamento dos gases, tendo sido usados posteriormente ciclones, os quais devido à baixa eficiência foram substituídos por filtros electrostáticos nos anos 70 e 80. Actualmente, a tecnologia mais utilizada são os filtros de mangas, que apresentam uma elevada eficiência de remoção e funcionam em simultâneo como reactores catalíticos, dado que os gases contactam com a parte sólida, promovendo assim reacções de adsorção. A baixa porosidade dos filtros permite reter partículas até diâmetros inferiores a 1 µm. O uso de *scrubbers* como complemento aos filtros de mangas, é hoje uma prática corrente, uma vez que ao permitirem a neutralização dos gases ácidos nocivos para o meio ambiente, evitam também danificar os filtros de mangas. Por outro lado, estas unidades permitem baixar consideravelmente a temperatura dos gases, através da injeção de leite de cal em contra corrente. Assim, as instalações modernas de incineração contêm geralmente as secções indicadas na Figura 1.10: recepção e armazenamento dos RSU (1-2); sistema de alimentação da câmara de combustão (3-5); sistema de combustão (6-9); sistema de recuperação de calor para produção de energia eléctrica (10, 12-13); recolha de escórias (11); sistema de controlo de poluição atmosférica (14-17); e sistema de recolha das cinzas volantes e dos resíduos de controlo de poluição (RCP) produzidos no processo (18). Durante o processo de combustão dos RSU são produzidos vários subprodutos, sendo os mais significativos as escórias, as cinzas volantes eliminadas na zona de recuperação de calor, os resíduos de controlo de poluição, as emissões gasosas e em menor quantidade as águas residuais usadas no apagamento das escórias. A Figura 1.11 mostra de forma esquemática as correntes de entrada e saída de um processo de incineração.



Legenda:

- | | | | |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|--|
| 1- Veículo de recolha de RSU | 6- Grelha | 11- Recolha de escórias | 16- Ventilador de gases |
| 2- Câmara de armazenagem | 7- Compressor de ar | 12- Sobreaquecedor | 17- Saída das emissões gasosas |
| 3- Guindaste de manuseamento | 8- Zonas de alimentação de ar | 13- Economizador | 18- Colectores de cinzas volantes e resíduos de controlo de Poluição |
| 4- Abertura de alimentação | 9- Fornalha | 14- Scrubber | |
| 5- Alimentador | 10 - Caldeira | 15- Filtros de mangas | |

Figura 1.10- Esquema genérico de uma instalação de incineração [IAWG, 1997].

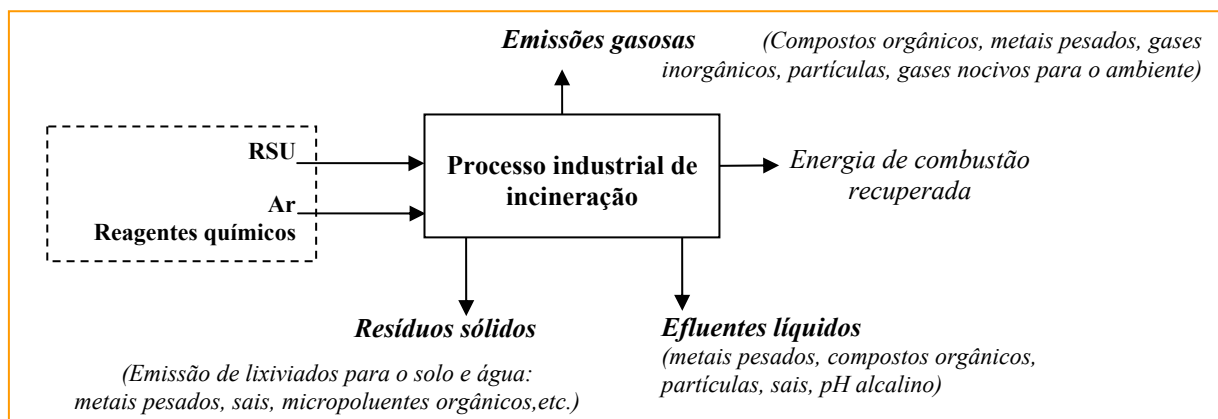
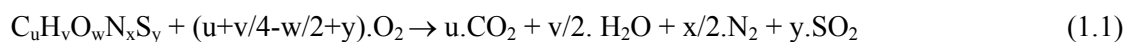


Figura 1.11- Fluxos de entradas e saídas de um processo industrial de incineração, com impacte ambiental.

Idealmente, neste processo deveria ocorrer a reacção indicada abaixo, a qual corresponde à combustão completa de um combustível orgânico arbitrário.



Na prática, é possível encontrar compostos orgânicos que não sofreram combustão, ou novos compostos provenientes de combustão parcial. Uma combustão incompleta traduz-se no aparecimento de PIC (produtos de combustão incompleta), VOC (compostos orgânicos voláteis), CO, NO, etc.

Apesar de haver inúmeras configurações possíveis para as instalações de incineração, estas podem ser classificadas em sistemas de:

- queima em massa (*mass burning*) - os resíduos são queimados sem nenhum pré-tratamento;
- queima selectiva (RDF – *Refuse Derived Fuel*) - os RSU são separados em fracção combustível e não combustível;
- leito fluidizado (*fluidized bed incineration*).

Na Europa, o sistema mais comumente usado é a queima em massa, sendo actualmente construídas grandes instalações, como é o caso da instalação da região de Lisboa, com a capacidade de tratar 2000 t/dia. Relativamente aos processos térmicos, para além da combustão (incineração) muito usada para os RSU, são também usadas outras técnicas para tratar resíduos perigosos, nomeadamente a pirólise, gaseificação, sinterização, vitrificação e fusão [Sabbas *et al.*, 2003]. A Figura 1.12(a) mostra de uma forma mais pormenorizada, a zona de combustão de um sistema do tipo queima em massa, sendo indicadas as temperaturas típicas ao longo da grelha e as respectivas fases do tratamento térmico (secagem, pirólise, combustão e apagamento). A zona da grelha é uma das partes mais importantes deste processo, uma vez que é o suporte para a zona de combustão, existindo neste momento vários tipos de grelha no mercado. Na Figura 1.12(b) são indicadas as temperaturas típicas numa câmara de combustão [IAWG, 1997].

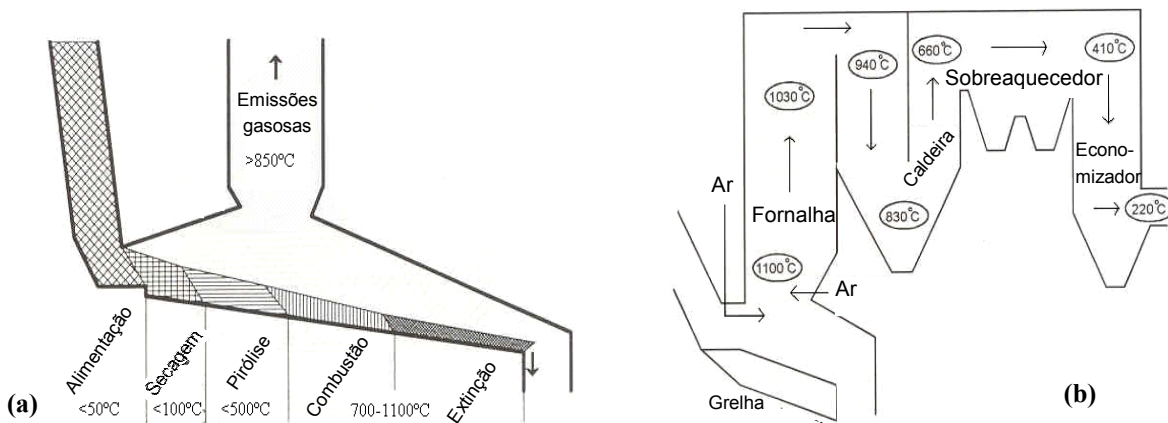


Figura 1.12 - (a)- Temperaturas típicas ao longo de uma grelha da câmara de combustão; (b)- Temperaturas usuais na câmara de combustão e caldeira.

Na câmara de combustão (fornalha) existem zonas com chama, onde ocorre a transferência de calor por radiação e por convecção. Nas restantes zonas, em que os tubos estão em posição perpendicular ao fluxo de gases, a convecção é a forma de transporte mais importante, permitindo a produção de vapor saturado. A zona do economizador tem normalmente a função de pré-aquecer a água para a caldeira. É importante que os tubos estejam colocados na vertical para evitar a acumulação de partículas sólidas, as quais poderiam funcionar como catalisador para a formação de dioxinas. Normalmente, procede-se à limpeza dos tubos verticais através de vibração mecânica.

A destruição térmica de compostos orgânicos ocorre sobretudo na zona da fornalha e pode ser um processo muito complexo. Podem ser necessários vários passos intermédios para que se garanta a oxidação das longas cadeias de hidrocarbonetos a produtos de oxidação total (água e CO_2). É fundamental que se adicione a quantidade adequada de O_2 e que o grau de agitação seja elevado para que o processo seja eficiente. De facto, existe uma gama óptima para a concentração de O_2 , abaixo da qual há insuficiência estequiométrica (levando à produção de CO) e acima da qual a temperatura de combustão decresce. A monitorização de CO e da temperatura permite avaliar a eficiência da combustão e proceder a ajustes de controlo de forma adequada. Por outro lado, as elevadas temperaturas provocam a volatilização de compostos inorgânicos, os quais são em muitos casos extremamente nocivos para o meio ambiente. É o caso dos metais pesados, que mantendo-se constantes em termos mássicos (não se produzem nem se destroem durante a incineração), podem ser alterados na sua forma química facilitando a passagem para a fase gasosa.

O processo de incineração tem vantagens inerentes quando comparado com outras formas de tratamento de RSU, das quais se destacam:

- redução dos resíduos em cerca de 70% em massa e 90% em volume (concentra a parte inorgânica);
- valorização energética, o que pode tornar os custos de operação muito baixos;
- destruição dos agentes patogénicos;
- destruição dos contaminantes orgânicos, não necessitando das lentas reacções biológicas;
- as unidades de incineração podem ser construídas perto das grandes fontes de produção de RSU, reduzindo os custos de transporte;
- o controlo das emissões gasosas garante os valores limites de emissão;
- destruição em massa, sem necessidade de haver recolha selectiva ou pré-tratamento.

No entanto, a incineração apresenta também algumas desvantagens:

- alguns materiais podiam ser mais valorizados por via da reciclagem;
- se as condições operatórias não forem as mais adequadas, este processo pode ser uma fonte muito significativa de dioxinas e furanos e de metais como *As*, *Cd*, *Cr*, *Cu*, *Pb*, *Hg*;
- são produzidos resíduos sólidos considerados perigosos.

1.3.1- Caracterização da central de tratamento de RSU

O processo industrial que forneceu os resíduos necessários à realização do presente estudo foi a Valorsul S.A., responsável pelo tratamento e valorização de 750×10^3 t/ano de resíduos produzidos nos municípios da região de Lisboa (Amadora, Lisboa, Loures, Odivelas e Vila Franca de Xira). A empresa foi criada por um grupo de accionistas e tem como objectivo a valorização dos RSU através de um sistema de gestão integrado, constituído pelas diferentes vertentes indicadas na Figura 1.13.

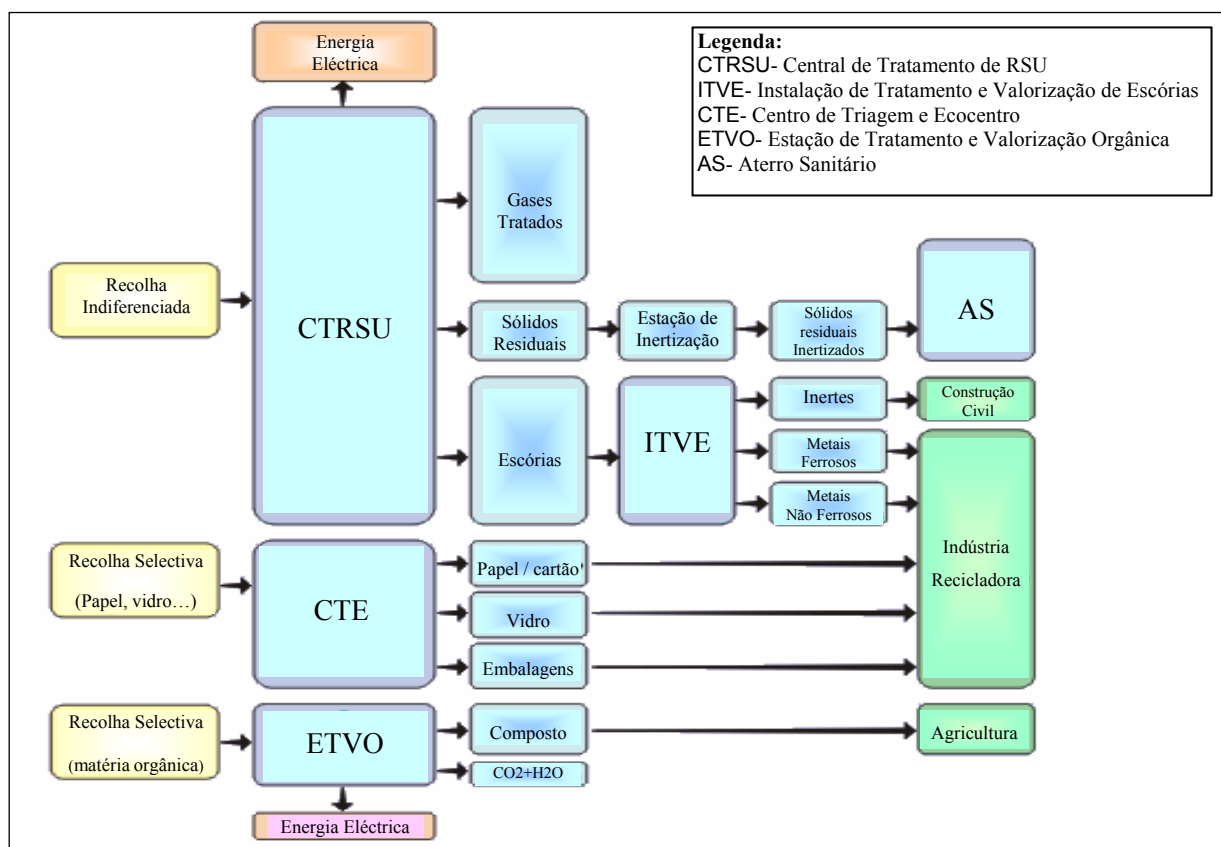


Figura 1.13 - Sistema de gestão integrado da Valorsul [www.valorsul.pt].

O sistema integra 5 instalações: Central de Tratamento de RSU (CTRSU), Centro de Triagem e Ecocentro (CTE), Aterro Sanitário (AS), Estação de tratamento e Valorização Orgânica (ETVO) e Instalação de Tratamento e Valorização de Escórias (ITVE), todas localizadas na área de actuação da empresa. Consoante o destino dos RSU, é efectuada a recolha selectiva de materiais recicláveis, a recolha selectiva de matéria orgânica e a recolha indiferenciada. Este estudo envolve essencialmente a unidade de CTRSU, constituída por uma unidade de incineração, cuja matéria-prima principal são os RSU. O principal produto é a energia eléctrica, e os subprodutos são os gases da chaminé, escórias, cinzas volantes e os resíduos de controlo de poluição (RCP) atmosférica.

1.3.2- O processo industrial de incineração

O processo de incineração onde foram recolhidas as amostras de cinzas volantes estudadas no presente trabalho, pode ser representado esquematicamente de acordo com a Figura 1.14. Os RSU são pesados e conduzidos a um fosso de armazenagem, para depois serem introduzidos numa das três linhas independentes de tratamento, cada uma com a capacidade de 28 t/h. A câmara de combustão permite a queima a altas temperaturas, sendo o calor libertado durante o processo aproveitado para produzir vapor numa caldeira, o qual por sua vez é conduzido a um turbo-gerador para produzir electricidade. Na câmara de combustão é introduzida uma solução aquosa de amónia para evitar a formação de óxidos de azoto, uma vez que o leite de cal usado na lavagem de gases não é eficiente para impedir a formação dos NO_x . O uso de amónia é vulgarmente conhecido como processo de redução selectiva não catalítica (SNCR- *Selective Non Catalytic Reduction*), o qual permite reduzir os NO_x a N_2 , sem causar problemas ambientais. Durante o processo de combustão são produzidas grandes quantidades de gases (cerca de 70% da massa de RSU) que arrastam pequenas partículas. Parte dessas partículas são removidas na zona da caldeira, dando origem à corrente ① de cinzas volantes (Figura 1.14). Os gases provenientes da câmara de combustão são conduzidos a um *scrubber* semi-húmido (reactor de absorção) onde é adicionado leite de cal (solução de $Ca(OH)_2$) e carvão activado. O leite de cal combina-se com o HCl , HF e/ou SO_2 da corrente gasosa para produzir sais que vão ser eliminados nos resíduos sólidos. Apesar de teoricamente as reacções mais prováveis serem do tipo das indicadas nas equações (1.2) e (1.3), em estudos recentes foi concluído que em processos semi-húmidos a reacção mais importante para o cloro é a indicada na equação (1.4) [Bodénan *et al.*, 2003].



O carvão activado é essencial para adsorver outros elementos que eventualmente se encontrem em fase gasosa tais como Hg e dioxinas. Nesta unidade são também removidas cinzas volantes, juntamente com os aditivos introduzidos conduzindo à corrente ②. Os gases são posteriormente direccionados para filtros de mangas, para remover as partículas que ainda restam na corrente gasosa (corrente ③), sendo finalmente eliminados para o exterior através de uma chaminé com cerca de 74m de altura. Os gases devem obedecer aos limites legais em relação aos gases ácidos (HCl , NO_x , SO_x , HF), metais pesados (Cd , Pb , Cr , Ni , Mn , Hg , As , Cu), compostos orgânicos (PCDD, PCDF, PCB, PAH)⁽⁵⁾, quantidade de partículas sólidas e CO . Ao nível da chaminé, são monitorizados em contínuo o CO , SO_2 , NO_x , O_3 e partículas. De acordo com o esquema da Figura 1.14, os resíduos considerados neste trabalho foram recolhidos na corrente ④, tendo por isso três proveniências distintas, incluindo os aditivos adicionados no processo de lavagem de gases. Estes resíduos são designados por Resíduos de Controlo de Poluição (RCP) atmosférica. Apesar de ser comum a

⁽⁵⁾ PCDD- Policlorodibenzo-para-dioxinas, PCDF- Policlorodibenzofuranos, PCB-Policlorobifenilos, PAH- Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

designação de “cinzas volantes”, esta denominação não é tecnicamente a mais correcta, dado que para além das cinzas o resíduo é também constituído pelos aditivos de lavagem.

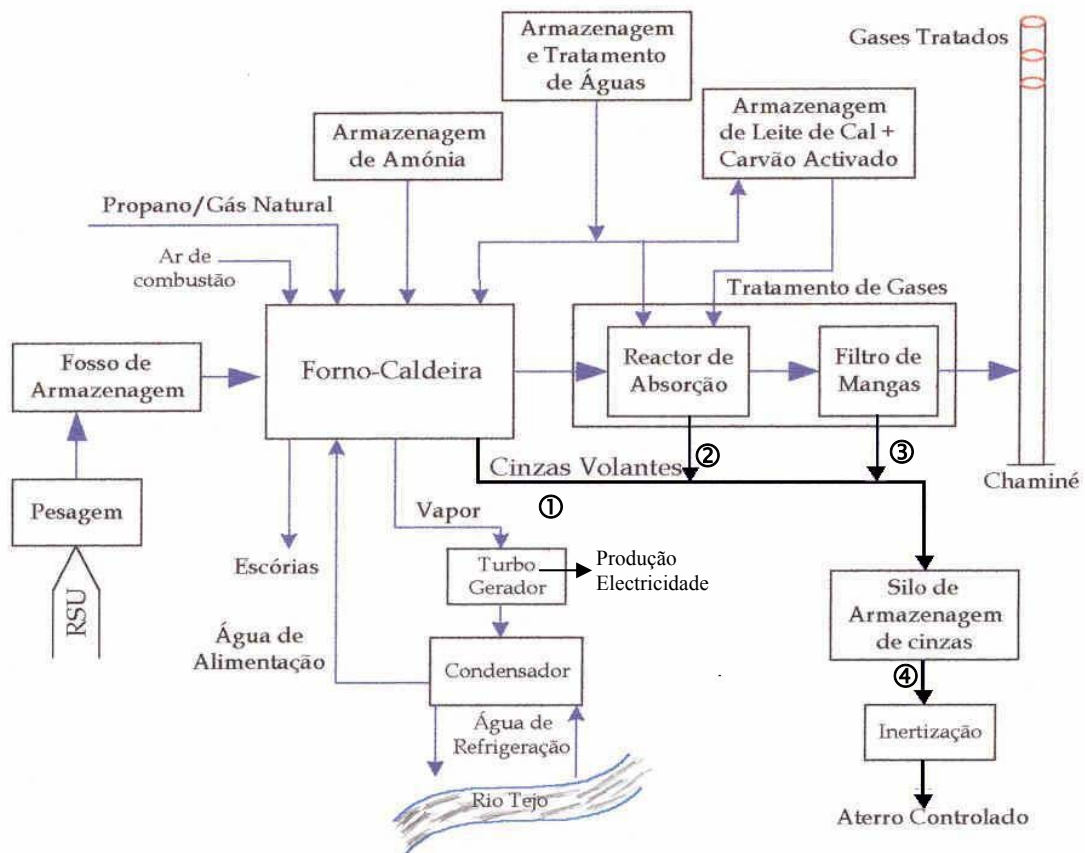


Figura 1.14 - Diagrama do processo industrial de incineração de RSU.

Quando se pretende comparar resultados obtidos com os publicados na literatura, é importante identificar claramente o tipo de resíduo em estudo, uma vez que os processos de incineração são diversificados, podendo também ser diferentes as composições e combinações das várias correntes. A inertização industrial dos RCP é efectuada ainda na unidade de incineração, de um modo descontínuo, consistindo na adição de cimento, água e reagente líquido (solução de $Ca(NO_3)_2$ e ácido cítrico) ao resíduo proveniente dos silos de armazenagem. A mistura assim obtida é transportada através de camiões de caixa aberta e depositada num aterro construído exclusivamente para o efeito, onde solidifica, aprisionando na sua matriz os elementos poluentes. Ao longo do tempo procede-se à recolha e tratamento dos lixiviados produzidos no aterro.

1.3.3- Parâmetros nominais de operação da unidade industrial

A instalação de incineração considerada neste trabalho tem uma elevada capacidade de processamento. Apesar das oscilações normais num processo industrial com estas dimensões, na Tabela 1.2 indicam-se os valores nominais mais relevantes. Os resultados relativos ao ano de 2001 mostram que foram incinerados $595,9 \times 10^3$ t de RSU, os quais produziram 301,5 GWh de energia exportada e 46,4 GWh para auto-consumo. A capacidade de processamento foi cerca de 85,8% do valor nominal total (2000 t/dia). A produção específica de escórias em 2001 foi de 175 kg/t RSU e 39 kg/t RSU de RCP (num total $23,7 \times 10^3$ t). A quantidade de metais ferrosos recuperados por reciclagem foi de 14 kg/t RSU. Deve notar-se que apesar da área de actuação da Valorsul corresponder a 1% da área nacional, esta unidade trata cerca de 1/6 dos RSU de Portugal. A Lipor II (Central de valorização

energética da região do Porto), inaugurada em Março de 2000, permite através de um processo semelhante à Valorsul, incinerar cerca de 1000 t/dia de RSU, com a produção de 25 MWh de energia eléctrica. A instalação da Madeira, inaugurada em 2004 permite tratar cerca de 8 t/dia. A manterem-se os valores de 2001, em 10 anos de laboração, a Valorsul produzirá cerca de 237×10^3 t de RCP, os quais por serem considerados perigosos deverão ser tratados e depositados em aterro.

Tabela 1.2- Valores nominais e características mais importantes do processo de incineração.

Parâmetro	Valor (unidade) / Observações
Início dos 1 ^{os} testes industriais	Abril 1999
Regime de exploração	24 h/dia e 365 dias/ano
Tipo de Processo	Combustão em massa (<i>mass burning</i>)
Capacidade de queima de RSU	28 t/h.linha; 2000 t/dia
Tipo de grelha da câmara de combustão	<i>Detroit Stoker Reverse-Acting Stoker</i>
Poder calorífico dos RSU	7820 kJ/kg
Caudal de vapor na turbina	198 000 kg/h
Vapor sobreaquecido	52,8 bar a 420°C
Produção eléctrica bruta	587 kWh/t RSU (abastecimento de 150×10^3 habitantes)
Auto-consumo eléctrico	89 kWh/t RSU
Reagente de absorção (Ca(OH) ₂)	8 kg/t RSU
Carvão activado	0,5 kg/t RSU
Amónia (NH ₄ OH)	789 g/t RSU
Produção de escórias	≈300 kg/t RSU
Produção de RCP	≈40 kg/t RSU enviadas para aterro
Recuperação de metais ferrosos	Na CTRSU faz-se separação e reencaminhamento para reciclagem
Recuperação de metais não ferrosos	No CTE (centro de triagem)
Tratamento dos gases de combustão	
Sistema de remoção de óxido de azoto	Remoção por SNCR, com injeção de uma solução de amónia na câmara de combustão
Sistema de remoção de gases ácidos	Processo semi-seco com injeção de leite de cal (Ca(OH) ₂)
Sistema de remoção de dioxinas/furanos e metais pesados	Injeção de carvão activado
Sistema de remoção de partículas	Filtros de mangas de alto rendimento

1.3.4- Monitorização ambiental

Com base no relatório de monitorização dos efeitos ambientais da Central de Tratamento de Resíduos Urbanos da Valorsul (Maio, 2002), foi resumida a informação que consta da Tabela 1.3, na qual se indicam os parâmetros que estão a ser medidos numa base contínua ou descontínua. Com a excepção da monitorização da qualidade do ar em contínuo, efectuada em 4 estações pela Valorsul, todas as outras medições foram realizadas por entidades de reconhecido mérito nacional (Instituto Tecnológico e Nuclear, IST). Da monitorização efectuada desde 1998 e compilada naquele relatório, as principais conclusões são as seguintes:

- todos os parâmetros medidos para avaliar a qualidade do ar em contínuo, se encontram abaixo dos valores limites definidos por lei, havendo maior concentração dos poluentes analisados nas proximidades das vias de tráfego rodoviário intenso;
- na monitorização do ar em descontínuo, não se constatou qualquer influência que resultasse do funcionamento da Central;
- os resultados relativamente aos elementos traço ainda não são muito conclusivos, havendo estações de monitorização que apresentam concentrações superiores a outras;

- em relação ao ruído, existem zonas habitacionais nas imediações da CTRSU que se encontram na proximidade dos valores máximos admitidos por lei;
- as análises da qualidade da água e dos sedimentos mostra que todos os valores estão dentro da gama característica de zonas estuarinas, pelo que as descargas líquidas não perturbam o estuário do Tejo;
- as concentrações de contaminantes nas diferentes espécies de seres vivos analisadas, não sofreram acréscimo em relação à fase anterior ao início da laboração, com a excepção das tainhas.
- não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível da saúde pública;
- ao nível psicossocial, as pessoas têm uma opinião de neutralidade positiva acerca da Central.

Tabela 1.3- Tipo de monitorização e parâmetros analisados pela CTRSU da Valorsul.

Tipo de monitorização	Parâmetros	Locais de medição
Qualidade do ar em contínuo	SO ₂ , NO ₂ , CO, O ₃ , partículas	Sta Iria da Azóia, S. João da Talha, Bobadela, Póvoa de Sta. Iria.
Qualidade do ar em descontínuo	Metais pesados (Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, As, Cd, Hg, K, Sb, V, Zn), HCl, HF, VOC, dioxinas/furanos	S. João da Talha, Bobadela, Póvoa de Sta. Iria.
Elementos traço	<i>Águas superficiais e sedimentos:</i> Sb, Sn, Se, Mo, Co, B, Th, U; <i>Solos e vegetação:</i> Zn, V, Pb, Hg, Mn, Cd, Cu, As, Cr, Ni, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Lu	Amostragem em 2 pontos do solos e vegetação (perto da CTRSU), águas superficiais e sedimentos também em 2 pontos de amostragem (no estuário do Tejo).
Ruído ambiente	Definidos ao nível regulamentar	8 pontos de amostragem (junto à vedação da Central e perto das zonas urbanas).
Qualidade de águas e sedimentos	Temperatura, pH, salinidade, O ₂ , NO ₃ , P, TOC, Condutividade, Turvação, CBO, resíduo seco, Mn, SO ₄ , Cl, S, Na, K, Ag, Al, Hg, Zn, Ni, Cu, Cr, Cd, Pb, As, F, CN, V, PCDD	4 estações de amostragem no estuário do Tejo e 1 na vala de drenagem.
Ecosistema terrestre e estuarino	Ambiente terrestre (flora epifítica, aves) e estuarino (fitoplâncton)	44 estações situadas num raio de 10km da CTRSU.
Vigilância epidemiológica ambiental	Biológica, factores de risco e efeitos adversos	1 grupo de pessoas num raio de 5 km 1 grupo populacional que reside ou trabalha num raio superior a 5 km.
Psicossocial	Atitudes, percepção de risco e stress dos residentes	Zona envolvente da central num raio superior de 1,5 a 10 km.

1.4- Metais pesados e aniões no meio ambiente

No presente trabalho foi dada particular relevância a alguns metais, que se encontram potencialmente em concentrações elevadas no resíduo estudado, podendo ter deste modo, uma acção nociva para o meio ambiente. Uma das características mais importantes e comuns a todos os metais é que, tal como na natureza, também no processo de incineração eles não se destroem nem se formam. A quantidade total de metais que entra na câmara de combustão é apenas redistribuída nos efluentes do processo, ou seja, nos sólidos (escórias e RCP), nos gases e nos efluentes líquidos (pouco significativos neste processo). Este facto permite fazer balanços mássicos ao processo no sentido de conhecer qual é o seu destino. Na verdade, devido às características de volatilidade, podem gerar-se resíduos em que a concentração de um determinado metal pode atingir valores muito elevados. Na literatura encontram-se diversos estudos acerca do comportamento dos metais na câmara de combustão de processos de incineração [Wey *et al.*, 2001, 1998a; Abanades *et al.*, 2001; Belevi e Langmeier, 2000; Morf *et al.*, 2000; IAWG, 1997; Nakamura *et al.*, 1996; Verhulst *et al.*, 1996; Fernandez *et al.*, 1992]. Ao nível da UE, para minimizar o efeito dos metais pesados potencialmente tóxicos, tem-se tentado reduzir o seu conteúdo total nos produtos comerciais (em alguns casos têm-se imposto valores máximos para a utilização de metais como *Pb*, *Cd* e *Hg*) e em simultâneo têm-se regulamentado estratégias de reciclagem de alguns produtos (veículos e baterias).

O efeito negativo potencial para o meio ambiente de um dado metal é determinado pelo seu estado de oxidação, pela forma química e pela sua concentração. Os possíveis efeitos tóxicos nos humanos são a ocorrência de toxicidade aguda, irritação na pele e nos olhos, reacções alérgicas, toxicidade sistémica, toxicidade orgânica, efeitos carcinogénicos, mutagénicos e eventualmente teratogénicos (toxicidade reprodutiva). Sendo frequente associar alguns dos metais pesados com substâncias potencialmente tóxicas, neste estudo entende-se por toxicidade, a capacidade que uma molécula ou composto químico tem para provocar danos no interior ou exterior de um organismo [Sax, 1968]. Deve referir-se que a toxicidade dos metais pesados resulta principalmente da presença de electrões nas camadas *d*, os quais podem catalisar ou intervir em reacções químicas prejudiciais ao nível celular dos seres vivos [Wey *et al.*, 1998b]. Muitos metais formam complexos estáveis com as biomoléculas e a sua presença mesmo em quantidades pequenas podem ter efeitos nocivos para os seres vivos [Evans, 1989]. Assim, enquanto que não excedendo determinadas quantidades, alguns metais e metalóides podem ser considerados essenciais aos seres vivos (*Na, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, B, Si, Se*), existem de facto metais que são altamente tóxicos. De acordo com Evans (1989), a toxicidade relativa para as plantas e animais pode variar consideravelmente sendo ainda assim possível ordená-los da seguinte forma:

Hg, Cd, Ag, Tl > Cu, Pb, Co, Sn, Be > In, Ba > Cr, Mn, Zn, Ni, Fe > Y, La > Sr, Sc > Cs, Li, Al

As principais vias através das quais os metais podem prejudicar o homem são a inalação (*e.g. Hg*) e a ingestão de líquidos ou sólidos dos quais façam parte.

Atendendo a que os RCP resultam de um processo térmico, parece-nos adequado classificar os diversos metais com base na sua volatilidade [Fernandez *et al.*, 1992]:

Classe I- não voláteis - Elementos com elevado ponto de ebulição, e que dificilmente volatilizam na zona de combustão: *Al, Ba, Be, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Si, Sr, Ti, Cu, Cr, Ni*;

Classe II- semi-voláteis - Elementos que volatilizam durante a combustão e podem condensar na superfície das partículas à medida que os gases arrefecem: *Pb, Cd, Se, Sb, Zn, Na, As*;

Classe III- voláteis - Elementos que podem ser libertados na fase gasosa: *Hg, Cl, Br*.

Deste modo, atendendo a que o resíduo é arrastado nos gases de combustão, é expectável que seja particularmente rico em metais voláteis e semi-voláteis. Apesar de existir a possibilidade de os metais ocorrerem principalmente na forma elementar, óxidos e sulfatos, muitos metais acabam por se combinar na forma de cloretos dada a elevada concentração de cloro na câmara de combustão.

Neste estudo foi dada primordial relevância aos processos de lixiviação, por ser o mecanismo principal pelo qual o resíduo pode prejudicar o meio ambiente, e em particular o homem. Assim, os países desenvolvidos têm fixado ao nível da legislação, as concentrações máximas aceitáveis para metais nos lixiviados, sobretudo em relação ao: *Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Ag, As, Ni, Cu, Zn*.

Em solução podem encontrar-se metais na forma de iões livres e complexos inorgânicos ou orgânicos, existindo uma vasta quantidade de ligandos que podem originar complexos de metais, sendo muitos dos quais bases conjugadas de ácidos fracos. A extensão da complexação depende sobretudo da quantidade de iões metálicos, dos ligandos complexantes e do pH da solução. Deste modo, o conteúdo total de um metal em solução é a soma do metal livre mais a soma de todas as espécies que o metal pode formar. Por outro lado, as formas químicas em que um elemento se encontra em solução (especiação) podem ser determinantes para a sua mobilidade no meio ambiente, biodisponibilidade e capacidade para participar em reacções de precipitação e adsorção/absorção [Kot e Namiesnik, 2000]. Nas soluções que resultam dos processos de lixiviação, os solutos de interesse (metais pesados) podem estar presentes na forma de complexos solúveis, em geral ligados a *Cl*, *OH* ou matéria orgânica.

No contexto dos processos de lixiviação de metais é também importante a avaliação da sua ecotoxicidade, a qual é principalmente devida à sua não degradabilidade, à bioacumulação através da cadeia trófica e à irreversibilidade dos seus efeitos [Gordillo *et al.*, 1998].

Morselli *et al.* (2002, 1995) mostraram que a concentração de metais no solo e na vegetação em torno de uma central de incineração têm uma clara dependência do ano de amostragem e reflectem

o comportamento dos fluxos de metais nas emissões gasosas. Youcai *et al.* (2002) referem que a concentração de metais nas cinzas volantes está muito correlacionada com as temperaturas dos pontos de fusão e ebulição dos óxidos, sulfatos e cloretos, verificando-se que quanto menores são aquelas temperaturas mais elevada é a concentração presente nas cinzas. A Figura 1.15 mostra os pontos de fusão e ebulição de alguns metais bem como de alguns compostos de interesse. A zona assinalada entre duas linhas horizontais tracejadas indica a gama de temperaturas características dos processos de incineração.

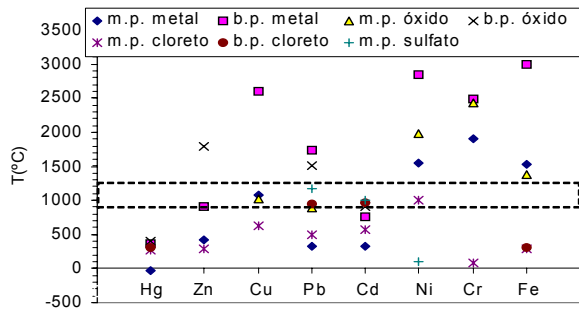


Figura 1.15- Pontos de fusão (m.p.) e ebulição (b.p.) de alguns metais e alguns compostos de interesse.

Deste modo, durante o processo de incineração, o *Hg* e o *Cd* são provavelmente volatilizados quase na totalidade. Também o *Pb* pode ser volatilizado se estiver presente na forma de cloreto. Uma forma de reduzir a quantidade de metais pesados nos RSU seria a sua separação selectiva, em particular de baterias, componentes electrónicos e plásticos [Youcai *et al.*, 2002]. Actualmente, de acordo com Sabbas *et al.* (2003), os metais a considerar em relação aos resíduos de incineração são: *As*, *Al*, *B*, *Ba*, *Cd*, *Cr*, *Cu*, *Hg*, *Mn*, *Mo*, *Ni*, *Pb*, *Sb*, *Se*, *Zn*, e em termos de aniões pode ter interesse avaliar *Br⁻*, *Cl⁻*, *CN⁻*, *F⁻*, *NH₄⁺*, *NO₃⁻*, *NO₂⁻*, *SO₄²⁻*. Contudo, neste estudo, e à semelhança da generalidade da literatura foi dada particular relevância ao *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu*, *Hg* por serem tóxicos, e a *Ca*, *K*, *Na*, *Cl⁻* e *SO₄²⁻* por serem espécies maioritárias. Neste contexto, apresenta-se em seguida uma breve descrição das principais características destas espécies químicas, bem como as principais fontes de proveniência e o seu impacto ambiental.

1.4.1 – Chumbo

O chumbo encontra-se largamente distribuído na crosta terrestre, na forma de sulfuretos (*PbS*, galena), carbonatos (*PbCO₃*, cerusite) e sulfatos (*PbSO₄*, anglesite) [Johnson, 1998]. De acordo com dados da OMS (Organização Mundial da Saúde), os níveis de *Pb* na crosta terrestre são em média 20 mg/kg (podendo ser encontrados valores de 140 mg/kg junto a estradas). Já as concentrações médias no ar (com a excepção de zonas poluídas) são em geral muito baixas, e nas águas superficiais raramente excede os 0,02 mg/L. Assim, os seres humanos estão continuamente expostos a compostos de *Pb* tanto de origem antropogénica (≈87%) como natural (≈13%), sendo as formas de contacto mais frequentes a água contaminada, o solo, as emissões industriais, os gases dos automóveis, os alimentos e bebidas contaminadas.

Uma das “vitórias” da indústria em relação ao ambiente foi o facto de nos anos 20 do século passado, os efeitos tóxicos do *Pb* já serem bem conhecidos e mesmo assim ter sido usado como aditivo na gasolina. Hoje, há plena consciência das consequências malélicas que tal decisão teve, e esse erro tem vindo a ser corrigido. Em áreas urbanas a concentração de *Pb* no ar pode ainda atingir valores 2,5-50 nmol/m³, e em ambientes industriais (minas, fábricas de baterias ou vidro) podem verificar-se concentrações ainda superiores. A ingestão de *Pb* através de alimentos pode variar entre 0,04-0,15 μmol/dia, sendo alguns peixes susceptíveis de conter até 1,9 μmol/kg base húmida [Christensen, 1995]. A absorção de *Pb* pelos humanos pode ocorrer através de inalação (de poeiras, fumo do cigarro ou gases provenientes de fuel), absorção gastrointestinal e em menor extensão através da pele (por

reações com o ácido láctico ou aminoácidos do suor). A sua absorção pode ser dificultada se a dieta for rica em *Ca*, *Fe* e/ou fosfato, e facilitada pela presença de álcool, ácido ascórbico ou ácido cítrico. Para avaliação da saúde ocupacional, é usual medir a concentração de *Pb* no sangue, surgindo 94 % do metal ligado à hemoglobina. Contudo, é o *Pb* presente no plasma que pode ter efeitos tóxicos no organismo uma vez que pode ser difundido através das membranas celulares. Na verdade, os potenciais efeitos tóxicos do chumbo são bem conhecidos [Gurer-Orhan *et al.*, 2004; Silbergeld 2003; Caussy *et al.*, 2003; Landrigan *et al.*, 2000; Skerfving *et al.*, 1998; Johnson 1998; Christensen 1995; Renner 1992]. Há registos relativos à toxicidade do *Pb* tão remotas como 2000 ac., havendo também referências de que o *Pb* contribuiu para a queda do Império Romano [Johnson, 1998]. De facto, o chumbo pode induzir reações ao nível da inibição enzimática, síntese de DNA, mutações, aberrações cromossómicas, cancro e defeitos congénitos. Assim, tem-se observado que o chumbo pode afectar a reprodução, o sistema nervoso, gastrointestinal, imunológico, renal e cardiovascular, o esqueleto, o sistema muscular bem como os processos de desenvolvimento [Johnson, 1998]. No corpo humano, o chumbo concentra-se principalmente no esqueleto e nos dentes. O envenenamento agudo por *Pb*, apesar de ser actualmente raro, pode ser associado à anorexia, dispepsia e dores abdominais, podendo provocar a morte em 1-2 dias. Se forem atingidas concentrações de 4 µg/L pode ocorrer encefalopatia e para exposições prolongadas as funções e a morfologia renais podem ser irreversivelmente afectadas. O conhecimento actual aponta para uma correlação entre o *Pb* e a elevada pressão arterial, não sendo evidente a relação com a hipertensão [Gurer-Orhan *et al.*, 2004; Christensen, 1995]. Um sintoma crónico do efeito deste elemento é o aparecimento de anemia, podendo também ser afectado o sistema nervoso periférico e o sistema renal.

Um dos efeitos mais estudados é a maléfica acção do *Pb* nas crianças, as quais podem começar a ser afectadas ainda na fase de gestação [Skerfving *et al.*, 1998; Johnson, 1998]. Até recentemente, as crianças eram muito afectadas pelo *Pb* através da ingestão de partículas de tinta dos brinquedos, podendo apresentar encefalopatia, sintomas de sonolência, ataxia, vómitos, apatia, coma, convulsões e danos cerebrais permanentes. De uma maneira geral, o *Pb* pode causar nas crianças uma diminuição da inteligência, dificuldades de aprendizagem e hiperactividade. Deve salientar-se que as crianças absorvem 5 a 8 vezes mais *Pb* que os adultos, pelo que principalmente as que vivem em zonas urbanas podem ser gravemente afectadas por este problema. Na *Conference on Lead Poisoning Prevention & Treatment, Bangalore, India* (1999) foram apresentados os resultados de um estudo efectuado em 7 cidades da Índia, tendo sido realizadas milhares de análises a crianças e as conclusões foram muito preocupantes: 50% das crianças que vivem nas áreas urbanas com idades inferiores a 12 anos apresentam níveis de *Pb* inaceitáveis (>10 µg/dL), e em 14 % dos casos podem atingir valores superiores a 20 µg/dL. Atendendo a que só a Índia tem cerca de 100 milhões de crianças que vivem em zonas urbanas, as estatísticas revelam números dramáticos. Também os representantes da USEPA transmitiram uma realidade preocupante naquele país (1,7 milhões de crianças em 1996 excediam os níveis aceitáveis de 10 µg/dL), referindo no entanto uma notória tendência de melhoria. Diversos estudos recentes referem que pode existir uma associação entre o *Pb* e o cancro humano, havendo evidência de que o chumbo facilita a carcinogénese [Silbergeld, 2003; Landrigan *et al.*, 2000]. Após a absorção do *Pb* ocorrer no corpo humano, as formas mais efectivas para a sua libertação são a urina e as fezes [Skerfving *et al.*, 1998]. Apesar de se ter observado que homens e mulheres podem ser afectados de diferentes formas, é usual ocorrer uma concentração de *Pb* superior nas populações que vivem em zonas industriais. No entanto, a concentração de chumbo no sangue dos humanos tem diminuído nos últimos 15 anos, e pode encontrar-se na gama de 0,15 a 1,5 µg/L [Skerfving *et al.*, 1998; Christensen, 1995].

Apesar de terem sido corrigidos alguns erros do passado, o chumbo continua a ser usado para inúmeros fins. Em 1994, só nos Estados Unidos foram usadas cerca de 1,4 milhões de toneladas *Pb* (sendo o consumo anual mundial de 3 milhões de toneladas). Cerca de 90% desta quantidade foi empregue no fabrico de baterias e munições. O restante é principalmente usado em ligas metálicas, cabos eléctricos, calafetagens, tubos, folhas de chumbo, soldadura e aditivos de gasolina [Johnson,

1998]. Para além destes materiais, o *Pb* pode surgir numa grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos. Por exemplo, o acetato de chumbo é muito usado na tinturaria e impressão de algodões, vernizes, pigmentos, pesticidas, tintas para o cabelo e repelentes de água. O nitrato de *Pb* é empregue em fósforos e explosivos, tinturarias, oxidantes, etc. O óxido de *Pb* tem muita aplicação na indústria do vidro, baterias, vernizes e pigmentos. Os compostos orgânicos de *Pb* foram fortemente usados no passado como aditivos para a gasolina. A USEPA inclui na sua lista de substâncias tóxicas, o chumbo, bem como os seus compostos nas formas de arsenato, cromato, dióxido, fluoroborato, sulfureto e o sulfato. Quando surgem solos contaminados com *Pb*, podem ser tomadas medidas *in situ*, como sejam o isolamento (redução da área superficial), a remoção (por processos físico-químicos) ou a estabilização (uso de químicos para reduzir a lixiviação e/ou biodisponibilidade) [Martín e Ruby 2004; Neale *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 1993].

Ao nível do processo de incineração de RSU, se a queima for do tipo “em massa” e não houver triagem prévia, a origem do chumbo pode em teoria ser qualquer dos materiais em que ele é empregue. Contudo, os materiais com maior contribuição são baterias, soldadura, fios eléctricos, tubos (*Pb* na forma metálica), cristal, lâmpadas fluorescentes, tintas e em diversos pigmentos presentes nos mais diversos materiais [Nakamura *et al.*, 1996]. Estes materiais podem contribuir com cerca de 120 g de *Pb*/t de RSU, havendo uma transferência superior a 33 % para as partículas arrastadas pelos gases. A percentagem transferida está directamente relacionada com a pressão de vapor dos compostos presentes na câmara de combustão. Na verdade, as proporções de *Pb* presentes nos diversos resíduos dependem das condições operatórias [Wey *et al.*, 1998, 2001; Fernandez *et al.*, 1992]. Verhulst *et al.* (1996) referem que o *Pb* volatiliza facilmente na forma de cloretos [$PbCl_2(g)$, $PbCl(g)$], mesmo em condições oxidante, bem como na forma $PbO(g)$ e $Pb(g)$, se as temperaturas forem elevadas ($>700^\circ C$). A formação de sulfatos ($PbSO_4(g)$) também é possível mas será um fenómeno dominante apenas para baixas temperaturas ($<700^\circ C$). Na literatura, o *Pb* é invariavelmente um dos elementos considerados quando se estuda resíduos de controlo de poluição (RCP), sendo em termos ambientais dos mais problemáticos nos processos de lixiviação. As quantidades presentes de *Pb* apesar de poderem variar entre 1000 e 20000 mg/kg, as gamas mais frequentes são entre 1500 a 2500 mg/kg [IAWG, 1997]. Alguns estudos evidenciam que as quantidades presentes dependem da distribuição do tamanho das partículas [Yuan *et al.*, 2005; Chang *et al.*, 2000].

Em termos de tratamentos destes resíduos, o *Pb* pode ser separado e recuperado [Pedersen 2002; Nagib e Inoue 2000; Hong *et al.*, 2000]; estabilizado através de aditivos químicos [Eighmy *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 1993]; tratado por S/S (solidificação/estabilização), utilizando por exemplo cimento [Geysen *et al.*, 2004a; Deja, 2002, Cartledge *et al.*, 1990]. Durante os tratamentos térmicos, como a vitrificação, ocorre a evaporação em grande extensão e portanto o *Pb* vai ser muitas vezes concentrado nos resíduos dos processos [Eighmy *et al.*, 1998].

1.4.2- Cádmio

O Cádmio pode ser encontrado em depósitos naturais, não em estado puro mas conjuntamente com outros elementos tais como o *Zn*, o *Pb* e o *Cu*, ou mesmo conjuntamente com o carvão. Antes da primeira guerra mundial, o *Cd* associado à extracção do *Zn* não era recuperado, e algumas zonas foram então poluídas. A produção mundial de *Cd* tem flutuado em torno de 20×10^3 t/ano, sendo usado no passado essencialmente na electrodeposição de metais, em pigmentos (vermelho e amarelo), vidro de cerâmica e agente estabilizador de plásticos [Nakamura *et al.*, 1996]. Actualmente, só a produção de baterias de *Ni-Cd* absorve cerca de 55 % do total.

O comportamento ambiental deste elemento está desde logo condicionado pelo facto do óxido, carbonato e sulfureto de *Cd* serem insolúveis, e o cloreto, sulfato e acetato de *Cd* serem bastante solúveis. A adsorção de *Cd* no solo e nos óxidos de silício e alumínio é fortemente dependente do pH, aumentando à medida que as condições se tornam mais alcalinas. De qualquer modo, o *Cd* não é um elemento muito comum nos solos, sendo o valor médio na crosta terrestre de 0,2 mg/kg. De acordo

com informação da OMS, o cádmio só começou a constar da lista relativa aos critérios de qualidade da água para consumo em 1963, com um limite de 0,01 mg/L, sendo desde 1993 a quantidade máxima recomendável de 0,003 mg/L.

O Cd pode ser emitido para o meio ambiente através de resíduos sólidos, efluentes líquidos ou de emissões gasosas. As emissões gasosas podem ter um significado expressivo em processos como a incineração, uma vez que a pressão de vapor deste elemento e seus compostos é relativamente elevada, ocorrendo volatilização com alguma facilidade (ponto de ebulição do Cd metálico é 765°C). Ao nível mundial, aproximadamente 85-90% do Cd tem origem antropogénica (fundições de metais não ferrosos, combustão de fuel e processos de incineração). De acordo com dados do Gabinete Regional Europeu da OMS, em 1990 na Europa eram emitidos para o meio ambiente cerca de 158 t/ano, das quais 9,3% atribuídas a causas naturais; 20,4% à indústria de metais não ferrosos; 17,9% à combustão de fuel; 15,5% à indústria do ferro; 13,4% à combustão do carvão; 4,4% ao fabrico de cimento e 1,6% devido a outras origens. A incineração de RSU contribuía com cerca de 17,5%, ou seja, 27 t/ano. No ar, este elemento é rapidamente convertido a óxido de cádmio, ou na presença de iões adequados facilmente se produzem carbonatos, hidróxidos, sulfitos, sulfatos ou cloretos. O Cd no ar surge principalmente associado a partículas com 0,1-1 µm, as quais podem ser transportadas a longas distâncias. As concentrações em áreas urbanas atingem 1-10 ng/m³, podendo nas proximidades das fontes de emissão ser de 100 ng/m³.

Apesar das principais vias de exposição do homem serem o ar, a água e a comida, a sua contribuição relativa pode ser muito diferente. A contribuição do ar é muito baixa (0,01-0,4 µg/dia), e só uma determinada percentagem acabará por ser absorvida. O fumo dos cigarros é uma fonte adicional de Cd, dado estar presente no tabaco em 0,5-2 µg/g, dos quais cerca de 10% podem ser absorvido nos pulmões. A água contém em geral baixa concentração de Cd (0,01-1 µg/L), tendo por isso baixa contribuição (excepto em áreas muito poluídas nas quais se podem observar valores de 25 µg/L). Na verdade, para os não fumadores, a via principal de absorção são os alimentos. A concentração de Cd é 1-50 µg/kg na carne, na fruta e no peixe; 10-300 µg/kg no trigo, arroz e batatas; 100-1000 µg/kg em órgãos de animais (rins e fígado). A quantidade ingerida de Cd na Europa e nos EUA pode ser cerca de 15-25 µg/dia, enquanto no Japão pode atingir 40-50 µg/dia. A absorção gastrointestinal é da ordem dos 5-15%, pelo que podem ser absorvidas através da alimentação cerca de 1-3 µg/dia. De notar que fumar um maço de tabaco pode contribuir com 1,4 µg. Por outro lado, a absorção do Cd pelo corpo humano depende muito da solubilidade dos seus compostos, acumulando-se este elemento principalmente nos rins e no fígado, podendo ter um tempo de meia-vida de 10-35 anos. Para além do sistema renal, o Cd pode ter um efeito negativo em sistemas como o pulmonar, hepático, reprodutivo e ao nível do esqueleto [Nordberg, 2003]. De facto, nos estudos de Nordberg e colaboradores (2001), foi concluído que a população Japonesa não era a única a evidenciar o efeito deste elemento nos ossos; também a população chinesa residente em áreas contaminadas tinha problemas ósseos. Foi determinado que o arroz de determinadas áreas podia conter uma concentração de 2,4mg/kg de Cd, sendo a concentração normal de 0,05 mg/kg. De acordo com Zhang *et al.* (2001), os Japoneses ingerem na comida 30-400 µg de Cd/dia, ou seja, muito mais que os outros países (<40 µg). A principal causa é o tipo de dieta nipónica, a qual é muito à base de arroz. Segundo estes autores, os processos de incineração de RSU muito têm contribuído para este facto, uma vez que existem cerca de 1800 unidades industriais, as quais emitem para a atmosfera quantidades significativas, sobretudo na forma de CdCl₂.

A OMS refere que existe evidência de que o Cd pode ter efeito carcinogénico, principalmente se o meio de contacto for as vias respiratórias (cancro nos pulmões). Os sintomas de uma intoxicação aguda provocada por este metal são náuseas, vómitos, diarreia, câibras musculares, perturbações sensoriais, danos no fígado, convulsões e problemas renais.

Ao nível do processo de incineração, apesar do Cd provir de diversos materiais, a maior percentagem deve-se à significativa quantidade de baterias que chegam ainda aos sistemas municipais

de tratamento sem ser por via da recolha selectiva [Lemann *et al.*, 1995; Nakamura *et al.*, 1996]. É portanto, de extrema importância atingir a reciclagem total de baterias. Da totalidade de *Cd* que entra na câmara de combustão, mais de 90% são transferidos para os RCP. Verhulst *et al.* (1996) referem que o *Cd* volatiliza facilmente na forma de cloretos [$CdCl_2(g)$], mesmo em condições oxidantes, bem como na forma $Cd(g)$, se as temperaturas forem elevadas ($>700^\circ C$). A formação de sulfatos ($CdSO_4(g)$) também é possível mas será um fenómeno dominante para baixas temperaturas ($<700^\circ C$). Ao nível dos processos de lixiviação dos RCP, vários estudos mostram que há uma forte influência do pH, podendo identificar-se a complexação de *Cd* em solução com formação do $CdCl_4^{2-}$ [van der Sloot *et al.*, 1997]. Os processos de vitrificação, permitem obter materiais quase isentos de *Cd* uma vez que a sua quase totalidade é volatilizada. Nos métodos de S/S, por exemplo com cimento, pode observar-se uma forte redução na quantidade de *Cd* lixiviada devido ao efeito de diluição e à incorporação do elemento nas fases minerais. O *Cd* pode ser efectivamente adsorvido na superfície do óxido de ferro. Num estudo de avaliação da eco-toxicidade deste elemento, Kaneko (1996) mostrou que o resíduo era tóxico em relação ao *Cd* e que existia uma interacção positiva com outros elementos, o que aumentava ainda mais a sua toxicidade. Com o objectivo de evitar a poluição das águas e da atmosfera, as políticas da UE vão no sentido de abandonar a utilização do *Cd* nas baterias. Finalmente, deve referir-se que a quantidade de *Cd* presente nos RCP é da ordem das dezenas ou poucas centenas de microgramas por kg (50-400 mg/kg).

1.4.3- Zinco

De acordo com Martin e Ruby (2004), o zinco é normalmente tido em conta, não pela sua eventual toxicidade para o homem, mas sim pelo seu risco ecológico, uma vez que é conhecido o seu efeito adverso ao nível dos receptores aquáticos, podendo ser fitotóxico para concentrações elevadas. De acordo com Nordberg *et al.* (2001), o zinco é um exemplo de um elemento considerado essencial ao bom funcionamento do corpo humano. Neste caso coloca-se a questão de poder ocorrer uma situação de deficiência ou toxicidade (sendo ambas negativas). Em relação à toxicidade, populações com uma dieta rica em *Cu*, normalmente não desenvolvem um efeito adverso ao *Zn*, ou seja, normalmente os efeitos da toxicidade do zinco estão relacionados com a eventual deficiência em cobre. Para homens adultos, uma absorção de 1,4 mg/dia de *Zn* é considerada o ideal para manter o equilíbrio deste elemento. Deste modo, de acordo com a taxa de absorção através da dieta alimentar, admite-se que uma ingestão de 4,7 mg/dia é adequada. Níveis de toxicidade mínimos começam a ocorrer para valores de ingestão superiores a 60 mg/dia.

Nos resíduos de incineração, a quantidade de *Zn* pode ser significativa, sendo indicadas na literatura gamas de concentração de 3000-12300 mg/kg [Geysen *et al.*, 2004a]. Verhulst *et al.* (1996) referem que o *Zn* volatiliza parcialmente na forma de cloretos [$ZnCl_2(g)$], mesmo em condições oxidantes, bem como na forma $ZnO(g)$ e $Zn(g)$. Para volatilizar *Zn* são favoráveis condições redutoras e excesso de cloretos. A presença de humidade, diminui a volatilização de *Zn*, ocorrendo preferencialmente a reacção:



A formação de sulfatos ($ZnSO_4 \cdot 2H_2O(g)$) também é possível mas será um fenómeno dominante para baixas temperaturas ($<500^\circ C$). Na câmara de combustão podem também formar-se compostos estáveis de *Zn* ($ZnO \cdot Fe_2O_3$, silicatos e silicoaluminatos), diminuindo significativamente a sua volatilidade. Os tratamentos S/S são em geral adequados para este metal, devendo no entanto ter-se em conta que o *Zn* exhibe comportamento anfotérico, pelo que alguns tratamentos podem inesperadamente conduzir a aumentos das quantidades lixiviadas. Uma vez que as concentrações de *Zn* são significativas nos resíduos de incineração, alguns estudos mostram que a recuperação deste metal é possível [Pedersen, 2002; Nagib e Inoue, 2000].

1.4.4- Crómio

O Crómio é um metal que surge largamente distribuído na crosta terrestre, principalmente na forma de cromite ($FeOCr_2O_3$), ou seja, predominantemente no estado de oxidação (III). O outro estado de oxidação característico para este elemento (VI) é muito menos frequente em termos naturais. Os níveis de *Cr* no solo variam muito de acordo com a área e o grau de contaminação devido a fontes antropogénicas. Podem ser encontrados valores de 1-1000mg/kg, sendo contudo o valor médio de 14-70mg/kg [WHO, 2000]. A matéria orgânica pode rapidamente reduzir o *Cr(VI)* a *Cr(III)*. Este elemento é ubíquo na natureza, podendo por exemplo passar do solo para o ar através da erosão causada pelo vento. Algumas medições ao nível da União Europeia mostram que as quantidades deste elemento no ar são relativamente reduzidas. Em áreas urbanas observam-se valores de 4-70 ng/m³ e em zonas industriais podem ser atingidos valores de 5-200 ng/m³.

Do ponto de vista da toxicidade e das características carcinogénicas, mais importante do que atender à quantidade total de crómio, é distinguir entre *Cr(VI)* e *Cr(III)*, uma vez que só os compostos com *Cr(VI)* são considerados perigosos, havendo ainda aqui exceções [Kimbrough *et al.*, 1999]. Os métodos como a espectrofotometria de absorção atómica, tradicionalmente usados para determinar o *Cr-total* não permitem aquela discriminação, podendo contudo ser usados em combinação com outras técnicas [Sperling *et al.*, 1992]. O *Cr(VI)* pode ser determinado por métodos como a cromatografia, sendo o *Cr(III)* normalmente quantificado por diferença.

A exposição humana aos compostos de *Cr* pode ocorrer por inalação, através da água ou dos alimentos. Os brônquios são o alvo prioritário dos efeitos carcinogénicos do *Cr(VI)*. O tabaco pode contribuir significativamente para a quantidade de *Cr* inalada. A água potável contém em geral 0,4-8 µ/L *Cr-total*, sendo o valor máximo admissível de 0,05 mg/L [Decreto Lei nº 243/2001]. As quantidades ingeridas através da comida podem ser muito variáveis. Contudo, de acordo com dados da OMS, admite-se geralmente que através da comida são ingeridas <200µg/dia das quais menos de 10µg são absorvidas; a água poderá contribuir com 0,8-16 µg das quais menos de 1µg são absorvidas, sendo a contribuição do ar muito menor (5 ng). Deve notar-se que o *Cr(III)* é considerado um elemento essencial para os humanos, havendo no entanto algumas dúvidas quanto à quantidade diária recomendada. A OMS admite como valor de referência 33 µg/dia. De acordo com Stoecker (1999) a ingestão média dos americanos é 20-30 mg/dia. Contudo, parece haver alguma evidência de que os sucos gástricos são capazes de reduzir o *Cr(VI)* a *Cr(III)*, o que pode diminuir os efeitos nocivos em relação a este elemento [Stoecker, 1999].

Os potenciais efeitos tóxicos do *Cr(VI)* no homem podem ser diversos, tendo sido associado a úlceras, reacções corrosivas nas fossas nasais, dermatite aguda e eczema alérgico. Efeitos negativos foram também detectados em órgãos como os pulmões, rins, fígado, estômago e pele [Kimbrough *et al.*, 1999]. Existe um risco elevado de desenvolvimento de cancro em pessoas expostas a cromatos, principalmente nos órgãos do sistema respiratório. O cancro do fígado também aparece muito associado a operários que trabalham com pigmentos com crómio. Os soldadores de aço inox estão também muito sujeitos a *Cr(VI)*, pelo que são um grupo de risco em relação ao desenvolvimento de cancro. Vários compostos contendo *Cr(VI)* têm sido também associados a efeitos mutagénicos.

Ao nível industrial, os compostos de crómio são amplamente usados em processos como a galvanização, os curtumes, as tinturarias, a indústria do cimento e a metalurgia. Nos processos de incineração, podendo o *Cr* provir de diversos materiais, as maiores fontes são as colas, fósforos, sucata de metal e materiais de construção [Abbas *et al.*, 2001]. O comportamento deste elemento na câmara de combustão é condicionado pelo facto de tanto na forma metálica como na forma dos vários compostos de crómio possuírem uma pressão de vapor relativamente baixa, sendo por isso, de difícil volatilização. Mesmo assim, as gamas habitualmente encontradas nos RCP são 70-570 mg/kg [IAWG, 1997]. Contudo, o estado mais provável de oxidação é o *Cr(VI)*, uma vez que se trata de um sólido oxidado e com um pH elevado [Cai *et al.*, 2003]. Deste modo, o crómio deve ser um elemento a ter em conta nos processos de lixiviação. Em termos de tratamento, o *Cr(III)* é melhor imobilizado do que na

forma $Cr(VI)$ [Glasser, 1997]. Por outro lado, também é sabido que tanto a forma (III) como (VI) podem ser solúveis em meio alcalino, sendo a predominância de uma forma em relação à outra dependente do potencial redox (ver Figura 1.16).

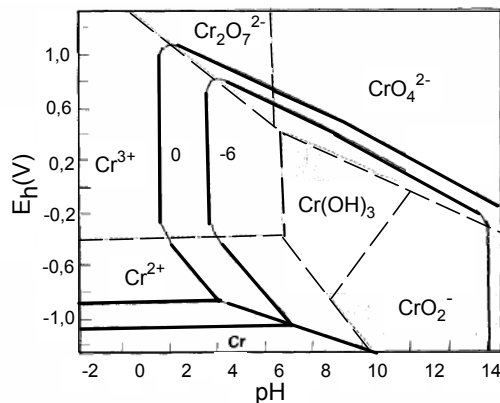


Figura 1.16- Diagrama de Pourbaix relativo à especiação do Cr em função do potencial redox (E_h) e do pH a 25°C. [Glasser, 1997]

Tal como mostra o diagrama E_h vs pH, o $Cr(VI)$ pode existir em toda a gama de pH na forma de $Cr_2O_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} , mas apenas se existirem condições oxidantes. O $Cr(III)$ pode ser oxidado a $Cr(VI)$ através do oxigénio atmosférico, se existirem elevados valores de potencial redox [Sabbas *et al.*, 2003]. Por outro lado o $Cr(III)$ é menos solúvel que o $Cr(VI)$ [Neale *et al.*, 1997; Glasser, 1997]. Os tratamentos térmicos não são em geral benéficos em relação a este elemento, uma vez que o grau de lixiviação pode ser aumentado devido a alterações no estado de oxidação [Kirk *et al.*, 2002].

1.4.5- Níquel

O níquel encontra-se amplamente distribuído na natureza, constituindo cerca de 0,008% da crosta terrestre, principalmente na forma de sulfureto de níquel. Este elemento é primordialmente usado na produção de aço (42%) e de outras ligas metálicas (36%), podendo os processos de niquelagem absorver cerca de 18%. As principais fontes antropogénicas de Ni são os processos de queima de resíduos, fuel, a extracção em minas e os processos de incineração de RSU. Materiais como o carvão podem conter 300 mg/kg e o crude 1-80 mg/kg. Apesar de poder formar diferentes estados de oxidação, os iões divalentes são os mais comuns tanto para formar compostos orgânicos como inorgânicos e apesar de alguns compostos de Ni serem praticamente insolúveis em água (carbonatos, sulfuretos, óxidos, etc.) podem eventualmente ser solúveis em alguns fluidos biológicos. A forma química de Ni que em termos ambientais é mais lixiviável é o sulfato de níquel. As vias de exposição a este metal são as habituais: ar, água e alimentos, e de acordo com dados da OMS, a sua importância relativa é <300 $\mu\text{g}/\text{dia}$ através dos alimentos (com 15% de absorção: 45 μg), <20 $\mu\text{g}/\text{dia}$ através da água (cerca de 3 $\mu\text{g}/\text{dia}$ são absorvidas), e <0,8 $\mu\text{g}/\text{dia}$ através do ar urbano (com 50% de absorção). Deve notar-se que o Ni é considerado um elemento essencial aos humanos, não se conhecendo muito bem qual é o efeito da sua deficiência. Contudo, se o Ni atingir concentrações excessivas, órgãos como os pulmões e os rins podem ser afectados, podendo também surgir situações de dermatites alérgicas e asma. O potencial efeito cancerígeno do Ni em pessoas sujeitas a elevadas concentrações, tem também sido demonstrado, nomeadamente, em relação ao elevado risco de desenvolvimento de cancro nos pulmões e nas fossas nasais [Antonini *et al.*, 2003].

Na câmara de combustão, se as condições forem oxidantes, o Ni não volatiliza numa grande extensão [Verhulst *et al.*, 1996]. A baixas temperaturas os compostos mais estáveis são $NiCl_2(g)$, mas acima de 250°C este composto dá lugar a NiO , e para temperaturas elevadas podem surgir pequenas quantidades de $NiCl_2(g)$, $Ni(OH)_2(g)$ e $NiCl(g)$. Nos resíduos de incineração, o Ni é um elemento por vezes considerado, podendo a sua concentração nos RCP atingir 19-710mg/kg [Sabbas *et al.*, 2003].

1.4.6- Cobre

Este elemento ocorre na natureza na forma de minérios, e mesmo sendo considerado um elemento essencial à vida, a partir de determinadas quantidades é também considerado muito tóxico [Horn e Tumer, 1999]. O *Cu* é um metal muito usado em tubos para água, válvulas, ferramentas, ligas metálicas e revestimentos. As principais fontes de emissão para o meio ambiente são as fundições de cobre e os processos de incineração de RSU. A concentração de *Cu* tende a aumentar ao longo da rede de distribuição de água, principalmente se o pH for ácido ou houver elevado nível de carbonatos [WHO, 2004]. Deve referir-se que a água é corrosiva em relação ao cobre. As principais vias de exposição dos humanos a este elemento são os alimentos e a água. Em 1958, a OMS (Organização Mundial da Saúde) fixou pela primeira vez a quantidade de *Cu* admissível na água potável em 1,5mg/L. Actualmente, o valor de referência é 2 mg/L. No total, não devem ser ingeridas quantidades superiores a 10mg/dia; caso contrário podem surgir efeitos gastrointestinais indesejáveis. É também sabido que quando a concentração excede 5 mg/L, começam a surgir problemas de sabor bem como precipitações indesejáveis. A nível da toxicidade, os principais efeitos atribuídos ao cobre são as perturbações intestinais, náuseas e vômitos, verificando-se que o consumo prolongado de água com elevado teor de *Cu* pode originar danos no fígado e rins.

O *Cu* tem normalmente grande facilidade em mover-se através dos solos dada a sua fácil associação à matéria orgânica [Tack e Verloo, 1995a]. Na verdade, a associação do *Cu* com matéria orgânica tem sido analisada por vários investigadores, sendo este facto importante nos processos de lixiviação [Meima e Comans, 1997]. De acordo com informação da EEA (*European Environment Agency*) o cobre é particularmente tóxico para os organismos marinhos.

Na câmara de combustão dos processos de incineração é possível em termos termodinâmicos que ocorra a volatilização total de *Cu*, na forma de $CuCl(g)$ e $Cu_3Cl_3(g)$, se não ocorrer a formação de óxidos complexos ($CuO.Fe_2O_3$, $CuO.Al_2O_3$ e silicatos). Em termos práticos a volatilização de *Cu* é normalmente baixa, e muito dependente das condições redutoras da câmara e da quantidade de cloretos presentes [Verhulst *et al.*, 1996]. Também a volatilização na forma de sulfatos só é significativa a baixas temperaturas (<700°C). Finalmente, deve referir-se que as concentrações de *Cu* nos RCP encontram-se normalmente na gama 16-1700 mg/kg [Sabbas *et al.*, 2003].

1.4.7- Mercúrio

O mercúrio surge na natureza principalmente na forma de sulfureto (HgS), sendo muito usado na produção de cloro e hidróxido de sódio, em pigmentos, em baterias, em equipamentos de medida e controlo, em catálise, em lâmpadas, no fabrico de explosivos, em amálgamas de cobre e prata e como fungicida. O percurso e os efeitos do *Hg* no meio ambiente estão desde logo relacionados com o facto deste elemento possuir 3 estados de oxidação característicos: Hg^0 (metálico), Hg^+ (mercuroso), e Hg^{2+} (mercúrico). O estado de oxidação (II) surge tanto em compostos orgânicos como inorgânicos. Uma das características singulares do *Hg* metálico é o facto de ser líquido à temperatura ambiente, tendo um ponto de ebulição normal baixo (357°C). A 20°C a pressão de vapor é de 0,17 Pa, pelo que em condições de saturação a quantidade de *Hg* em fase gasosa é 14 mg/m³.

O ciclo global deste elemento no meio ambiente envolve em geral a vaporização do Hg^0 para a atmosfera (tanto devido a fontes naturais como antropogénicas) podendo posteriormente depositar-se na terra ou água na forma de diversos compostos. Um aspecto normalmente associado ao *Hg* é o facto de este poder ser transformado em metilmercúrio, o qual é facilmente acumulado nos peixes e mamíferos, atingindo a máxima concentração nas espécies do topo da cadeia alimentar (o homem). Deste modo, este é um dos metais tóxicos que está sujeito a processos de bioacumulação. As vias através das quais os humanos podem ser afectados são as habituais: ar, água e alimentos. Em condições normais, é através da alimentação que a absorção de *Hg* ocorre em maior extensão, estimando-se que no total podem ser absorvidos pelo homem 2-20 µg/dia de *Hg* [WHO, 2004]. O Hg^0

(metálico) é muito absorvido através dos pulmões (80%), e muito pouco por via intestinal (<0,01%); Em relação ao Hg^+ e Hg^{2+} as conclusões são mais difíceis, existindo alguma indicação de que 15% da absorção ocorre nos pulmões e 45% nos intestinos. O valor máximo recomendável para a água potável é 0,001 mg/L [WHO, 2004].

Os efeitos tóxicos do Hg dependem da sua forma química. Os compostos inorgânicos afectam sobretudo os rins, e o metilmercúrio afecta principalmente o sistema nervoso central. Le Forestier e Libourel (1998) referem que a absorção de 1-2 g de $HgCl_2$ pode ser fatal. Também um artigo de revisão recente sobre as implicações que o Hg pode ter na saúde pública, destaca que países como o Japão e o Iraque têm sérios problemas epidemiológicos para resolver em relação ao efeito nefasto deste metal [Tchounwou *et al.*, 2003]. No referido estudo é ainda mencionado que para além dos conhecidos efeitos no sistema renal e sistema nervoso central, o Hg pode ser um imuno-supressor.

Ao nível dos processos de incineração este elemento tem particular relevância, uma vez que ao contrário da generalidade dos metais (os quais têm elevada afinidade para serem adsorvidos nas superfícies das partículas), o Hg pode ocorrer em fase gasosa para temperaturas inferiores a 180°C dada a sua elevada pressão de vapor. Para evitar as emissões de Hg , as instalações de incineração europeias utilizam em geral carvão activado, o qual para além de resolver o problema do Hg ajuda na resolução das dioxinas bem como dos restantes metais [IAWG, 1997]. Verhulst *et al.* (1996) referem que o Hg volatiliza para temperaturas superiores a 100°C, principalmente nas formas $HgCl_2$ e Hg^0 . As principais fontes de Hg nos processos de incineração de *RSU* são os plásticos, tintas, produtos de limpeza, desinfectantes, pesticidas, fungicidas e pilhas. Os processos de incineração libertam Hg principalmente em duas formas gasosas: Hg elementar e cloreto de mercúrio. Estas formas químicas tendem a bioconcentrar-se e bioacumular-se na cadeia aquática a uma velocidade bastante elevada [Ullrich *et al.*, 2001]. Alguns estudos referem que é necessário uma redução de 80% taxas de deposição de Hg no solo e água, para ser possível repor as concentrações de Hg nos peixes de 0,5 mg/kg [Lindqvist, 1995].

1.4.8- Metais alcalinos (Ca, Na e K)

A razão pela qual foi dada particular relevância a elementos como o Ca , Na e K , não está relacionada com questões de toxicidade, mas sim por se tratar de elementos maioritários do resíduo estudado. O Ca tem particular importância para o comportamento deste resíduo uma vez que no processo de incineração, a neutralização de gases é feita adicionando uma solução de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). Alguns estudos relativos à caracterização de resíduos similares referem que devido à injeção de cal, 22 a 30 % do resíduo é Ca [Le Forestier e Libourel, 1998]. Este facto tem desde logo como principal consequência originar pH característicos francamente alcalinos. Também as concentrações de Na e K podem ser elevadas no resíduo, havendo referências bibliográficas a gamas de 7600-29000 mg/kg e 5900-40000 mg/kg, respectivamente [Sabbas *et al.*, 2003]. Atendendo a que os sais destes elementos são em geral muito solúveis, um parâmetro que deve ser tido em conta é o TDS (*Total Dissolved Solids*). Para calcular TDS deve ser considerada a soma dos sais dissolvidos que dão origem a iões de cálcio, sódio, potássio, cloretos, sulfatos, etc. De acordo com um relatório da OMS [WHO, 2004], no qual são recomendadas as características para a qualidade da água potável, não são fixados valores para estes elementos com base em critérios de saúde pública. Contudo, é recomendado o valor máximo de 1200 mg/L de TDS e 200 mg/L para o Na , por questões de sabor e aceitabilidade.

O Na e K encontram-se no resíduo de incineração predominantemente na forma de cloretos, pelo que a sua dissolução pode ser rápida através dos processos de lixiviação [Kirby e Rimstidt, 1994]. Deste modo, a considerável quantidade de sais solúveis é potencialmente um dos maiores problemas na utilização ou deposição em aterro destes resíduos. Também os tratamentos térmicos podem ser dificultados devido à grande quantidade de Ca , uma vez que a temperatura de vitrificação é maior do que nos resíduos sem adição de cal [Le Forestier e Libourel, 1998]. As quantidades destes elementos

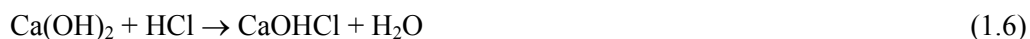
dependem muito da composição dos RSU, das condições operatórias e do tipo de equipamento usado para tratamento dos gases de combustão.

1.4.9- Aniões (Cl⁻ e SO₄²⁻)

O cloro tem uma grande relevância nos processos de incineração, nomeadamente ao nível dos compostos químicos formados durante o processo de combustão, bem como ao nível dos gases e dos resíduos sólidos. De facto, os RSU podem conter quantidades de cloro significativas, sendo a principal proveniência a fracção de plásticos (principalmente o PVC) a qual pode contribuir com 40-50% [Le Forestier e Libourel, 1998; Fernández *et al.*, 1992]. A presença de cloro na câmara de combustão tem ambientalmente desvantagens uma vez que ocorre a sua volatilização formando-se principalmente *HCl*. A formação de *Cl₂(g)* é termodinamicamente instável para temperaturas superiores a 150°C [Verhulst *et al.*, 1996]. Se o facto de se produzir *HCl* já seria por si só negativo, a verdade é que a presença de uma elevada quantidade de cloro aumenta significativamente a volatilização da generalidade dos metais, sendo exemplos evidentes o *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cu*, *Ni*, *Hg* [Marani *et al.*, 2003; Abanades *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 1999; Wey *et al.*, 1998a; Verhulst *et al.*, 1996].

Na indústria metalúrgica é prática corrente a formação de cloretos de metais como forma de extrair os metais dos minérios (*e.g.* ferro) [Fernandez *et al.*, 1992]. Os metais volatilizados vão posteriormente adsorver-se na superfície das partículas muito provavelmente na forma de cloretos, os quais são solúveis durante os processos de lixiviação (excepto os cloretos de *Pb*, *Hg* e *Cu*). Para além destes problemas, existe ainda a controvérsia da formação de dioxinas, discutida posteriormente. Na verdade, devido aos limites legalmente admissíveis para as quantidades de *HCl* libertado para a atmosfera, é promovido industrialmente a sua transferência para os RCP. Deste modo, as quantidades de cloro nestes resíduos é sempre elevada, podendo atingir valores de 62000–380000 ppm, ou seja, 6,2-38% [Sabbas *et al.*, 2003]. Este elevado conteúdo de cloro no resíduo é prejudicial a todos os níveis, porque é facilmente lixiviado; é pouco retido nos tratamentos S/S; inviabiliza a utilização do resíduo para produzir materiais como o cimento (provoca corrosão nas armaduras); nos tratamentos térmicos é volatilizado, surgindo de novo problemas idênticos ao processo de incineração. Giordano *et al.* (1983) referem que os elevados teores de cloro nas cinzas promovem a mobilidade dos metais no solo, uma vez que o anião funciona como agente complexante. Em termos ambientais, a presença de elevadas quantidades de cloro nas águas não é recomendável, sendo um dos parâmetros limitados na água potável. Valores acima de 250 mg/L alteram o sabor da água, e se a sua concentração for elevada irão surgir problemas de corrosão dos metais, os quais serão então solubilizados [WHO, 2004]. Os teores habitualmente presentes na água doce são 10-250 mg/L e 18000 a 21000 mg/L na água do mar [Vázquez-Suné, 2003]. A Directiva N°98/83/CE, transposta para o direito nacional no Decreto Lei N°243/2001, fixa o valor máximo de cloretos para a água de consumo humano em 250 mg/L.

Ao nível dos RCP, Bodénan e Deniard (2003) referem que as principais fases cristalinas que contêm este anião são *NaCl*, *KCl* e *CaOHCl*, sendo este último composto a principal fase do cloro, independentemente do método de tratamento de gases, do modo de filtração e da superfície específica dos aditivos de cálcio. O *CaOHCl* desenvolve-se durante a neutralização do *HCl* através do excesso de cal, de acordo com a reacção:



Os sulfatos podem formar-se na câmara de combustão do processo de incineração, a partir do enxofre presente nos RSU, podendo influenciar também a volatilização dos metais pesados, apesar do efeito ser muito menor do que o dos cloretos. Nos resíduos de incineração o ião sulfato surge essencialmente na forma de *CaSO₄* (forma anidra ou hidratada), resultado de uma reacção análoga à indicada na equação (1.6), mas para a neutralizar *H₂SO₄* em vez de *HCl*.

O ião sulfato é absorvido pelos humanos principalmente através da água e da comida, sendo a contribuição do ar desprezável. Apesar de ser um dos aniões menos tóxicos, pode contudo provocar

desidratação e irritação intestinal se for ingerido em elevadas concentrações. Em relação a este ião, a OMS recomenda o valor máximo de 500 mg/L para a água de consumo, sendo neste caso o limite devido a questões de saúde e a potenciais problemas de corrosão e de paladar. A Directiva N°98/83/CE do Conselho fixa o valor de 250 mg/L para os sulfatos na água de consumo.

Finalmente deve salientar-se que a questão dos sais solúveis é de facto fulcral quando se pretende tratar ou reutilizar este tipo de resíduo [Ferreira *et al.*, 2003; Nzihou *et al.*, 2002].

1.5- Os processos de lixiviação

Os processos de lixiviação envolvem o contacto de um líquido com um material sólido, ocorrendo dissolução parcial de determinados componentes. Neste sentido, a lixiviação pode traduzir o resultado da ocorrência de reacções químicas mais ou menos complexas, sendo as espécies químicas mobilizadas por processos de difusão e/ou convecção. Nos testes laboratoriais a solução obtida é designada por eluato, mas tratando-se de um processo ao nível ambiental a designação habitual é lixiviado. No âmbito do presente estudo torna-se fundamental a compreensão destes processos, uma vez que correspondem à via mais provável pela qual os resíduos sólidos podem contaminar os recursos hídricos, e consequentemente os seres vivos. São diversos os factores físicos, químicos e biológicos que podem influenciar os processos de lixiviação [van der Sloot *et al.*, 1997]. Os factores físicos mais relevantes são o tamanho das partículas sujeitas a lixiviação, a homogeneidade em termos de fases minerais, o horizonte temporal do processo, o fluxo de agente lixiviante, a temperatura, a porosidade da matriz sólida, a forma geométrica e o tamanho do material, a permeabilidade da matriz e as condições hidrogeológicas. Os factores químicos mais importantes são o equilíbrio químico, aspectos cinéticos, o pH do material ou o imposto pela solução lixiviante, a possibilidade de ocorrer complexação, as condições redox e os processos de adsorção, troca iónica, complexação de superfície e atracção electrostática. A acção biológica também pode ter influência nos processos de lixiviação, mas está directamente relacionada com a possibilidade de os seres vivos afectarem alguns dos aspectos físicos e químicos anteriormente referidos.

Um sistema onde ocorre lixiviação pode ser extremamente complexo, uma vez que podem co-existir diversos fenómenos, tal como se ilustra na Figura 1.17 para o caso particular de um material granular sujeito a percolação. Todos os processos de lixiviação de resíduos envolvem reacções heterogéneas, podendo ser mais ou menos reversíveis, rápidas ou lentas. As reacções em fase aquosa tais como as reacções ácido-base e reacções de complexação são em geral rápidas (segundos); os processos de adsorção nas superfícies de óxidos são normalmente da ordem das horas ou dias; as reacções de precipitação, dissolução e redox que envolvem sólidos são normalmente lentas (horas ou anos); as transformações diagénicas na estrutura dos cristais e minerais, tais como as reacções de envelhecimento, são habitualmente muito lentas (meses até milénios) [IAWG, 1997].

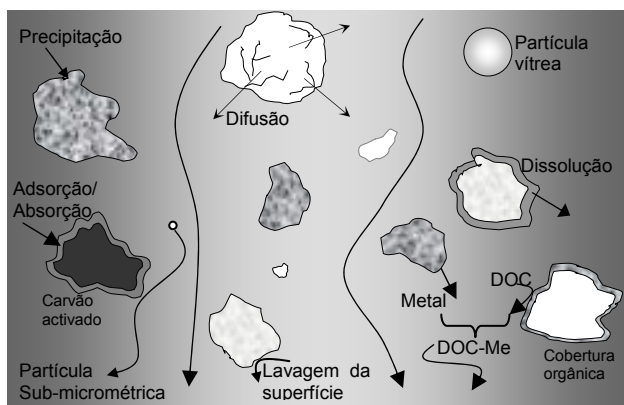


Figura 1.17 – Processos e reacções em sistemas heterogéneos com percolação [van der Sloot *et al.*, 1997].

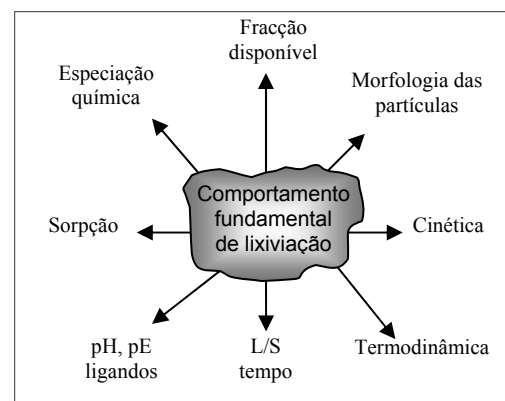


Figura 1.18 – Processos básicos que controlam a lixiviação [van der Sloot *et al.*, 1997].

De acordo com a duração dos testes de lixiviação só alguns tipos de reacções podem ser observadas, sendo necessário mais ou menos tempo até se estabelecer o equilíbrio. Na prática, devido a limitações cinéticas e/ou difusionais, o equilíbrio químico pode não ser assegurado nos ensaios de lixiviação. Contudo, apesar da complexidade, existem uma série de processos básicos que controlam a lixiviação em todos os sistemas, tal como se ilustra na Figura 1.18. A predominância de um fenómeno em relação a outro depende principalmente do elemento químico e do material sólido em causa.

De entre todos os factores que podem afectar os processos de lixiviação, destaca-se o pH, sendo este parâmetro determinante para todos os fenómenos envolvidos. Deste modo, a lixiviação dos metais deve ser sempre indexada ao valor do pH presente na solução. Na Figura 1.19 (a)-(b) são evidenciados alguns comportamentos possíveis dependendo do tipo de matriz ou do tipo de elemento. A Figura 1.19(a) mostra que enquanto a *matriz A* revela resistência ao abaixamento do pH da solução, a *matriz B* apresenta inicialmente baixa resistência, uma vez que a adição de 2 meq/g de ácido provocam uma variação de 3 unidades no pH. A Figura 1.19(b) evidencia 4 padrões distintos de comportamento consoante a espécie química em causa: (A)-muito solúvel (independente do pH da solução); (B)- oxi-anião (baixa solubilidade para pH próximo da neutralidade); (C)- anfotérica (solúvel para pH baixo e elevado – forma em V) e (D)- catiónica (elevada solubilidade para pH na gama ácida e baixa solubilidade para pH elevado).

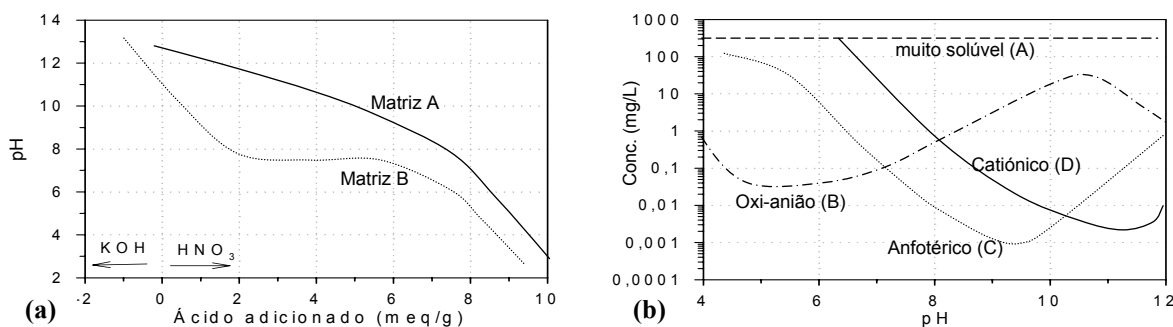


Figura 1.19- Resultados obtidos usando testes que pressupõem equilíbrio. (a) -Curva de titulação; (b)- Tipo de libertação em função do pH da solução [Kosson *et al.*, 2002].

A Figura 1.20 mostra os 3 níveis de lixiviação que podem ocorrer, ou seja, a quantidade total (TC – *Total Content*), a quantidade potencialmente lixiviável (TA – *Total Availability*), e a quantidade que efectivamente lixivia. Esta representação é genérica sendo típica de elementos com características anfotéricas, como por exemplo o *Pb* ou o *Zn*. Existem diversos processos que podem ter uma forte influência na quantidade lixiviada em determinadas gamas de pH. Por exemplo, a complexação com matéria orgânica (DOC- *Dissolved Organic Carbon*) ou com *Cl⁻* pode aumentar a quantidade lixiviada na gama básica (pH>7).

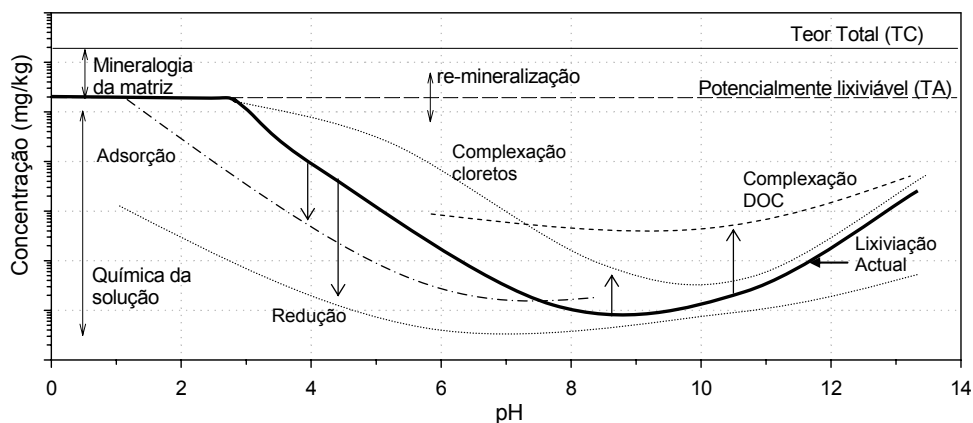


Figura 1.20 – Factores que controlam a lixiviação em função do pH da solução [van der Sloot *et al.*, 1997].

Se estiverem presentes alguns óxidos (*e.g.* óxidos de *Fe* ou *Mn*), a quantidade lixiviada pode ser reduzida, principalmente na gama de pH menor que 7, devido à sua elevada capacidade de adsorção. Se as condições forem redutoras, também a quantidade lixiviada pode ser diminuída.

Em conclusão, na gama de pH de 0 a 14, a quantidade extraída pode variar algumas ordens de magnitude. Contudo, em geral para pH menor que 4 atinge-se um patamar que deve ser relativamente próximo da quantidade potencialmente lixiviável. Em termos de pH, deve distinguir-se se o sistema está aberto ou fechado para a atmosfera, uma vez que em sistemas abertos aquela variável pode ser fortemente afectada pela absorção de CO_2 do ar.

A realização de testes de lixiviação em laboratório pode resultar da necessidade de atingir objectivos tão diversos como os indicados na Tabela 1.4 [Environment Canada, 1990].

Tabela 1.4- Objectivos genéricos dos diversos testes de lixiviação.

Objectivo	Descrição
Identificar os constituintes lixiviados -	Determinar quais são os constituintes que foram sujeitos a dissolução.
Classificação de resíduos -	Comparar o resíduo em relação a critérios de conformidade, com o objectivo de o classificar.
Avaliar a modificação de processos -	Determinar se as modificações do processo resultam num resíduo que lixivia menos.
Comparar métodos de tratamento -	Determinar se um dado método/processo de tratamento resulta numa quantidade superior de contaminantes.
Controlo de qualidade de tratamentos -	Verificar a eficiência de um processo de tratamento.
Projectar sistemas de tratamento de lixiviados-	Obter os lixiviados típicos para realizar experiências no sentido de tratar esses lixiviados.
Estimativa das concentrações libertadas para o meio ambiente -	Expressar a lixiviação como uma função do tempo.
Determinação de parâmetros para modelação -	Quantificar, por exemplo, coeficientes de difusão e parâmetros cinéticos.
Estimativa de riscos -	Estimar o potencial impacte no ambiente ao colocar o resíduo no aterro.

1.5.1- Classificação dos testes de lixiviação

Dada a multiplicidade de testes de lixiviação que existem na forma de protocolos ou normas, as suas classificações podem ser diversas. Na Tabela 1.5 apresentam-se classificações possíveis, com base no tipo de líquido utilizado e no tipo de caracterização conseguida através do teste.

Tabela 1.5 - Classificações dos testes de lixiviação em 3 níveis.

Classificação com base no tipo de líquido usado no teste de extracção		
Método	Objectivo	Exemplos de Normas
Digestão Total ou Parcial	Determinar o conteúdo total de cada elemento.	USEPA, Método 3052
Quantidade potencialmente lixiviável	Determinar a quantidade que pode ser transferida para o meio ambiente em condições agressivas (por exemplo pH baixos).	NEN 7341
Quantidade lixiviável em condições normais	Determinar a quantidade que pode ser transferida para o meio ambiente em condições normais.	DIN 38414-S4 NEN 7343 X31-210
Classificação com base no tipo de caracterização obtida		
Método	Objectivo	Exemplos de Normas
Caracterização básica	Obter informação acerca do comportamento de lixiviação a curto e longo prazo, bem como conhecer as características do material.	Teste descontinuo de pH DIN 38414-S4
Conformidade	Determinar se o resíduo está em conformidade com valores de referência.	DIN 38414-S4 NEN 7343; X31-210
Verificação <i>in-situ</i>	Confirmar se o resíduo é o mesmo que foi submetido aos testes de conformidade.	Medição do pH e da condutividade, etc.

Outra forma possível de classificar os testes de lixiviação pode ser a resumida no diagrama da Figura 1.21, dividindo-se os testes em extractivos e dinâmicos [Environment Canada, 1990]. Nos testes extractivos uma quantidade específica de líquido contacta com uma massa de sólido durante um certo período, sem haver renovação de líquido. No final do período de contacto, o líquido é separado e analisado. Nos testes dinâmicos o líquido é continuamente ou intermitentemente renovado para manter a *driving force* para a lixiviação, controlada neste caso pela solução.

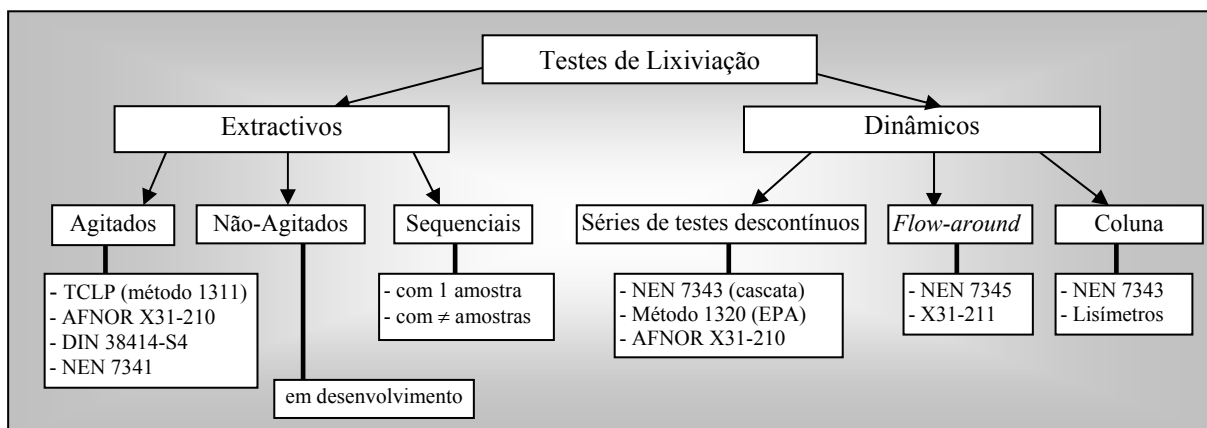


Figura 1.21- Classificação dos testes de lixiviação em extractivos e dinâmicos.

Os testes dinâmicos têm a vantagem de fornecerem informação acerca das cinéticas de dissolução dos sólidos e dos fluxos de contaminação. Os ensaios agitados permitem atingir o estado estacionário num curto espaço de tempo, requerendo normalmente que o resíduo esteja na forma granular (para eliminar as limitações à transferência de massa). Contudo, estes ensaios podem sobrestimar a libertação de contaminantes no curto prazo, em relação ao que acontece num cenário natural. Os ensaios não agitados, apesar de não haver ainda protocolos desenvolvidos, têm a vantagem de terem em conta o mecanismo físico que limita a lixiviação. Os testes sequenciais podem ser efectuados de duas formas: a mesma amostra de sólido pode ser submetida a diferentes líquidos cada vez mais agressivos ou várias subamostras são submetidas aos diferentes líquidos de extracção. A quantidade extraída dos diversos elementos em cada ensaio é associada com determinadas formas químicas ou minerais da matriz sólida (carbonatos, sulfatos, etc.). Os testes descontinuos em série permitem obter informação cinética em relação à dissolução dos contaminantes, e avaliar a sua libertação temporal. As lixiviações do tipo *flow-around* são usadas para amostras monolíticas (sólidos não granulares) sem agitação, sendo a amostra sólida que impõe a *driving force* para ocorrer lixiviação. Nos testes em coluna (*flow-through*) o fluido passa através do sólido (percolação), sendo o efluente recolhido e analisado periodicamente, permitindo determinar a remoção de contaminantes quando o mecanismo de transporte principal é a convecção.

1.5.2- Variáveis dos testes de lixiviação

As variáveis habitualmente consideradas nos processos de lixiviação são indicadas na Tabela 1.6 [IAWG, 1997]. De facto, para realizar um teste de lixiviação é necessário proceder à preparação da amostra, estabelecer o tipo, a composição e a quantidade do líquido de extracção, o método de contacto, o tempo e a temperatura e estabelecer a metodologia de separação. A composição do líquido de lixiviação é determinante nos processos de extracção, especialmente quando a razão líquido/sólido (L/S) é elevada, uma vez que nestas circunstâncias é a solução aquosa que domina o sistema. O pH afecta a dissolução/precipitação dos metais, a especiação e os fenómenos de adsorção/dessorção; o potencial redox, Eh, afecta o tipo de reacções de oxidação/redução; a força iónica tem influência na especiação presente em solução e nos produtos de solubilidade.

Tabela 1.6 -Variáveis habitualmente consideradas nos testes de lixiviação.

Variável	Observações
Preparação da amostra	Separação líquido/sólido; sub-amostragem; redução do tamanho das partículas; compactação; preservação; envelhecimento da amostra.
Tipo de líquido	Água destilada, desionizada ou potável; líquido do local onde o resíduo vai ser depositado; solução química.
Composição do líquido de lixiviação	pH; Eh (potencial redox); força iónica; agentes de complexação e quelação; capacidade tampão.
Método de Contacto	Percolação; agitação (shaking, stirring, tumbling); borbulhamento gás.
Razão líquido/sólido (L/S)	Volume do líquido/massa do sólido (base seca); massa do líquido/ massa do sólido; volume do líquido/área de superfície do sólido (provetes monolíticos).
Tempo de contacto	Horas-dias (para partículas); semanas-meses (para provetes).
Temperatura	Temperatura ambiente ou outra pré-estabelecida.
Separação do líquido do sólido	Tamanho dos poros da membrana (usualmente 0,45µm) e tipo de filtro.

Os diferentes tipos de líquido permitem simular cenários ambientalmente diversos, sendo possível extrair desde 0 a 100% de um determinado elemento. O método de contacto é importante para promover a transferência de massa e para analisar o efeito das trocas com a atmosfera (sistemas abertos/fechados).

A razão líquido-sólido (L/S) é relativa à quantidade de líquido que contacta com o sólido, devendo os resultados ser expressos em base seca, para poderem ser facilmente comparados. Se não houver limitações de solubilidade, as quantidades lixiviadas são inversamente proporcionais a L/S. Pelo contrário, se houver restrições de solubilidade a concentração medida é independente de L/S, sendo igual ao máximo da solubilidade. A selecção do valor de L/S não deve impedir a detecção das espécies de interesse, eliminando ao mesmo tempo as restrições de solubilidade. O valor mais usado para L/S é 10, pelo facto de permitir boa exequibilidade experimental.

O tempo de contacto nos testes descontínuos corresponde à duração do teste de lixiviação e é frequentemente de 24 h, uma vez que este tempo garante o equilíbrio para a maioria das espécies químicas. Nos testes dinâmicos, para além da duração do teste, deve ainda considerar-se consoante os casos, o caudal de agente lixiviante ou o número de extracções. A temperatura tem influência no equilíbrio termodinâmico e nas constantes de solubilidade, através da equação de van't Hoff e nos processos cinéticos através da relação de Arrhenius. A temperatura ambiente (cerca de 20°C) é a mais usada por conveniência, podendo também ser seleccionada uma temperatura superior para acelerar a lixiviação. A separação líquido-sólido é em geral efectuada através de filtração com membranas com 0,45 µm de poro. Apesar da possibilidade de existirem partículas coloidais, o valor de 0,45 µm está relacionado com a convenção de que as espécies que passam através destes poros estão solubilizadas. Quando as espécies de interesse são metais, devem seleccionar-se membranas em acetato de celulose e não em fibra de vidro. No Apêndice A pode encontrar-se um resumo dos protocolos/normas de lixiviação usados neste estudo, onde são estabelecidas as variáveis que constam da Tabela 1.6.

Perante um estudo de lixiviação, deve haver a preocupação de se efectuar um menor número de testes possível e obter o máximo de informação. Na literatura podem encontrar-se alguns trabalhos neste sentido, onde se estabelecem protocolos integrados para estudos de lixiviação [Kosson *et al.*, 2002; Kosson *et al.*, 1998; van der Sloot *et al.*, 1994].

1.5.3- Interpretação dos resultados de lixiviação

Os resultados obtidos através dos testes de lixiviação podem ser expressos em:

- concentração, C_i [mg/L]
- quantidade libertada, E_i [mg/kg]
- fluxo de libertação, J_i' [mg/m²]

Das quantificações analíticas, resultam directamente as concentrações das diversas espécies, C_i (mg/L). Para obter a quantidade libertada, E_i (mg/kg) ou o fluxo, J_i' (mg/m²) devem ser usadas as seguintes relações:

$$E_i = C_i \times L/S \quad (1.7)$$

$$J_i' = C_i \times L/A \quad (1.8)$$

onde L/S é a razão líquido sólido (L/kg) e L/A é a razão entre a quantidade de líquido por unidade de área exposta a lixiviação (L/m²).

As concentrações obtidas no laboratório são consequência dos valores estabelecidos para as diversas variáveis, e não devem ser interpretadas directamente como traduzindo um cenário natural. Contudo, os valores obtidos podem ser usados para identificar os constituintes que têm tendência para lixiviar, para classificar o resíduo, avaliar a modificação de processos e comparar métodos de tratamento. Estes valores permitem também calcular parâmetros tais como taxas de lixiviação, fluxos, difusividades e tortuosidades. Para estimar as concentrações libertadas para o meio ambiente e projectar sistemas de tratamento de lixiviados, pode recorrer-se a testes dinâmicos do tipo lisímetro⁽⁶⁾, os quais são contudo, morosos e dispendiosos [Steketee *et al.*, 2003].

A interpretação adequada dos resultados de lixiviação deve compreender a análise dos dados (precisão, exactidão, brancos e limites de detecção analíticos), comparação com resultados da literatura, análise dos elementos maioritários e alvo, determinação das variáveis mais relevantes para os resultados observados (pH, Eh) e verificação das solubilidades. É ainda importante comparar a soma das massas individuais com a quantidade total dissolvida (TDS – *Total Dissolved Solids*), e verificar a electro-neutralidade através de um balanço de cargas:

$$\sum_i z_i C_i \text{ (iões positivos)} = \sum_i z_i C_i \text{ (iões negativos)} \quad (1.9)$$

sendo z_i a carga do ião i (sem sinal) e c_i a sua concentração (mol/L). Um balanço deste tipo à solução permite identificar se as espécies consideradas têm ou não em conta todos os iões dissolvidos, permitindo também avaliar quais os constituintes maioritários em solução.

A taxa de libertação de um elemento específico é função da quantidade disponível para lixiviar, da sua solubilidade e da transferência de massa do sólido para o líquido. Apesar da complexidade dos processos envolvidos, podem ser distinguidos três casos distintos:

- i)- O equilíbrio químico é atingido entre a fase sólida e a fase líquida, sendo o processo controlado pela solubilidade. Esta é a situação que geralmente se observa para as espécies químicas inorgânicas, com a excepção dos metais alcalinos e halogéneos (*Na, K, Cl*).
- ii)- O equilíbrio é atingido localmente mas o líquido não está saturado. Nestes casos mais de 50% da quantidade potencialmente lixiviável é extraída para $L/S=1$. Esta situação ocorre normalmente para os metais alcalinos e halogéneos.
- iii)- A quantidade libertada é controlada por difusão, não existindo equilíbrio, o que se verifica em particular em processos do tipo *flow-around*, os quais são usados principalmente para testar provetes sólidos. Neste caso a quantidade cumulativa é função da difusividade efectiva, do tempo do teste e da quantidade disponível para lixiviação.

Na Figura 1.22 podem observar-se diferentes tipos de comportamento em relação à libertação de espécies químicas, durante testes em coluna ou descontínuos, de acordo com a norma NEN 7343. Os testes de lixiviação em coluna consistem em colocar o material na forma granular no interior de um tubo, promovendo a percolação do sólido através de um caudal reduzido no sentido ascendente. À saída da coluna são recolhidas fracções de líquido para análise, cujos resultados são analisados em função da razão L/S , tal como se ilustra na Figura 1.22. O comportamento do tipo A corresponde a

⁽⁶⁾ Um lisímetro é uma estrutura do tipo coluna de grandes dimensões (alguns metros), onde é usada a percolação como forma de extracção, e tem como objectivo a simulação de cenários reais. Podem ser usados caudais contínuos ou descontínuos, com pré-condicionamento das características do fluido ou não, sendo desejável que existam sensores (temperatura, condutividade, pH), para monitorização do sistema.

uma libertação rápida; para $L/S > 1$ praticamente não há libertação porque toda a quantidade disponível já foi libertada. As curvas do tipo B e C correspondem a uma libertação intermédia e lenta, respectivamente, havendo nestes casos um controlo por solubilidade/dissolução. O caso D corresponde a um decréscimo na quantidade disponível (TA) devido, por exemplo, a processos de adsorção ou formação de novos minerais. As curvas E e F podem dever-se a mudanças nas condições químicas tal como o pH e/ou potencial redox, ou alterações nas condições mineralógicas.

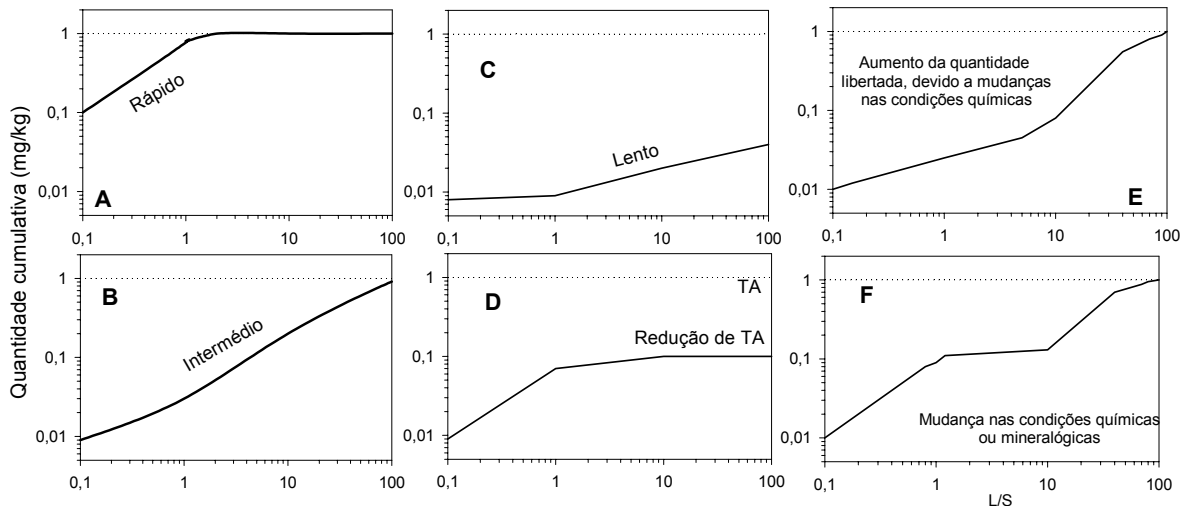


Figura 1.22- Tipos de comportamentos observados em testes coluna ou testes sequenciais descontínuos. Quantidades cumulativas (mg/kg) [com base van der Sloot *et al.*, 1997].

Os processos de lixiviação que envolvem o resíduo considerado neste estudo são particularmente complexos devido ao facto da fase sólida ser muito heterogénea, existindo várias fases discretas com solubilidades diferentes. Os sistemas de lixiviação relativos às cinzas volantes são inicialmente controlados pela rápida libertação dos sais inorgânicos ($CaCl_2$, $NaCl$, KCl) seguida dos processos mais complexos que envolvem as fases de aluminossilicatos que lixiviam muito lentamente. Na maioria dos testes de lixiviação considerados admitiu-se que no final se atingiu o equilíbrio termodinâmico (não existem variações temporais de concentrações, temperatura e pressão).

As soluções resultantes dos processos de lixiviação podem conter uma grande quantidade de sólidos dissolvidos ou solutos iónicos, os quais conferem à solução uma força iónica elevada. A força iónica, I (mol/L), é definida por:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \tag{1.10}$$

sendo c_i a concentração do ião i (mol/L) e z_i a sua carga (sem sinal). Deste modo, as soluções podem afastar-se do comportamento ideal, devendo as constantes de equilíbrio ser influenciadas por este facto. Note-se que as soluções de lixiviação de RCP podem apresentar forças iónicas até 20mol/L [IAWG, 1997]. Nestas circunstâncias, o valor da actividade, a_i , pode ser significativamente diferente do valor da concentração, c_i , uma vez que os coeficiente de actividade, γ_i se afastam da unidade (soluções não ideais). A relação entre actividade, a_i , e concentração, c_i , para a espécie i é dada por:

$$a_i = \gamma_i \times c_i \tag{1.11}$$

Apesar dos coeficientes de actividade poderem ser calculados por diferentes métodos (Debye-Huckel, Debye-Huckel expandido, Guntleberg, Davies e Pitzer), o método de Davies e Pitzer é o mais adequado para as soluções concentradas de resíduos de incineração [IAWG, 1997].

Os resultados dos testes de conformidade (DIN 38414, X31-211, NEN 7343, TCLP) podem ser expressos em quaisquer das unidades usuais (mg/L ou mg/kg), mas não consideram o mecanismo

responsável pelo tipo de libertação observado. Os resultados expressos em concentrações (mg/L) permitem a comparação da solubilidade do composto considerado, reflectindo a especiação química bem como as condições de lixiviação (por exemplo o pH). A transformação de mg/L em mg/kg é necessária para comparar os dados obtidos com diferentes razões líquido/sólido (L/S), e para a determinação do mecanismo subjacente ao processo de lixiviação. A Figura 1.23 mostra um exemplo do comportamento característico de um elemento (*Si*) em que o mecanismo de controlo é a solubilidade, onde a quantidade que se liberta (mg/kg) depende da razão L/S; e de uma espécie (*Cl*) em que a quantidade lixiviada depende apenas da quantidade disponível para lixiviação.

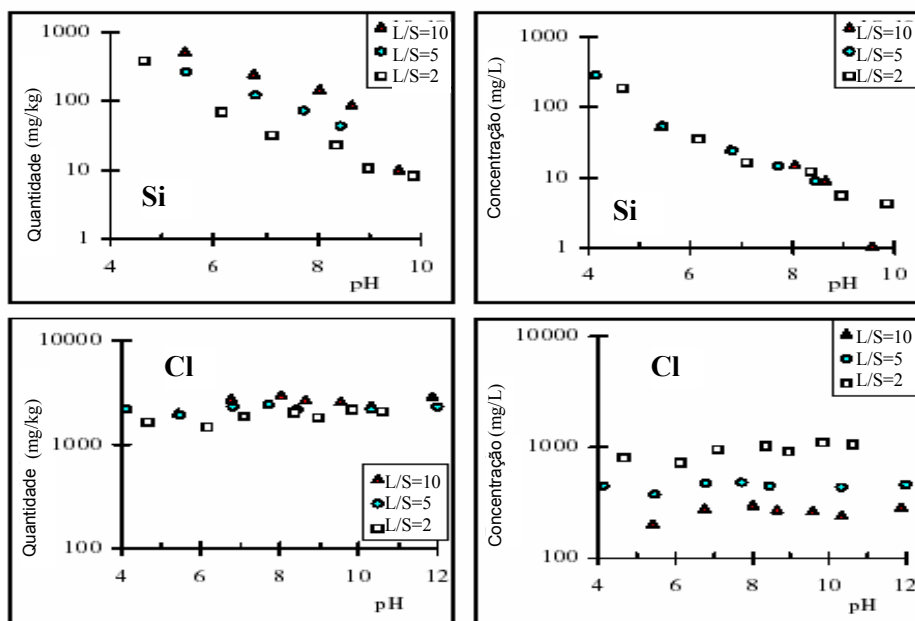


Figura 1.23- Distinção entre o controlo por solubilidade (*Si*) e o controlo por “quantidade disponível” (*Cl*) na representação dos resultados dos testes de lixiviação [van der Sloot et al., 1997].

A lixiviação de resíduos tem sido amplamente analisada numa elevada quantidade de trabalhos publicados na literatura. Em particular, a lixiviação das escórias de incineração de RSU têm sido objecto de estudo de diversos investigadores [Ibáñez *et al.*, 2000; Johnson *et al.*, 1999a, 1998, 1996, 1995; Kirby e Rimstidt, 1994; Meima *et al.*, 2002; Meima e Comans, 1998, 1997; Eighmy *et al.*, 1994a; Steketee *et al.*, 1994]. Já em relação às cinzas volantes ou resíduos de controlo de poluição atmosférica (RCP) os estudos de lixiviação são em menor número [Ibáñez *et al.*, 2000; van Herck *et al.*, 2000; Iretskaya *et al.*, 1999; Bosshard *et al.*, 1996; Mizutani *et al.*, 1996; Eighmy *et al.*, 1995; Fallman *et al.*, 1994]. Este facto deve-se sobretudo a que as escórias são consideradas resíduos especiais, sendo em alguns países reutilizadas quase na totalidade como material secundário. O mesmo não acontece com os RCP que são considerados resíduos perigosos, sendo por isso, em geral depositados em aterro. Diversos são também os estudos de lixiviação realizados em resíduos similares ao considerado neste trabalho, nomeadamente em relação a cinzas volantes de carvão [Benito *et al.*, 2001; Garavaglia *et al.*, 1994]. Alguns estudos analisam questões específicas, tais como a lixiviação de diversos elementos [Astrup *et al.*, 2003; Dudas, 1981; Giordano *et al.*, 1983; Kida *et al.*, 1996] ou focam em particular o *Cr* [Abbas *et al.*, 2003; Cai *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2003; Kersten *et al.*, 1998], o *As* [Dutré *et al.*, 1995; van der Hoek *et al.*, 1996], o *Zn* [Johnson *et al.*, 1999b], o *Cd* [Kaneko, 1996], o *Pb* [Wang *et al.*, 1996], sais [Abbas *et al.*, 2003] e compostos orgânicos [Fischer *et al.*, 1992; Rood *et al.*, 1994]. Em relação a testes de lixiviação específicos é de referir o trabalho de Fallman (1997), o qual aborda vários aspectos relevantes na determinação das quantidades potencialmente lixiviáveis.

A biodisponibilidade dos potenciais poluentes presentes nos RCP depende mais do comportamento de lixiviação do que da composição química total [Meij *et al.*, 2003]. Neste sentido, para avaliar a toxicidade é importante o recurso a testes de eco-toxicidade, os quais têm merecido atenção por parte de alguns investigadores [Ibáñez *et al.*, 2000; Kaneko, 1996; Gordillo *et al.*, 1998; Lapa *et al.*, 2002a,b]. Um ensaio padrão para avaliar a eco-toxicidade é o *Microtox*[®], o qual possibilita a determinação de um índice de toxicidade (TI) relacionado com a toxicidade aguda, permitindo avaliações de conformidade. Este tipo de análise não foi considerada no presente estudo, constituindo uma das propostas de trabalho futuro.

Sendo o tratamento com cimento um dos mais frequentes para os RCP de incineração, importa referir diversos estudos onde é analisada a lixiviação de materiais do tipo betão ou argamassa [Christensen *et al.*, 2003; Harris *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2001; Lo *et al.*, 2000; Poon *et al.*, 2001; Hohberg *et al.*, 1994; Moszkowicz *et al.*, 1994]. O comportamento de lixiviação a longo prazo de materiais de solidificação/estabilização (S/S) com cimento ou outros ligantes hidráulicos pode prever-se através da utilização de modelos matemáticos [Batchelor, 1998; Lapidus, 1992; Tiruta-Barna *et al.*, 2000,2001; Mainguy *et al.*, 2000; Comans *et al.*, 1994].

Existem alguns códigos computacionais que permitem estimar as condições de equilíbrio (*e.g.* MINTEQA2, Visual_MINTEQ)⁽⁷⁾, sendo este tipo de análise muito útil no âmbito da interpretação dos resultados de lixiviação, uma vez que teoricamente permite conhecer as espécies dominantes em cada caso concreto [Van der Bruggen *et al.*, 1998; Geysen *et al.*, 2004a].

1.6- O cimento no tratamento de resíduos de incineração

De acordo com a norma NP EN 197-1 (2001), o cimento⁽⁸⁾ é um material inorgânico finamente moído, que ao ser misturado com água forma uma pasta que faz presa e endurece, devido a reacções e processos de hidratação, e que conserva a sua resistência mecânica mesmo debaixo de água. Neste sentido, este material é vulgarmente designado como sendo um ligante hidráulico.

Apesar das utilizações nobres do cimento serem a produção de betão e argamassa, neste estudo o cimento vai ser usado para solidificar/estabilizar o resíduo de incineração.

As matérias primas para produzir cimento são o calcário⁽⁹⁾ (70-80%) e a argila⁽¹⁰⁾ (20-30%), pelo que os principais componentes são CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 ⁽¹¹⁾, os quais sofrem uma série de reacções consoante o gradiente de temperatura num forno tubular, até se obter o clínquer. O doseamento das matérias primas deve garantir a composição química média indicada na Tabela 1.7.

Tabela 1.7- Composição química do cimento Portland (clínquer) [Glasser, 1997].

Cal (C)	CaO	61-67%	Óxido de Magnésio	MgO	0,1-4%
Sílica (S)	SiO ₂	14-24%	Óxido de Sódio e Óxido de Potássio	Na ₂ O + K ₂ O	0,5-1,5%
Alumina (A)	Al ₂ O ₃	3-8%			
Óxido de Ferro (F)	Fe ₂ O ₃	1-6%	Enxofre	SO ₃	1-3%

⁽⁷⁾ MINTEQA2 é um código computacional que contém um modelo de equilíbrio de especiação geoquímica desenvolvido pela USEPA, o qual permite determinar o equilíbrio químico entre as espécies dissolvidas ou adsorvidas, o sólido e o gás num determinado ambiente específico.

⁽⁸⁾ A descoberta do cimento e das suas propriedades de hidráulicidade deve-se ao inglês John Smeaton, em 1756, ao qual se atribui também a designação de “cimento Portland”, uma vez que foi ele que pela primeira vez comparou o material por ele produzido com o calcário da ilha de Portland.

⁽⁹⁾ Calcário – $CaCO_3$

⁽¹⁰⁾ Argila – sílica (SiO_2) + alumina (Al_2O_3) + óxido de ferro (Fe_2O_3)

⁽¹¹⁾ É habitual abreviar cada um dos óxidos por apenas uma letra: C \equiv CaO ; S \equiv SiO_2 ; A \equiv Al_2O_3 ; F \equiv Fe_2O_3

Para além destes quatro componentes principais, existem outros compostos nas matérias primas que têm alguma influência no comportamento do cimento, nomeadamente MgO , K_2O , Na_2O , S , P , Cr e halogéneos. O MgO , à semelhança do CaO livre, é um composto indesejável uma vez que pode provocar expansões no cimento endurecido devido à formação lenta de $Mg(OH)_2$ [Glasser, 1997]. Após obtenção do clínquer, na fase de moagem são adicionados adjuvantes⁽¹²⁾ (2-3% de $CaSO_4.2H_2O$), e alguns aditivos (pozolanas, escória de alto forno ou cinzas volantes de carvão) que podem modificar significativamente as características do produto final. De facto, está bem estabelecido que cimentos com composição diferente têm desempenhos diferentes. A norma NP EN 197-1 classifica os cimentos correntes em 5 tipos (CEM I, II, III, IV e V) e 27 categorias, atendendo à composição, características mecânicas, físicas e químicas (Tabela 1.8).

Tabela 1.8- Classificação dos cimentos correntes de acordo com a norma NP EN 197-1.

Tipos de cimento	Designação e notação		Constituintes principais (% em massa)										Constituintes adicionais minoritários	
			Clínquer K	Escória S	Sílica fumo D	Pozolana		Cinza volante		Xisto T	Calcário			
						Natural P	Calcinada Q	Siliciosa V	Calcária W		L	LL		
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cimento Portland de escória	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de sílica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
Cimento Portland composto	CEM II/A-M	80-94	6-20										0-5	
	CEM II/B-M	65-79	21-35										0-5	
CEM III	Cimento de alto forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico	CEM IV/A	65-89	-	11-35					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	36-55					-	-	-	0-5	
CEM V	Cimento composto	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	31-50			-	-	-	-	0-5	

Segundo esta norma, os principais constituintes que podem compor o cimento são:

- (i)- *C clínquer* (K) – resulta da sinterização de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 e deve conter pelo menos 2/3 de silicatos de cálcio, $3CaO.SiO_2$ e $2CaO.SiO_2$ (abreviadamente designados por C_3S e C_2S);
- (ii)- *Escória granulada de alto forno* (S) – escória fundida proveniente da fusão do minério de ferro num alto forno, com propriedades hidráulicas, baixo calor de hidratação e boa resistência química;
- (iii)- *Materiais pozolânicos* (P, Q) – são materiais naturais, utilizados tal qual (P) ou calcinados (Q), com 45-55% SiO_2 e 15-20% Al_2O_3 , que podem desenvolver a capacidade de endurecimento quando misturados com água e hidróxido de cálcio;

⁽¹²⁾ Adjuvante- produto adicionado em pequenas quantidades (<5%), para obter propriedades específicas.

- (iv)- *Cinzas volantes* (V, W) – obtidas por precipitação electrostática ou separação mecânica das poeiras dos gases de combustão das fornalhas das centrais termoeléctricas alimentadas com carvão pulverizado. Podem ter uma natureza siliciosa (V- com propriedades pozolânicas) ou calcária (W- com propriedades pozolânicas e hidráulicas) e permitem baixar o calor de hidratação, aumentar a resistência química aos sulfatos, sendo usadas para obter CEM II, IV e V;
- (v)- *Xisto cozido* (T) – xisto betuminoso cozido a 800°C, o qual contém silicato bicálcico (C₂S) e monocálcico (CS) e SiO₂, apresentando propriedades hidráulicas e pozolânicas;
- (vi)- *Calcário* (L, LL) – com teor de CaCO₃ > 75%, argila < 1,2 g/100 g, TOC < 0,2% (designação L) ou TOC < 0,5 % (designação LL), permitem a formação de carboaluminatos;
- (vii)- *Sílica de fumo* (D)- proveniente da redução do quartzo de elevada pureza com carvão em fornos de arco eléctrico, é constituída pelo menos por 85% de SiO₂ amorfo.

Na Figura 1.24 indica-se num diagrama ternário (CaO, SiO₂, Al₂O₃) a composição característica do cimento Portland (CEM I), do cimento aluminoso (CEM V), e de alguns dos aditivos referidos acima (sílica de fumo, escória de alto forno e cinzas volantes de carvão) [Glasser, 1997]. Neste diagrama foi também incluída a localização típica do resíduo considerado neste estudo (RCP) com base na composição indicada por Alba *et al.* (1997). A título exemplificativo, indica-se na Tabela 1.9 a caracterização de um Portland com a designação de CEM I 32,5R [Ye, 2005]. As principais características e aplicações dos diversos tipos de cimento são descritas na Tabela 1.10, sendo possível obter para um dado tipo de cimento características diferentes de resistência (norma NP EN 196-1).

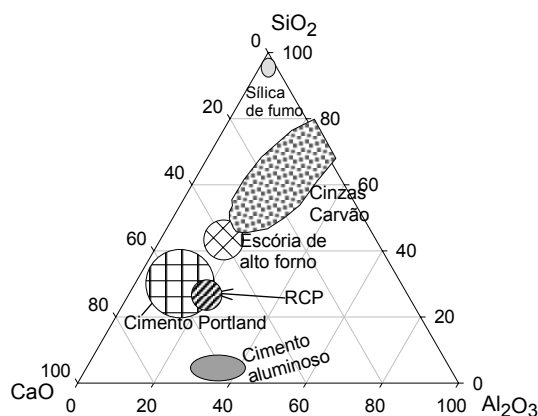


Figura 1.24- Composição do cimento Portland, aditivos e resíduo em estudo (RCP).

Tabela 1.9- Composição (%) de cimento Portland CEM I 32,5 R.

MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
2,0	0,30	0,16	0,06	0,65	0,24
CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Si ₂ O	SO ₃	
63,4	2,83	5,03	21,0	3,0	
Conversão de CaO, SiO ₂ e Al ₂ O ₃ para 100%					
CaO	Al ₂ O ₃	Si ₂ O			
70,9	5,6	23,5			

Tabela 1.10- Principais características e aplicações dos diversos tipos de cimento.

Tipo de cimento	Exemplos de Classes	Características	Principais aplicações práticas
CEM I -Cimento Portland normal (CPN)	CEM I 32,5R CEM I 42,5R CEM I 52,5R	Sulfatos (SO ₃) ≤ 4%; Cloretos (Cl) ≤ 0,1% (*) Início de presa: ≥ 75, 60 ou 45 min; Desenvolvimento rápido de resistência; Elevada resistência em todas as idades; Maior resistência à carbonatação.	Adequado para a maioria dos usos: Betão armado pré-esforçado; Betão de elevado desempenho mecânico; Blocos de alvenaria; Pré-fabricação de betão leve.
CEM II -Cimento Portland composto	CEM II/A-L32,5N CEM II/B-L42,5R	Início de presa: ≥ 75; 60 min Desenvolvimento lento ou rápido de resistências; A longo prazo têm maior resistência mecânica e química do que o CEM I. Trabalhabilidade elevada.	Betão armado corrente; Pré-fabricação de betão leve; Assentamento de alvenaria; Rebocos interiores e exteriores;
CEM III- Cimento de alto forno	CEM III	Baixa resistência mecânica inicial mas elevada no final. Boa resistência química.	Betão de baixo de água; Betão em grandes massas.
CEM IV- Cimento pozolânico	CEM IV/B(V) 32,5N	Início de presa: ≥ 75 min; Baixo calor de hidratação e lenta libertação de calor; Progressão do endurecimento durante meses; Bom comportamento em ambientes agressivos (**) Elevada compacidade e impermeabilidade.	Betão armado em ambientes agressivos; Betão em grandes massas; Pavimentos rodoviários; Reservatórios, tanques, depósitos; Fundações.
CEM V- Cimento composto	CEM V	Endurecimento rápido, elevada resistência inicial e presa normal; Muito exotérmico (indicado para tempo frio); Boa resistência às águas sulfatadas; Resiste a temperaturas até 1200°C. Elevado preço.	Betões refractários; Aplicações sujeitas a ataque químico.

(*)- Todos os cimentos devem ter esta propriedade; (**)- com baixa formação de sulfoaluminatos expansivos.

Deste modo, dependendo da resistência desenvolvida ao 2º ou 7º dia, consideram-se duas classes de resistência: se ≥ 16 MPa ao 7º dia designa-se de N- normal; se ≥ 10 MPa ao 2º dia designa-se de R- resistência elevada. Por outro lado, dependendo da resistência medida aos 28 dias, podem ainda observar-se resistências $\geq 32,5$; 42,5 ou 52,5 MPa. Neste estudo foram testados cimentos do tipo CEM I, CEM II e CEM IV, sendo actualmente utilizado na Valorsul CEM IV.

Em termos de controlo de qualidade, os critérios de conformidade que devem ser avaliados em todos os cimentos são a resistência mecânica nos primeiros dias e aos 28 dias, tempo de início de presa, expansibilidade, teor de sulfatos, teor de cloretos e composição. Em termos de limites estabelecidos, por exemplo, a resistência mecânica aos 28 dias deve ser > 30 , 40 ou 50 MPa, o tempo de início de presa > 60 , 50 ou 40 min, a expansibilidade < 10 mm, o teor de sulfatos (em SO_3) $< 4-5\%$ e o teor de cloretos $< 0,2\%$. Na Tabela 1.11 indicam-se os principais compostos que constituem o cimento Portland, bem como informação qualitativa acerca da velocidade de hidratação, quantidade e velocidade de calor libertado, e resistências mecânica e química.

Tabela 1.11- Composição dos principais compostos do cimento Portland normal e respectivas propriedades.

Componentes			%	Velocidade de hidratação	Calor e velocidade de libertação	Resistência mecânica	Resistência química
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	20-65	elevada	elevado e rápida	rápida e prolongada	baixa
Silicato bicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	10-55	moderada	baixo e lenta	lenta e muito prolongada	moderada
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	0-15	muito elevada	muito elevado e rápida	muito rápida e curta duração	muito baixa
Alumino-ferrato tetracálcico	4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	5-15	elevada	moderado e lenta	lenta e pouco significativa	elevada

No âmbito do presente estudo, o conhecimento da composição elementar do cimento, nomeadamente em relação aos metais potencialmente tóxicos, é fundamental para se avaliar o desempenho dos diversos tipos de tratamento, e com base em dados da literatura foi resumida a informação contida na Tabela 1.12.

Tabela 1.12- Composição elementar de diversos tipos de cimento (mg/kg).

Tipo Elemento	Van der Sloot (2002a)		Van der Sloot <i>et al.</i> (1997)	Spanka (2003) (*)	Moudilou <i>et al.</i> (2002)	Li <i>et al.</i> (2001)
	CEM IIB TC	CEM IIB TA	CEM I 32,5R (betão, NEN 7345) – (mg/m ²)	Cimentos da Alemanha	CEM I TC	CPN (pH=13,3)
Al	19 606	245				
Ca	83953	80510				364000
Cd	2,0	0,25		<0,1-8		
Cl		<50				
Cr	29	10	0,82	12-105	74	
Cu			0,78	5-280	23	nd
Hg				<0,02-0,35		
K	4946	3070				
Ni				5,5-80	60	
Pb	43	0,21	<0,4	2-200	18	nd
S	3188	2611				
Si	351633	4116				
Zn	63	30	2,6	20-450	69	96

nd- não determinado. (*)- estudo realizado em mais de 100 amostras de cimento, de todos os tipos existentes na Alemanha.

Num estudo de van der Sloot (2000) acerca da lixiviação de materiais de cimento é referido que os teores libertados estão muito abaixo dos limites legais relativos a materiais de construção, pelo que a sua aplicação não causará impacte ambiental significativo.

1.6.1- A hidratação do cimento

Ao misturar o cimento com água, ocorrem diversas reacções de hidratação, escalonadas no tempo (Figura 1.25) e acompanhadas da libertação de calor, obtendo-se novos produtos que cristalizam, cruzando-se entre si e conferindo uma resistência considerável ao produto final. A libertação de calor para além de 55°C conduz a baixas resistências e ao aparecimento de fissuras [Glasser, 1997]. Na Tabela 1.13 indicam-se as principais reacções de hidratação dos componentes principais do cimento, as quais só em condições de hidratação perfeita ocorrem com a estequiometria indicada. O primeiro a reagir é o C₃A (3CaO.Al₂O₃), que na presença de gesso forma sulfoaluminato de cálcio (etringite: 3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32 H₂O). Depois de se esgotar todo o gesso, a etringite transforma-se em monosulfoaluminato. Só ao fim de algum tempo, começa a formação dos silicatos de cálcio hidratados (CSH) e do hidróxido de cálcio. Em termos mássicos, os CSH representam cerca de 60-70% dos produtos de hidratação e o Ca(OH)₂ representa 20-25% [Garrabrants *et al.*, 2004]. Gougar *et al.* (1996) apresentam uma revisão bibliográfica acerca da importância da etringite e de CSH na imobilização de elementos potencialmente tóxicos, onde é referido que os minerais de etringite podem trocar iões de Ca²⁺, Al³⁺, SO₄²⁻ e OH⁻. O Ca²⁺ pode permutar com iões como Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺; o Al³⁺ pode ser substituído por Cr³⁺, Ni³⁺, Fe³⁺ e o SO₄²⁻ pode permutar com Cl⁻, CrO₄²⁻, OH⁻, NO₃⁻.

Apesar da hidratação do C₃S e do C₂S terem início na fase 2 (Figura 1.25), só na fase 3 ocorre uma aceleração deste processo. Podem formar-se fibras até 2 µm, as quais tendo uma estrutura essencialmente amorfa, torna a sua caracterização química difícil. As fibras CSH podem também imobilizar catiões, oxí-aníões e sais de Li, Na, K, Mg, Ni, Co, Hg, Zn, Cd, Al, Fe, Cr, Pb e Cl.

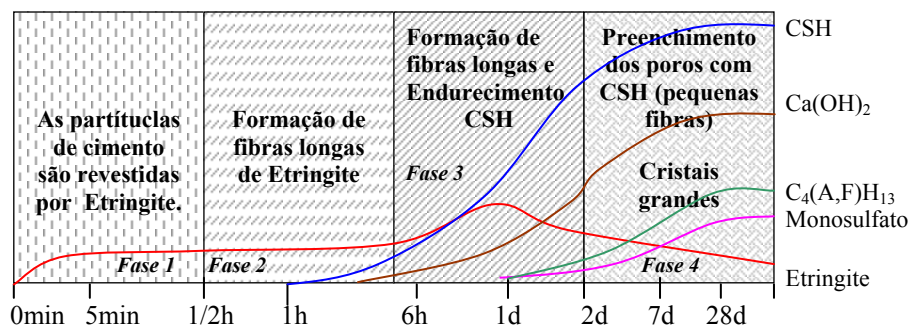


Figura 1.25- Hidratação do cimento Portland [Gougar *et al.*, 1996].

Tabela 1.13- Reacções de hidratação dos componentes principais do cimento Portland [Sousa Coutinho, 1988].

	Reacção	Observações
C ₃ S + H ₂ O	2(3CaO.SiO ₂) + 6H ₂ O → 3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O + 3Ca(OH) ₂	Confere resistência inicial à pasta e tem efeito pleno em 4 semanas.
C ₂ S + H ₂ O	2(2CaO.SiO ₂) + 4H ₂ O → 3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O + Ca(OH) ₂	Reacção lenta (ocorre durante ~6 anos).
C ₃ A + H ₂ O	3CaO.Al ₂ O ₃ + Ca(OH) ₂ + 12H ₂ O → 4CaO.Al ₂ O ₃ .13 H ₂ O	Fixa o excedente de cal libertada pelos silicatos, obtendo-se C ₄ A. Esta reacção é rápida e pode retardar-se com gesso.
C ₃ A+gesso	3CaO.Al ₂ O ₃ + 3(CaSO ₄ .2H ₂ O) + 26H ₂ O → 3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .32 H ₂ O	Este sal (etringite ou sal de Candlot) é expansivo mas se não for excessivo protege o aluminato da acção directa da água.
C ₄ AF+H ₂ O	4CaO.Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃ +7H ₂ O → 3CaO.Al ₂ O ₃ . 6H ₂ O+ CaO.Fe ₂ O ₃ . H ₂ O	C ₄ AF hidrata-se e liberta CF.
CF+ Ca(OH) ₂	CaO.Fe ₂ O ₃ .H ₂ O+ 2Ca(OH) ₂ +n H ₂ O→ 3CaO.Fe ₂ O ₃ .m H ₂ O	CF reage com Ca(OH) ₂ e liberta C ₃ F o qual forma soluções sólida com C ₃ A.

A hidratação do cimento é um fenómeno extremamente complexo, sendo as reacções indicadas na Tabela 1.13 uma visão muito simplificada do processo global. Na Figura 1.26 indica-se um esquema das 4 fases indicadas na Figura 1.25, onde se evidenciam as reacções de hidratação quando grãos de cimento são misturados com água. Na 1ª fase, as partículas ficam envoltas por um filme com cerca de 1 µm de espessura, ocorrendo a dissolução das fases anidras que compõem os

grãos de cimento. Ao ocorrer sobressaturação da solução, inicia-se a cristalização espontânea dos componentes hidratados dissolvidos na água, e inicia-se a presa (2ª fase).

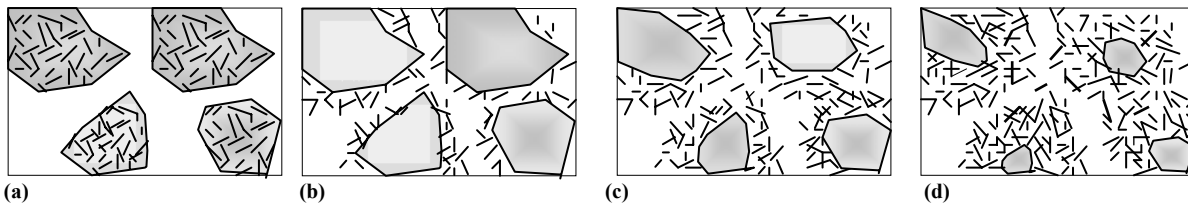


Figura 1.26- Quatro fases durante a hidratação do cimento Portland (a)- Dispersão dos grãos na água. (b)- Após alguns minutos, os produtos de hidratação ($<0,1\mu\text{m}</math>) deixam a superfície e crescem. (c)- Após algumas horas, os produtos de hidratação começam a juntar-se, e o gel torna-se contínuo (fim da presa); (d)- Após alguns dias, desenvolve-se mais gel (endurecimento) [Kirk Othmer, 1997].$

Na Figura 1.27(a) e (b) mostram-se imagens obtidas através de SEM após 1 dia de hidratação de pastas de Cimento Portland Normal (CPN) e pastas de uma mistura de CPN com 20% de partículas de cimento de forno. As pastas foram preparadas usando uma relação água/cimento de 0,5 e curadas a 23°C. As análises por XRD confirmam a presença de etringite, sendo observável na Figura 1.27(b) cristais bem desenvolvidos. O gel que resulta dos produtos de hidratação é poroso e ocupa duas vezes o volume dos grãos anidros. O início da presa de um cimento corresponde ao instante em que a massa começa a perder a consistência pastosa. Este acontecimento deve-se à hidratação dos silicatos e aluminatos, por fixação de H_2O e dissolução desses mesmos silicatos e aluminatos, os quais ao originarem uma solução sobressaturada, precipitam formando cristais do tipo agulha.

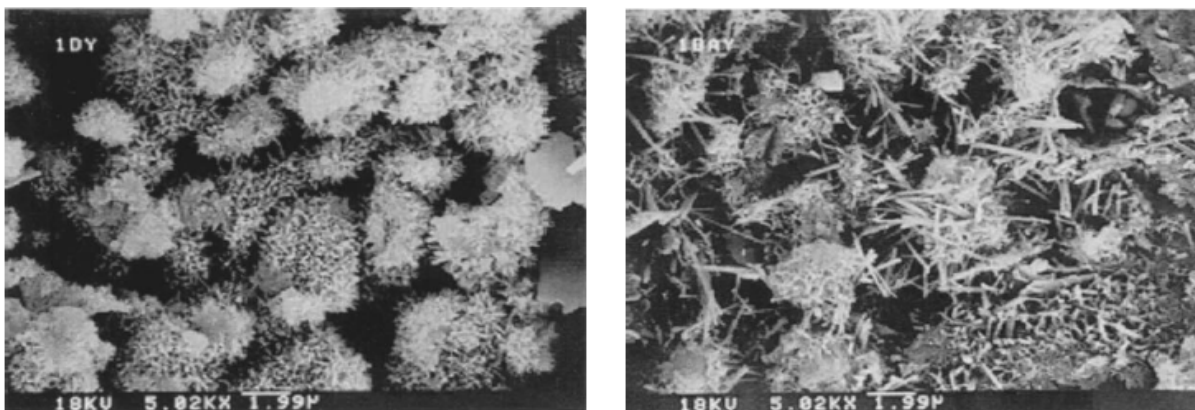
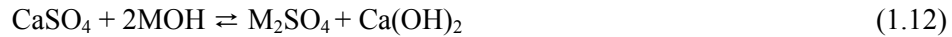


Figura 1.27- Imagens de SEM para pastas de cimento com 1 dia de hidratação em ar a 23°C. (a)- CPN; (b) – CPN + 20% de *clinker kiln dust* (partículas colectadas na depuração de um forno de cimento) [Park, 2000].

O fim de presa ou início do endurecimento corresponde ao instante em que a massa deixa de ser deformável (sem plasticidade), transformando-se numa massa rígida. O tempo de início da presa corresponde ao tempo disponível entre a adição de água e a colocação do betão, ou seja, é o tempo em que a pasta é trabalhável, e depende principalmente da quantidade de água, da temperatura e da humidade relativa do ar. No presente estudo, os tempos de início e fim de presa foram determinados através do aparelho de Vicat (Apêndice A). Em suma, a presa e endurecimento resultam da (i)- dissolução dos sais anidros e dos sais hidratados; (ii)- sobressaturação da solução; (iii)- precipitação de sais insolúveis na forma de cristais tipo agulha; (iv)- formação de um esqueleto cristalino de agulhas interligadas. A fase líquida no início da hidratação é controlada por iões de cálcio, sulfato, sódio e potássio, estando presente reduzidas quantidades de alumina, sílica e ferro. Refira-se que o $Ca(OH)_2$ e o $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ têm uma solubilidade a 25°C de 1,1 e 2,1 g/L, respectivamente. Durante os primeiros minutos, a principal reacção é a indicada na equação (1.12), onde M corresponde a iões de Na ou K.



À medida que a hidratação avança, a concentração pode exceder os 0,4N, com pH~13. Note-se que a 25°C, uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ conduz a pH=12,4. Após 1 ano, o cimento Portland sofre mais de 90% de hidratação, sendo em geral necessário uma razão água/cimento (w/c) igual 0,4 para que possa ocorrer hidratação total. A água, sendo um constituinte essencial para hidratar o cimento, pode surgir na pasta solidificada em diferentes formas: água de constituição de novos compostos, água de cristalização, zeolítica, adsorvida, água capilar e água livre. As estruturas fibrosas dos silicatos de cálcio hidratados podem ser agrupadas por água zeolítica, a qual pode ser removida por acção de calor, sem alterar a estrutura das fibras. Nestas estruturas surgem microporos com diâmetros < 2 nm. É referido na literatura, que 1 g de cimento totalmente hidratado, ocupa cerca de 0,63 cm³, pode ter até $2,3 \times 10^{17}$ microporos, com diâmetros médios de 4,7 nm e 46,6 nm de comprimento e uma área superficial de 100-300 m²/g [Sousa e Gomes, 1990]. Para além dos microporos, existem também macroporos (diâmetros >50 nm), preenchidos com água capilar, a qual pode permitir que as reacções de hidratação continuem no tempo. A água dos poros é sempre francamente alcalina (≈ 13), uma vez que é rica em hidróxidos de metais alcalinos e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A determinação da distribuição dos tamanhos dos poros em matrizes de cimento, requer a combinação de técnicas como a porosimetria de mercúrio (para determinar os meso e macroporos) e adsorção de gás (para os microporos) [Cui e Cahyadi, 2001; Juenger *et al.*, 2001]. Em geral a porosidade total está compreendida entre 16-24%, e os mesoporos diminuem à medida que o tempo de cura da pasta aumenta [Glasser, 1997]. A utilização de cinzas volantes de carvão, apesar de não afectarem a porosidade total das pastas, reduz a conectividade dos poros, pelo que se podem obter baixas permeabilidades ($< 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$). As baixas permeabilidades apresentam vantagens quando se usa cimento para solidificar resíduos, uma vez que deste modo os processos de lixiviação ficam minimizados. Na Figura 1.28 é indicado um esquema da estrutura do cimento hidratado, onde se evidencia a água adsorvida, zeolítica e capilar em torno das fibras de CSH.

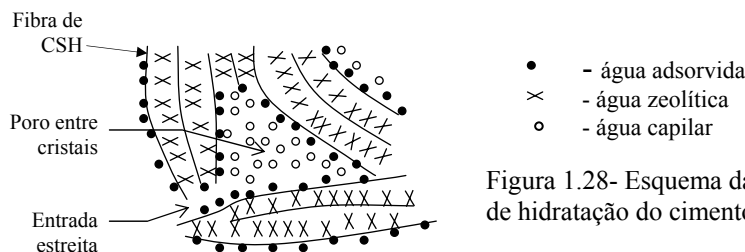


Figura 1.28- Esquema da estrutura dos produtos de hidratação do cimento [Sousa Coutinho, 1988].

A importância da água dos poros quando se mistura cimento com resíduos deve-se a que por um lado, promove as reacções entre os elementos do resíduo e os constituintes do cimento, e por outro a sua inter-conectividade domina as características de difusão da matriz.

Quando o cimento é usado para acondicionar resíduos, não é requerido que se desenvolvam elevadas resistências, pelo que o mais importante é usar água que garanta a total hidratação das partículas de cimento. Deve referir-se que em geral, quando a razão água/cimento=0,4-0,5, são obtidos bons resultados para a generalidade das propriedades das pastas. Na Tabela 1.14 indicam-se algumas das principais propriedades físicas e químicas dos cimentos.

Tabela 1.14- Principais características físicas e químicas dos cimentos.

Propriedade	Valor/definição	Observações
Massa volúmica	3,1 g/cm ³	Volume deslocado de um líquido (usualmente gasolina).
Tamanho das partículas	0,2-100 µm	Espectrometria de difracção laser.
Finura (superfície de Blaine)	Elevada: >4500 cm ² /g Normal: 3000-3500 cm ² /g	Cimento mais fino, origina betão mais compacto, resistente à compressão, presa rápida, mais calor de hidratação.
Índice de Hidraulicidade – capacidade do ligante endurecer mesmo debaixo de água	$i = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO})$	Maior i (em geral <1), significa maior hidraulicidade. Se $i > 1$ trata-se de um cimento aluminoso. C ₃ A e CS são os componentes de maior hidraulicidade.

Tabela 1.14 (cont.)- Principais características físicas e químicas dos cimentos.

Propriedade	Valor/definição	Observações
Presas e endurecimento	Cimento com resistência	A aceleração de presa pode ser conseguida com maior finura, água quente e compostos químicos ($CaCl_2$, $NaCl$, Na_2CO_3 , $Ca(NO_3)_2$; hidróxido de Na, K, Ca).
	32,5N ou 32,5R, presa ≥ 75 min;	Para retardar a presa: água fria e em maior quantidade, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaBO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaBr_2$, Na_2CO_3 , $NaBO_3$, $NaO_2 \cdot SiO_2$, ácido cítrico.
	42,5N ou 42,5R, presa ≥ 60 min;	
52,5N ou 52,5R, presa ≥ 45 min;		
Consistência normal	Massa H_2O / massa cimento (%)	Medida através do aparelho de Vicat.
Expansibilidade	< 10 mm.	Devido à hidratação tardia de MgO e CaO livres.
Tensões de rotura	Testes de flexão e compressão Três classes: 32,5; 42,5; 52,5 MPa	É a característica mais importante dos produtos de cimento, e é determinada de acordo com a norma NP EN 196-1.

Argamassa normal: 1 parte de cimento/ 3 partes de areia; água/cimento=0,5

1.6.2- Características do betão

O betão é a aplicação nobre do cimento e pode ser definido como um aglomerado artificial obtido pela mistura de cimento, água, areia e brita (inertes), sendo a sua composição descrita por:

$$\frac{C}{\mu_c} + \sum \frac{M_i}{\mu_i} + w + v = 1 \quad \Leftrightarrow \quad c + m + w + v = 1 \quad (1.13)$$

onde C é a dosagem de cimento (kg/m^3), μ_c a massa volúmica do cimento (kg/m^3), M_i a massa do inerte por classe, i (kg/m^3), μ_i a massa volúmica do inerte da classe, i , (kg/m^3), w o volume de água (m^3/m^3 de betão) e v o volume de vazios (m^3/m^3 de betão). O volume de vazios varia entre 10-30 L/ m^3 de betão. Apesar de haver métodos sofisticados para determinar c ($=C/\mu_c$), a quantidade de cimento não deve ser inferior a 300 kg/m^3 . O betão normal tem em geral uma massa volúmica de 2000-2800 kg/m^3 . As misturas obtidas com uma baixa dosagem de ligante são pouco trabalháveis, com tendência a segregar e de acabamento difícil; e para elevadas dosagens, as misturas são muito coesivas e de difícil colocação. Existe também uma gama óptima para a razão água/cimento, estando o limite inferior relacionado com questões estequiométricas e fluidez das pastas, e o limite superior com a possibilidade de formar presa e com problemas de segregação. A quantidade de água para preparar o betão, pode ser estimada através da fórmula:

$$w = 150 + 0,20 (c-300) \quad (1.14)$$

sendo w a quantidade de água (L/m^3) e c a quantidade de cimento (kg/m^3). Os adjuvantes permitem alterar propriedades como a trabalhabilidade, presa, tensão de ruptura, expansão e cor.

A trabalhabilidade do betão (consistência/compactação) depende da coesão, viscosidade, massa volúmica, segregação dos inertes e exsudação. Esta propriedade pode ser avaliada através de métodos simples, como por exemplo, ensaios de abaixamento (*slump*) com o cone Abrams.

A resistência à compressão depende principalmente da razão água/cimento (w/c) e do grau de compactação, ou seja, depende da coesão dos componentes hidratados do cimento e da sua aderência aos inertes. Em geral, à medida que w/c aumenta, a resistência diminui.

A compacidade, definida por $c+m$, é máxima quando se usam 2/3 de areia grossa e 1/3 de areia fina, e em geral maior compacidade significa maior resistência.

A retracção do betão pode ser da ordem de 0,2-0,4%, e depende da sua composição, da geometria da aplicação, da humidade e da temperatura ambiente.

1.6.3- A acção ambiental sobre materiais à base de cimento

A acção do ambiente sobre materiais obtidos a partir de cimento depende de vários factores:

- (i)- *tipo de agente agressivo* (agressividade química- resulta principalmente da acção da água de contacto): os agentes químicos mais comuns são SO_4^{2-} , CO_2 , NH_4^+ e Mg^{2+} . Também o pH do meio envolvente pode funcionar como factor de agressividade;

- (ii)- *mecanismo de transporte*: difusão (devido a gradientes de concentração), absorção (devido à sucção capilar), ou permeabilidade (devido a gradientes de pressão) [Basheer *et al.*, 2001];
- (iii)- *mecanismo de deterioração*: pode ocorrer por corrosão das armaduras (devido à carbonatação, ou a cloretos que se difundem até às armaduras) ou deterioração do próprio material (devido aos ciclos de gelo e degelo, à acção dos sulfatos e outros químicos agressivos).

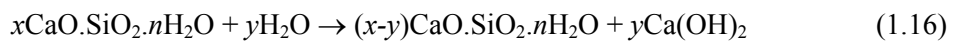
Os fenómenos mais estudados em relação à possível acção ambiental são a carbonatação, as eflorescências, a acção dos cloretos, sulfatos, álcalis, pH e compostos de metais.

Carbonatação

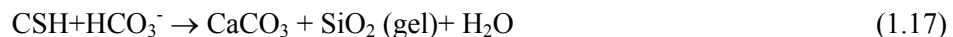
A carbonatação consiste na formação de $CaCO_3$ a partir da reacção do CO_2 com o $Ca(OH)_2$ resultante da hidratação do cimento. Esta reacção pode ser traduzida por:



O consumo do $Ca(OH)_2$ na água dos poros é repostado à custa da descalcificação do CSH ($xCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$) através da reacção:



Numa fase final, o efeito do $CO_2(aq)$ pode provocar a decomposição do gel CSH em carbonato de cálcio, sílica gel e água:



O processo do consumo de $Ca(OH)_2$ (portlandite) e a descalcificação do CSH conduzem à formação de zonas externas com uma razão baixa de Ca/Si [Garrabrants *et al.*, 2004]. De acordo com van der Sloot *et al.* (1997), os poros parcialmente saturados com água conduzem a um acréscimo de carbonatação, uma vez que o CO_2 se difunde cerca de 10^4 vezes mais rápido no ar do que na água. O efeito da carbonatação tem sido amplamente estudado uma vez que é considerada uma das reacções com mais influência no desempenho dos materiais de cimento [Johannesson *et al.*, 2001; Nishikawa *et al.*, 1992] bem como em produtos de solidificação/estabilização com cimento [Garrabrants *et al.*, 2004; Sanchez *et al.*, 2002; Meima *et al.*, 2002; Alba *et al.*, 2001; Valls e Vazquez, 2001; Venhuis e Reardo, 2001; Barna *et al.*, 2000b; Reddy *et al.*, 1994; Lange, 1996]. Os efeitos principais da carbonatação são a redução da alcalinidade da água dos poros (que pode reduzir o pH entre 2 a 3 unidades abaixo de 12,4), a formação de $CaCO_3$, e a redução da razão Ca/Si no gel CSH (pode baixar de $\approx 2,5$ até 1,2). Também a permeabilidade pode ser afectada, podendo aumentar se o cimento contiver cinzas de carvão ou escórias, ou diminuir tratando-se de cimento Portland (CEM I) [Johannesson *et al.*, 2001]. A diminuição da permeabilidade resulta da precipitação do $CaCO_3$, o qual tem baixa solubilidade, podendo contudo originar microfendas. Dependendo do metal em causa, a carbonatação de materiais de solidificação/estabilização, pode ter efeitos benéficos (*Pb*, *Cu*), maléficos (*As*) ou não ter efeito significativo (*Cd*, *Zn*) [Garrabrants *et al.*, 2004]. A profundidade da carbonatação pode ser determinada através de indicadores como a fenoltaleína, ou através de SEM. Ao nível do betão, a carbonatação pode despassivar as armaduras e provocar a sua consequente corrosão, isto é, a produção de óxido de ferro (ou ferrugem), o qual por ocupar maior volume que o ferro metálico, provoca rotura do betão de recobrimento.

Eflorescências

São depósitos, essencialmente de $CaCO_3$, que surgem no exterior dos materiais à base de cimento, correspondendo ao fenómeno de carbonatação à superfície. As eflorescências não provocam em geral danos nos materiais, mas são esteticamente indesejáveis [Dow e Glasser, 2003].

Cloretos

Uma vez que os cloretos não formam compostos indesejáveis com nenhum dos componentes do cimento, não são considerados perigosos para o betão propriamente dito. Contudo, estes iões podem alterar o tempo de presa do cimento e a velocidade de endurecimento. Se as quantidades de Cl^- forem baixas, ocorre o retardamento de presa, devido à formação do sal cloroaluminato, conhecido por sal de Friedel: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ [Alba *et al.*, 2001]. A formação deste sal encontra-se estabelecida na literatura, sendo referido que pode resultar de um mecanismo de adsorção e de um mecanismo de permuta de aniões [Suryavanshi *et al.*, 1996]. Brown e Bothe (2004) referem a importância do sal de Friedel no mecanismo de fixação de cloretos nos materiais obtidos a partir de cimentos, salientando também que os oxicloretos de cálcio [$Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$ e $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$] podem desempenhar um papel importante. Também Rémond *et al.* (2002a) observaram a formação de etringite e sal de Friedel no betão produzido com incorporação de cinzas de incineração de RSU. Actualmente existe ainda discussão acerca da extensão da fixação dos cloretos, a qual será sempre baixa. Se existir cloro para além de determinada percentagem, pode ocorrer aceleração de presa, uma vez que aumenta a solubilidade da alumina [Sousa Coutinho, 1988]. As restrições nos teores de cloro a que os cimentos estão obrigados (<0,1% em massa) devem-se sobretudo ao efeito nefasto no caso de existirem armaduras (betão armado ou pré-esforçado) [Roy *et al.*, 2000; Ampadu e Torii, 2002]. O ião cloro promove a oxidação do ferro, sob a forma de ferrugem, provocando não só a diminuição da secção da armadura como também a sua expansão devido a óxido de ferro, o que acaba por provocar a desintegração do betão, acelerando o processo de corrosão. A presença de cloro no betão, mesmo que existam baixos teores no cimento, pode ainda provir dos inertes (agregados), da água de amassadura ou através de transporte dos iões Cl^- do meio envolvente (por difusão e/ou sucção capilar), uma vez que o líquido intersticial ou presente nos poros capilares facilitam o seu transporte [Castellote *et al.*, 2001; Chan e Ji, 1998]. Os teores de cloro presentes nos RCP serão impeditivos de usar este material para produzir o cimento convencional. No entanto, na literatura há referência à produção de eco-cimento, produzido a partir de resíduos de incineração (cinzas volantes), o qual deverá ter outro tipo de aplicações que não no fabrico de betão armado [Ampadu e Torii 2001; Kikichi, 2001].

Sulfatos

O ião sulfato (SO_4^{2-}) pode reagir com a alumina (Al_2O_3) do cimento, originando o sulfoaluminato de cálcio hidratado com 32 moléculas de água (etringite: $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Ao ser incorporado um resíduo que contenha uma quantidade significativa de sulfatos, eles poderão ser estabilizados através da formação de etringite [Alba *et al.*, 2001; Rémond *et al.*, 2002a]. Esta reacção é no entanto, bastante expansiva e pode originar desintegração se o teor de sulfato estiver acima de determinados valores. O sulfato presente na água de amassadura e nos inertes não deve exceder 0,5% (expresso em SO_3) se o cimento for do tipo I ou II, 1% se for do tipo III e 2% se for do tipo IV. Para um cimento ser resistente ao ataque de sulfatos deve ter uma quantidade superior ao normal de C_4AF (Alumino-ferrato tetracálcico: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$).

Álcalis

Os iões alcalinos (Na , K) podem reagir com a sílica dos inertes (agregados) dando origem a silicatos, que podem provocar fortes expansões no interior do betão endurecido. Este fenómeno só ocorre se a sílica dos inertes for reactiva. A utilização de cimento pozolânico (CEM IV) permite fixar bem os álcalis. Estes compostos podem também ter influência ao nível da presa (podendo diminuir o tempo de presa) e do endurecimento dos materiais obtidos.

pH

Os cimentos Portland não resistem a meios ácidos com $pH < 4$. Só os cimentos aluminosos (CEM V) apresentam alguma resistência a este nível.

1.6.4- Imobilização de contaminantes através de cimento

A estabilização pode ser definida como o processo através do qual os contaminantes são total ou parcialmente convertidos em formas químicas menos perigosas (menos tóxicas). A solidificação é o processo que em geral envolve a adição de um material solidificante (ligante), com o objectivo de obter um sólido resistente à compressão e com baixa permeabilidade [LaGrega *et al.*, 1994]. Nesta perspectiva, o cimento é um ligante que permite concretizar o conceito de solidificação/estabilização (S/S – *solidification/stabilization*) para imobilização de contaminantes presentes tanto em resíduos sólidos, como líquidos ou lamas [Alba *et al.*, 2001; Gougar *et al.*, 1996; Mangialardi *et al.*, 1999, 2003; Poletti *et al.*, 2001, Ubbriaco *et al.*, 1998, 2000; Conner e Hoeffner 1998a,b; Diet *et al.*, 1998; Bobrowski *et al.*, 1997]. As principais vantagens de tratamentos S/S com cimento são o facto do comportamento do ligante estar bem estabelecido (manuseamento, mistura, presa e endurecimento), o custo ser relativamente baixo, poder ser usado para resíduos sólidos secos ou com elevada humidade, não exibir grande sensibilidade às variações químicas do resíduo, e o facto da elevada alcalinidade permitir a neutralização de resíduos com características ácidas. Kikuchi (2001) e Huang e Chu (2003) destacam as semelhanças da composição dos cimentos com os resíduos de incineração, e concluem que o cimento é adequado ao tratamento por S/S. As principais desvantagens resultam do efeito adverso que alguns resíduos/lamas podem ter nos processos de hidratação do cimento, o aumento muito significativo de massa a depositar em aterro (pode mais do que duplicar), a elevada alcalinidade do cimento que pode influenciar negativamente alguns metais, e o facto de os sais não serem eficazmente estabilizados. Uma das formas de resolver o problema dos sais nos tratamentos S/S é através de lavagem (lixiviação ou extracção) [Chimenos *et al.*, 2005; Mangialardi, 2003; Lundtorp *et al.*, 2002; Mulder, 1996a; Derie, 1996;]. As principais espécies químicas presentes na água dos poros dos materiais de cimento e que condicionam as reacções com os resíduos são o Na^+ , K^+ , Ca^+ , OH^- e SO_4^{2-} , e os componentes da fase sólida que tem alguma importância nos processos de S/S são o Ca , Al , Fe e Si [Glasser, 1997]. Na Figura 1.29 indica-se a dependência do pH de soluções aquosas em contacto com as fases hidratadas do cimento (CSH- silicatos de cálcio hidratados), estando em evidência o efeito que a adição de escórias de alto forno e de cinzas volantes de carvão têm naquela variável (pH).

pH	Fixo: ~12,5	Variável: 12,5 → 10,5	Fixo: ~10,5
SÓLIDO	Ca(OH) ₂ + CSH	CSH	CSH + SiO ₂ gel
CaO/SiO ₂ (mol/mol)	∞ 3 1 0,3
% molar SiO ₂	→ 25	→ 50	→ 75
	Cimento Portland	Escória de alto forno	Cinzas volantes de carvão

Figura 1.29- pH de soluções aquosas em contacto com as fases hidratadas do cimento (CSH) [Glasser, 1997].

Em relação ao potencial redox, uma vez que o cimento Portland é produzido em condições oxidantes, o ferro está normalmente na forma $Fe(III)$. Deste modo, a solução dos poros também é ligeiramente oxidante, tendo potenciais relativos ao hidrogénio de +100 a +200mV. Contudo, uma vez que o cimento Portland não tem pares redox muito activos, o tipo de resíduo incorporado pode ter uma influência significativa nesta variável. As reacções que ocorrem entre o cimento e os componentes do resíduo são complexas e o conhecimento é ainda limitado. Contudo, na Tabela 1.15 referem-se alguns aspectos que se consideram bem estabelecidos actualmente.

O pH alcalino da solução que contacta com um resíduo pode originar 3 comportamentos distintos para as espécies inorgânicas: solubilidade, insolubilidade ou comportamento anfotérico. As espécies solúveis em condições alcalinas não são passíveis de ser tratadas através do uso de cimento. As espécies anfotéricas, são em geral bem acondicionadas para pH não muito básico (10-12), diminuindo a eficiência à medida que o pH aumenta. Na Figura 1.30, indica-se uma classificação dos elementos tendo em vista a interpretação de S/S com cimento.

Tabela 1.15- Reações e tipo de controlo na solubilidade de algumas espécies [Glasser, 1997].

Factor	Método de controlo
Estado de oxidação das espécies	Reduzir as formas aniónicas a catiões menos solúveis, através de pré-tratamento com sais de ferro, ou condicionar o potencial redox (Eh) com escória de alto forno.
Espécies solúveis na forma de hidróxidos	Usar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou cimento Portland para manter o $\text{pH} \sim 12,5$. Evitar o excesso de Na ou K para não elevar o $\text{pH} > 12,5$.
Espécies solúveis na forma de sais complexos	A actividade do Ca é normalmente elevada nas soluções dos materiais de cimento e ajusta a quantidade solúvel de outras espécies catiónicas e aniónicas.

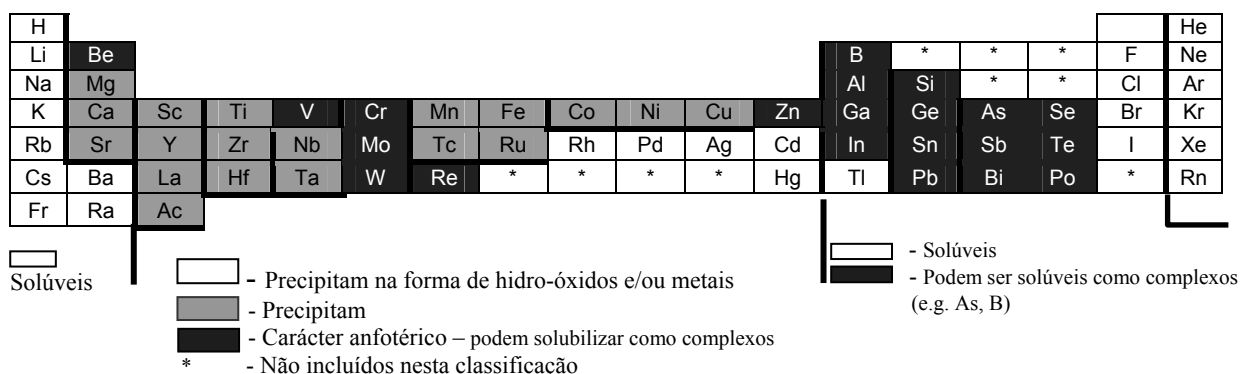


Figura 1.30- Classificação das espécies aquosas tendo em vista a estabilização com cimento [Glasser, 1997].

Os testes de lixiviação são extensivamente usados como indicadores da eficiência dos tratamentos S/S com cimento [van der Sloot *et al.*, 1997; van der Sloot 2002a; Barna *et al.*, 1997; Cai *et al.*, 2004; Kosson *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2001; Poon *et al.*, 2001; Sanchez *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 1996,2000, Bobrowski *et al.*, 1997]. Nestes testes é usual ter em conta os poluentes alvo (metais pesados), espécies estruturais (Ca , OH) e constituintes iónicos maioritários (Na , K). Não sendo possível distinguir claramente se os mecanismos de imobilização são físicos ou químicos, a experiência mostra que a maioria dos elementos catiónicos electropositivos com cargas $\geq \text{II}$ são bem insolubilizados em matrizes de cimento através de estabilização química. As espécies aniónicas, como por exemplo os arsenatos, não são tão bem encapsuladas. Em geral, para baixas concentrações (menores que os limites de solubilidade) a solubilidade tende a ser controlada por mecanismos de adsorção. Deve notar-se que as fibras de CSH têm uma elevada área de superfície com muitos pontos de adsorção, sendo este o principal mecanismo de estabilização. Roy *et al.* (1992) evidenciam a ocorrência de retenção de sais de metais por processos físicos. Para razões de Ca/Si elevadas, CSH têm uma superfície carregada positivamente e adsorvem principalmente espécies aniónicas. Contudo, uma vez que espécies como OH e SO_4^{2-} são muito abundantes, o desempenho em relação a espécies traço aniónicas pode também ser pobre. Com base na extensa literatura consultada acerca da imobilização de metais pesados através de tratamentos S/S, foi possível resumir a informação da Tabela 1.16, que inclui sobretudo estudos sobre o Pb , Cr , Cd e Zn .

Na Figura 1.31(a) e (b) são indicados dois diagramas apresentados na literatura como formas de interpretar a imobilização de metais nos produtos S/S [Park, 2000; Gougar *et al.*, 1996].

Em suma, os mecanismos de imobilização de metais podem ser de dois tipos distintos:

i)- *físicos*- processos associados à microporosidade do CSH (gel de silicatos de cálcio hidratados), os quais possuem a capacidade de adsorver iões e partículas na sua superfície. Outros produtos de hidratação, tais como hidroaluminatos e hidrosulfoaluminatos de cálcio (etringite) também podem desempenhar um papel importante.

ii) *químicos*- formação e precipitação de compostos de baixa solubilidade (principalmente hidróxidos de metais). Os metais com comportamento anfotérico têm a possibilidade de ocorrer na forma aniónica (e.g. aniões de zinco e crómio (VI)).

Tabela 1.16- Imobilização de metais através de tratamentos de solidificação/estabilização (S/S).

Sistema estudado		Imobilização	Referência
Pb	S/S de um solo contaminado com Pb, com cimento e outras misturas (cinzas de carvão e cal).	Se o pH >12, o Pb pode formar hidroxianiões complexos solúveis; Se 6<pH <12 ocorre adsorção e precipitação; Se pH<6, foi reduzida a ANC da matriz S/S e o Pb pode lixiviar.	Jing <i>et al.</i> , 2004
	S/S de um solo contaminado com Pb através de cimento.	A libertação de Pb é devida a um fenómeno de solubilização na interface sólido-líquido, controlado pelos hidróxidos.	Sanchez <i>et al.</i> , 2000
	Interação entre o Pb (nitrato de chumbo) e cimento Portland normal (CPN).	Existe uma forte complexação do Pb com a matriz de cimento, e a imobilização pode ocorrer pela combinação dos seguintes mecanismos: Adição { CSH + Pb → Pb-CSH }; Substituição: { CSH + Pb → Pb-SH + Ca }; Precipitação: {Pb+OH+Ca+SO ₂ → de sais}	Thevenin e Pera 1999
	S/S de Pb(NO ₃) ₂ com CEM I.	Os estudos de lixiviação indicam que a temperatura de cura do material S/S é um parâmetro na estabilização para o Pb, sendo mais eficaz a 40°C do que a 2°C.	Janusa <i>et al.</i> , 1998
	S/S de Pb(NO ₃) ₂ com CEM I + cinzas volantes de carvão.	A presença de Pb(NO ₃) ₂ aumenta a quantidade de Ca e Si na água dos poros, tendo um efeito deletério. O Ca(OH) ₂ ou os sulfatos podem reagir com o Pb precipitando na forma de sulfatos e hidróxidos: Sais+ Ca(OH) ₂ +Pb ²⁺ →Ca ²⁺ + Sais de Pb ²⁺ + líquido O Pb afecta CSH, promovendo a solubilização de Si. A mistura de cimento com cinza de carvão tem melhor eficiência do que o CPN.	Wang <i>et al.</i> , 1996
	S/S de ESP (*) de incineração de RSU com um cimento reactivo (com CaO/Al ₂ O ₃ =2).	A formação de etringite e sal de Friedel permitem fixar quimicamente catiões e aniões tóxicos. Foi observado que a etringite pode incorporar na sua estrutura metais como Pb e Zn, não tendo sido encontrados aniões de Cl ⁻ .	Auer <i>et al.</i> , 1995
Cr	Imobilização de Cr(VI) na forma de K ₂ CrO ₄ através de CPN.	O Cr(VI) inibe o processo de hidratação do cimento, reagindo com o Ca ²⁺ , provocando o aumento do tempo de presa. Foi possível identificar CaCrO ₄ como produto de reacção.	Wang <i>et al.</i> , 2000
	Imobilização de Cr(VI) adicionado na forma de K ₂ CrO ₄ através de CPN e C ₃ S (silicato tricálcico).	O Cr é facilmente incorporado em fases como C ₃ S e em pastas de cimento Portland. A formação de CaCrSi ₄ O ₁₀ , CaCrO ₄ .2H ₂ O e CaCr ₂ O ₇ quando se usa C ₃ S evidenciam a substituição de Si por Cr nos CSH. A interacção entre Cr, Si e Al com CPN resulta em Al ₂ (OH) ₄ CrO ₄ e Al(OH)CrO ₄ .H ₂ O. O Cr ³⁺ também pode ser S/S por processos análogos.	Lin <i>et al.</i> , 1997
	Cimento Portland e sais de crómio.	O Cr(III) provoca aceleração de presa e aumenta a resistência inicial. Este efeito é mais evidente para o Cr adicionado na forma de sal solúvel.	Stegeman <i>et al.</i> , 2001b
	S/S de Cr adicionado na forma de Cr(NO ₃) ₃ através de CPN.	O Cr ³⁺ pode ser quimicamente incorporado nas fases de hidratação de cimento, por substituição de Si nos CSH. Também foi encontrado Cr em fases policristalinas.	Ivey <i>et al.</i> , 1990
Cd	Misturas de nitrato de cádmio com fases de CSH.	As fases de CSH previamente formadas podem permutar elementos com Cd até um máximo de 30%, sem que se altere significativamente a sua estrutura. Foi observada a formação de uma mistura de hidróxidos de Ca e Cd; ao mesmo tempo o Cd pode ser adsorvido em CSH. Ocorre precipitação de Cd(OH) ₂ e fixação nas fases CSH.	Pomies <i>et al.</i> , 2001a,b
	S/S com CPN do tipo I, com Cd na forma de Cd(NO ₃) ₂ .	O Cd afecta o processo de hidratação do cimento, devido à possível precipitação de Cd(OH) ₂ . O processo de carbonatação não tem efeito negativo na fixação deste metal.	Diez <i>et al.</i> , 1997
Zn	S/S de uma lama com Zn, com CPN do tipo I e Cinza de carvão.	O Zn pode ser precipitado na forma de hidróxido ou reagir com Ca(OH) ₂ e precipitar na forma de CaZn ₂ (OH) ₆ .H ₂ O. O ZnO pode também ser aprisionado fisicamente.	Lo <i>et al.</i> , 2000
	Interações entre cimento e resíduos.	O Zn tem um forte efeito retardante no processo de presa e afecta negativamente a resistência à compressão do produto final.	Stegemann <i>et al.</i> , 2001b
Pb Cr Cd Zn	Revisão acerca dos mecanismos de imobilização nos tratamentos S/S com CPN.	Pb, Cd e Zn podem permutar com Ca ²⁺ na etringite mas não nas estruturas de CSH, nas quais a imobilização ocorre por precipitação na forma de hidróxidos e carbonatos. O Cr ³⁺ pode permutar com Al ³⁺ e o CrO ₄ ²⁻ com SO ₄ ²⁻ . O Cr também pode ser imobilizado em CSH. A etringite pode fixar metais por adsorção, mistura de fases e substituições.	Gougar <i>et al.</i> , 1996
	S/S com cimento, em particular a solubilização de CSH.	Iões como Zn ²⁺ e Cd ²⁺ podem substituir os catiões Ca ²⁺ nas estruturas de portlandite cristalina, através de substituição isomórfica sem grande deformação da estrutura hexagonal. Estes catiões bivalentes podem também substituir Ca nas estruturas com coordenação octaédrica de Ca(OH) ₂ das fases de CSH.	Kersten <i>et al.</i> , 1998
	S/S com escória de alto forno (activadas com Na ₂ CO ₃ ou <i>waterglass</i>), 1-2% Zn(NO ₃) ₂ , Pb(NO ₃) ₂ , CdCl ₂ e Na ₂ CrO ₄ .	O grau de imobilização para Cd ²⁺ , Zn ²⁺ e Pb ²⁺ é > 99,9% e para o Cr ⁶⁺ >98,8%. A lixiviação diminui com o aumento do tempo de hidratação. As escórias activadas alcalinamente são eficazes na imobilização de metais.	Deja 2002
	S/S com CPN e outros ligantes, com um resíduo da indústria de aço e adições de sais de metais.	O Pb pode precipitar nas superfícies de CSH, o Cr pode ser mesmo incorporado nestas fases e o Cd pode ser incorporado na portlandite (Ca(OH) ₂), resultando CaCd (OH) ₄ . A eficiência da imobilização depende da quantidade de fases hidratadas produzidas.	Park 2000
	S/S de lamas com Cu, Zn, Pb, com CPN e cinzas volantes de carvão.	O Zn e o Pb podem ser imobilizados como metais nas fases hidratadas ou como precipitados de hidróxidos de metais nas superfícies de CSH.	Li <i>et al.</i> , 2001
Pb Cr Cd Zn	S/S com CPN de lamas sintéticas contendo hidróxidos de Cr e Zn	A fixação de Cr depende do seu estado de oxidação, sendo mais difícil fixar Cr(VI) do que Cr(III). Quanto mais elevado for o pH do material S/S mais provável é a oxidação a Cr(VI). Os mecanismos de fixação são físicos e químicos e envolvem CSH e etringite.	Diet <i>et al.</i> , 1998
	Imobilização de sais de Cd, Cr ⁶⁺ , Pb e Zn através de CPN e escórias	A lixiviação destes metais diminui com o aumento do tempo de cura.	Bobrowski <i>et al.</i> , 1997
	Imobilização de sais de Cd e Pb com CPN tipo I.	O Pb é estabilizado quimicamente na superfície de CSH, e a solidificação física corresponde a uma contribuição menor. A menor eficiência do tratamento do Pb com cimento deve-se a reacções de hidróxidos e sulfatos (do cimento) com Pb. Estas reacções retardam a hidratação do cimento e reprecipitam o Pb na superfície da matriz de cimento, facilitando os processos de lixiviação. O Cd é muito bem imobilizado na forma de Cd(OH) ₂ e incorporado na micro-estrutura de CSH e/ou Ca(OH) ₂ .	Cartledge <i>et al.</i> , 1990

S/S- solidificação/estabilização; CPN- cimento Portland Normal. (*) ESP- resíduos de precipitadores electrostáticos;

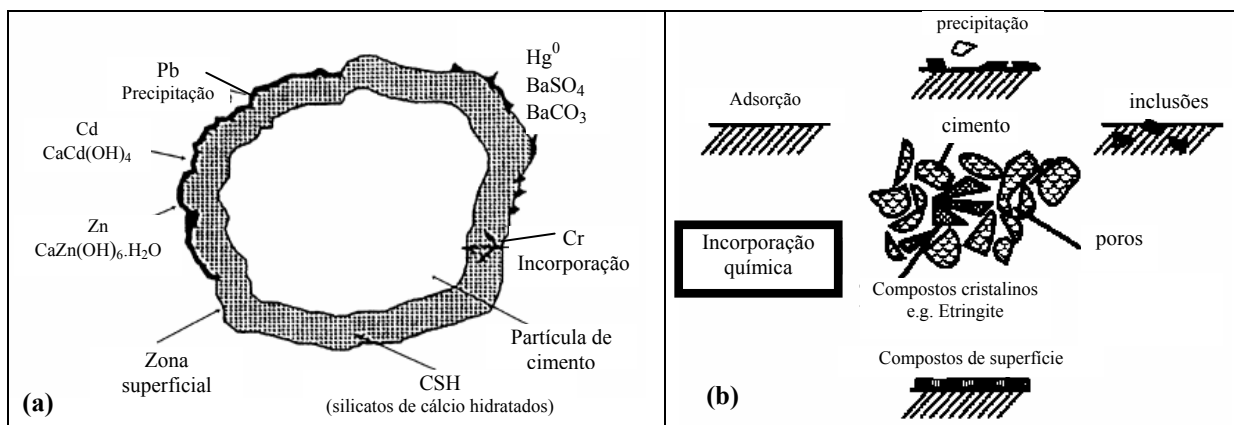


Figura 1.31- (a)- S/S de metais através da hidratação de CPN; (b)- Interações possíveis entre metais e cimento.

Há produtos de hidratação que participam em ambos os tipos de imobilização. Os CSH podem imobilizar metais através de processos de adsorção, substituição e mistura de fases. A etringite permite substituição de iões (Ca^{2+} , Al^{3+} e SO_4^{2-}) por outros de tamanho equivalente.

Para compreender os mecanismos de imobilização de metais em matrizes resultantes de S/S, é frequente realizar estudos com recurso a sais de metais, em vez de se usar directamente resíduos, para ser mais fácil a interpretação dos resultados. Deve também referir-se que os tratamentos S/S não são os mais adequados para tratar compostos orgânicos nem sais [Wang e Vipulanandan, 1996].

Actualmente há formas de prever o valor da resistência à compressão de um material S/S com um determinado resíduo incorporado, usando modelos à base de redes neuronais [Stegeman e Buenfeld, 2003; Stegeman *et al.*, 2001a,b]. Em geral, os resíduos diminuem a resistência à compressão, e estudos que envolveram os dados publicados em mais de 3000 referências indicam que as cinzas de incineração podem reduzir a resistência do material S/S até 85% [Stegeman *et al.*, 2001b].

Após um tratamento de resíduos perigosos através de S/S com cimento, a mistura é frequentemente depositada em aterros construídos para o efeito, podendo ocorrer dois cenários:

(i)- *sistemas fechados* – não ocorrem reacções envolvendo o transporte de matéria com o exterior. A actividade biológica é sempre limitada devido ao pH pouco propício (muito elevado). Qualquer que seja a origem, a libertação de gases (CH_4 , H_2 , CO_2 , O_2 , etc.) é sempre indesejável, podendo originar a fissuração da matriz e conduzir à degradação física do sólido;

(ii)- *sistemas abertos* – nestes casos pode ocorrer transporte de massa entre a matriz de cimento e a água subterrânea. Na água de contacto com a matriz de cimento, os componentes mais importantes são ao nível dos catiões, Na , Ca e Mg , e ao nível dos aniões Cl^- , CO_3^{2-} e o SO_4^{2-} . Dada a complexidade do sistema: cimento- resíduo- água subterrânea, os estudos da literatura mostram que os resultados dependem das condições específicas de cada situação. Contudo, há algum conhecimento que permite efectuar algumas previsões acerca do comportamento destes sistemas (Tabela 1.17). Saliente-se que a durabilidade dos materiais de cimento depende essencialmente da possibilidade de determinados iões penetrarem na estrutura porosa do material, principalmente através da água. Deste modo é muito importante limitar a permeabilidade destes sólidos, a qual pode variar desde 10^{-22} m/s a 10^{-13} m/s [Cui e Cahyadi 2001].

Tabela 1.17- Reacções possíveis entre os elementos da água subterrânea com a matriz de cimento.

Reacções		
Catiões: Na, K, Ca	→	Com pouco significado.
Mg	→	Pode substituir o Ca no $Ca(OH)_2$ e CSH com decréscimo do pH.
Aniões: Cl^-	→	Pode substituir o OH^- . Sem consequências se a concentração de Cl^- for baixa.
SO_4^{2-}	→	Aumenta a estabilidade dos sulfatos, mas a reacção pode ser expansiva.
CO_3^{2-}	→	Origina $CaCO_3$, com diminuição do pH.

1.7- Os condicionalismos da legislação ambiental

As políticas ambientais são determinantes em relação às práticas consideradas correctas em cada momento da história, e neste contexto as Nações Unidas e a União Europeia têm tido um papel fundamental. De uma forma resumida, os marcos mais importantes em termos ambientais, resultantes da acção da UE e das Nações Unidas são os indicados na Tabela 1.18.

Tabela 1.18- Marcos mais importantes relacionados com o ambiente, ao nível da UE e das Nações Unidas.

Data	Marco Histórico	Descrição
1945	<i>Carta da ONU</i>	Criação da ONU, com a ratificação da sua Carta por 51 países.
1951	<i>Tratado de Paris</i>	Institui a CECA (Comunidade Europeia do Carvão e do Aço).
1957	<i>Tratado de Roma</i>	Criação da CEE, sem quaisquer preocupações ambientais.
1972	<i>Declaração de Estocolmo</i>	<i>1ª Conferência da ONU</i> sobre ambiente. Tomada de consciência da necessidade de responder aos problemas de deterioração ambiental.
1972	<i>Resolução 2997 da Assembleia Geral- ONU</i>	Institui o suporte financeiro e institucional para a cooperação internacional em matéria de ambiente.
1972	<i>Cimeira de Paris</i>	Define o domínio de acção ao nível do ambiente, política regional, social, energética e industrial.
1987	<i>Ano Europeu do Ambiente</i>	Lançamento do livro “O nosso futuro comum”.
1992	<i>Agenda 21</i>	Estabelece um programa global para o desenvolvimento sustentável em diversas vertentes, face aos problemas da altura e salienta os desafios para o próximo século. Foi adoptada em Plenário na Conferência do Rio.
1992	<i>Declaração do Rio</i>	<i>Conferência da ONU sobre Ambiente e Desenvolvimento</i> - compromisso de proteger o ambiente e promover o desenvolvimento. Assinatura de convenções sobre alterações climáticas e diversidade ecológica.
1992	<i>5º Programa de acção em matéria de ambiente</i>	“ <i>Em direcção a um desenvolvimento sustentável</i> ” – estratégia comunitária em matéria de ambiente de 1992-2000.
1997	<i>Protocolo de Quioto</i>	Adopção de uma série de decisões importantes relativas ao aquecimento global do planeta. Estabelece metas para os gases de estufa.
2001	<i>6º Programa de acção em matéria de ambiente</i>	“ <i>Ambiente 2010: o nosso futuro, a nossa escolha</i> ”- estabelece os objectivos políticos para o ambiente da UE de 2001 a 2010.
2002	<i>Cimeira de Joanesburgo</i>	<i>Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável</i> - foi reafirmado o compromisso de promover um desenvolvimento sustentável para o planeta, ao nível económico, social e ambiental.

Em muitos casos, têm sido os condicionalismos da legislação que têm obrigado à correcção de práticas ambientalmente desastrosas resultando em melhorias significativas, devido nomeadamente à utilização das melhores tecnologias disponíveis (MTD) e ao cumprimento de valores-limite de emissão (VLE). Ao longo dos anos a UE tem vindo a usar meios cada vez mais eficazes em relação às questões ambientais, tanto no espaço europeu como a nível mundial, estabelecendo políticas, aprovando legislação, prestando ajuda financeira na luta contra a poluição, promovendo a investigação e despertando a consciência dos cidadãos. Contudo, de acordo com a Tabela 1.18, pode dizer-se que só a partir da década de 70 é que as questões ambientais constituem objecto de preocupação na UE. Este facto, tem conduzido à publicação de legislação diversa, no sentido de obrigar ao cumprimento dos critérios ambientais e da contínua adaptação à evolução das tecnologias neste domínio. O 5º programa de acção em matéria de ambiente, intitulado “*Em direcção a um desenvolvimento sustentável*”, definiu os objectivos para 1992-2000 e marcou o início de uma acção horizontal, tendo em conta diversos sectores causadores de poluição (indústria, energia, turismo, transportes, agricultura). O 6º programa de acção em matéria de ambiente, para o período de 2001-2010, define 4 prioridades: alterações climáticas, natureza e biodiversidade, ambiente e saúde, e gestão de recursos naturais e dos resíduos. Neste contexto, merece destaque a nova política integrada de produtos, através da qual se pretende

desenvolver um mercado mais ecológico de produtos, ou seja, mais “amigos” do ambiente no seu ciclo de vida. Os principais instrumentos da política ambiental da UE são a legislação, recursos financeiros, o rótulo ecológico, o sistema de gestão ambiental (EMAS - *Environment Management and Audit Scheme*), e as taxas ambientais. A Agência Europeia do Ambiente, apesar de ter apenas competências consultivas, tem vindo a desempenhar um papel cada vez mais importante nos processos de adopção de novas medidas ou na avaliação do impacto de decisões já adoptadas. Em relação a Portugal, existe algum atraso em matéria ambiental em relação à média dos países da Europa. Apesar de só ter começado a existir legislação ambiental na década de 80 (30 anos depois de países como a Suécia), estamos, no entanto, a aproximarmo-nos dos padrões europeus, nomeadamente em termos da gestão de resíduos, área em que têm sido dados passos muito significativos [Pássaro, 2003].

A actual política da UE acerca dos resíduos tem por base 3 estratégias complementares: prevenir a criação de resíduos, promover a reciclagem e reutilização e reduzir a poluição causada pelos processos de incineração. Da análise do processo de incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU), descrito anteriormente, verifica-se que a potencial poluição associada a este processo pode afectar os três vectores ambientais (ar, água e solo), sendo contudo, as emissões gasosas e os resíduos sólidos produzidos, os aspectos mais negativos para o meio ambiente. Por esta razão, irá dar-se de seguida particular atenção à legislação da UE e à legislação Nacional relacionada com os resíduos sólidos e as emissões gasosas. Em Portugal, foi criado em 1996 o Instituto dos Resíduos (INR), o qual é uma entidade pública integrada no Ministério do Ambiente, e tem como atribuições a execução da política nacional no domínio dos resíduos e do cumprimento das normas e regulamentos técnicos em vigor. Compete àquele Instituto elaborar os Planos Nacionais da Gestão de Resíduos, aprovar as operações de gestão, acompanhar os circuitos da gestão de resíduos de embalagens, participar no licenciamento de actividades geradoras de resíduos e promover a investigação no sector dos resíduos. O INR agrupa a legislação em vigor relativa a resíduos em várias categorias de entre as quais se destacam: resíduos em geral, RSU, resíduos industriais, resíduos hospitalares, incineração/co-incineração, aterros, transporte de resíduos em território nacional, movimento transfronteiriço de resíduos. Considera ainda legislação complementar relacionada com o impacte ambiental, licença ambiental, licenciamento industrial, qualidade do ar, qualidade da água, ruído, substâncias e preparações perigosas.

Nas tabelas seguintes é indicada por ordem cronológica a legislação Europeia (Tabela 1.19) e a legislação Nacional (Tabela 1.20), considerada mais relevante para o presente trabalho. A legislação Europeia é publicada na forma de Directivas (as quais têm de ser transpostas para Decretos-Lei nacionais), Regulamentos (que constituem força de lei nos países da UE) e Decisões (medidas selectivas e vinculativas constituindo força de lei), e pode ser consultada em www.europa.eu.int/eur-lex/pt. A legislação Nacional relativa ao direito do ambiente pode encontrar-se em www.diramb.gov.pt. Em relação à incineração, o enquadramento jurídico comunitário surgiu apenas em 1989 com a Directiva 89/369/CEE e a Directiva 89/429/CEE, as quais estabelecem o controlo específico para as instalações de incineração de RSU. Estas medidas legislativas tiveram uma contribuição muito significativa para a redução das emissões de poluentes na UE. Todavia, só em 1994 é que a Directiva 94/67/CE regulamentou a incineração de resíduos perigosos (não abrangidos anteriormente). Através da Resolução de 24 de Fevereiro de 1997 (97/C76/01, do Conselho) é estabelecida a estratégia comunitária de gestão de resíduos, sendo referido explicitamente que “devem ser aplicadas normas de emissões adequadas (para o ar, água e solo) ao funcionamento de instalações de incineração de resíduos, de forma a assegurar um elevado nível de protecção ambiental”. A principal motivação para a elaboração da Directiva 2000/76/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, foi a crescente preocupação quanto às emissões de dioxinas e furanos e metais pesados, e o facto de se pretender reduções nas emissões dos outros poluentes já anteriormente considerados no quadro legal. Tal como será indicado a seguir, a família das dioxinas e furanos compreende congéneres cancerígenos, podendo ter também efeitos adversos na reprodução (mutagénicos e teratogénicos). Neste sentido, o 5º programa de acção para o ambiente da UE estabelecia como objectivo a redução das emissões destes compostos em 90% até 2005, tendo como referência o ano de 1985, e previa a fixação de limites

quantitativos para a incineração de RSU. Havia estimativas que referiam que as instalações de incineração de RSU antigas podiam ser responsáveis por 40% de todas as emissões na Europa. Apesar de em 1989 se saber que a melhoria das condições de queima podiam reduzir as emissões de PCDD/F, as directivas daquele ano não fixaram limites quantitativos (Directiva 89/369/CEE).

Tabela 1.19- Legislação Europeia relevante para o presente trabalho.

Tipo de Documento	Data	Conteúdo
Directiva 75/422/CEE, do Conselho	15/07/1975	Relativa aos resíduos (sem efeito a partir 28/12/2005).
Directiva 78/319/CEE, do Conselho	20/03/1978	Relativa aos resíduos tóxicos e perigosos.
Directiva 84/360/CEE, do Conselho	28/06/1984	Relativa à luta contra a poluição atmosférica provocada por instalações industriais.
Directiva 88/609/CEE, do Conselho	24/11/1988	Limitação das emissões provenientes de grandes instalações de combustão.
Directiva 89/106/CEE, do Conselho	21/12/1988	Relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros no que respeita aos produtos de construção.
Directiva 89/369/CEE, do Conselho	08/07/1989	Relativa à prevenção da poluição atmosférica proveniente de novas instalações de incineração de resíduos sólidos urbanos (sem efeito a partir de 28/12/2005).
Directiva 89/429/CEE, do Conselho	21/06/1989	Relativa à redução da poluição atmosférica proveniente de instalações existentes de incineração de resíduos sólidos urbanos (sem efeito a partir de 28/12/2005).
Resolução 90/C 122/02, do Conselho	07 /05/1990	Sobre a política de resíduos.
Directiva 91/156/CEE, do Conselho	18/03/1991	Altera a Directiva 75/442/CEE, relativa aos resíduos. Define resíduo e especifica as operações de reciclagem e de deposição em aterro.
Directiva 91/689/CEE, do Conselho	12/12/1991	Relativa aos resíduos perigosos. Define as características que tornam um resíduo perigoso.
Resolução 93/C 138/01, do Conselho	01/02/1993	5º Programa de Acção em matéria de ambiente.
Regulamento CEE nº 259/93	01/02/1993	Relativo à fiscalização e controlo das transferências de resíduos no interior, à entrada e à saída da Comunidade.
Decisão da Comissão 94/3/CE	20/12/1993	Estabelece lista de resíduos de acordo com a Directiva 75/442/CEE do Conselho. Revogada a 1 Janeiro de 2002.
Directiva 94/67/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho	16/12/1994	Relativa à incineração de resíduos perigosos (sem efeito a partir de 28 Dezembro 2005).
Directiva 96/61/CE, do Conselho	24/09/1996	Relativa à prevenção e controlo integrado de poluição. Esta directiva abrange as instalações de incineração de RSU.
Directiva 96/62/CE, do Conselho	27/09/1996	Avaliação e gestão da qualidade do ar.
Resolução 97/C76/01, do Conselho	24/02/1997	Estratégia comunitária para gestão de resíduos.
Directiva 1999/13/CE	11/03/1999	Valores limite para o dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas e chumbo no ar ambiente.
Directiva 1999/31/CE, do Conselho	26/04/1999	Relativa à deposição de resíduos em aterro. Distingue aterros para resíduos inertes, não perigosos e perigosos.
Decisão 2000/532/CE, da Comissão	03/05/2000	Estabelece uma lista Europeia de resíduos comunitária única e substitui a Decisão 94/3/CE e a Decisão 94/904/CE do Conselho (relativas a resíduos perigosos).
Directiva 2000/76/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho	04/12/2000	Relativa à incineração de resíduos. Aplicável às instalações existentes a partir de 28/12/2005 e às novas instalações a partir de 28/12/2002;
Decisão 2003/33/CE, do Conselho	19/12/2002	Estabelece os critérios e processos de admissão de resíduos em aterros nos termos do artigo 16.º e do anexo II da Directiva 1999/31/CE.

Tabela 1.20- Legislação Nacional relevante para o presente trabalho.

Tipo de Documento	Data	Conteúdo
LEI N° 11/87	07/04/1987	Lei de base do ambiente.
Despacho Conjunto SEARN/ SEIE/ SETC	02/05/1987	Destino final e correcta utilização das cinzas das centrais térmicas.
Decreto-Lei n° 352/90	09/11/1990	Estabelece o regime de protecção e controlo da qualidade do ar.
Portaria n° 286/93	12/03/1993	Fixa os valores limites e valores guias no ambiente para o dióxido de enxofre, partículas em suspensão, dióxido de azoto e monóxido de carbono, chumbo e valores guias para o ozono.
Decreto-Lei n° 294/94	16/11/1994	Estabelece o regime jurídico da concessão de exploração e gestão dos resíduos multimunicipais de tratamento de resíduos sólidos urbanos.
Decreto-Lei n° 297/94	21/11/1994	Cria o sistema multimunicipal de valorização e tratamento de resíduos sólidos urbanos de Lisboa Norte e prevê a sua concessão.
Portaria n° 15/96	23/01/1996	Aprova os tipos de operação de eliminação e de valorização de resíduos – alterada pela Decisão 96/350/CE de 24 de Maio.
Resolução do Conselho de Ministros n° 98/97	25/06/1997	Define a estratégia de gestão dos resíduos industriais.
Portaria n° 818/97	05/09/1997	Aprova a lista harmonizada, que abrange todos os resíduos perigosos e as características que conferem perigosidade aos resíduos - alterada pela Decisão 2000/532/CE de 3 de Maio.
Decreto-Lei n° 239/97	09/09/1997	Lei de base dos resíduos. Estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos, desde a sua recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização e eliminação, de forma a não constituir perigo ou causar prejuízo para a saúde humana ou para o ambiente.
Portaria n° 399/97	18/06/1997	Altera a Portaria N°286/93 de 12 de Março.
Decreto-Lei n° 273/98	02/09/1998	Transpõe a Directiva 94/67/CE do Conselho, relativa à incineração de resíduos perigosos.
Portaria n° 792/98	22/09/1998	Aprova Mapa de Registo de Resíduos Industriais – Revoga Portaria n° 189/95
Portaria n° 961/98	10/11/1998	Regulamenta a autorização das operações de gestão de resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos e outros tipos de resíduos.
Decreto-Lei n° 20/99	15/04/1999	Relativo a tratamento de resíduos industriais.
Decreto-Lei n° 120/99	16/04/1999	Cria um sistema de controlo e fiscalização ambiental para a co-incineração.
Decreto-Lei n° 276/99	31/10/1999	Define as linhas de orientação da política de gestão da qualidade do ar. Revoga parcialmente o Decreto-Lei n°352/90.
Decreto-Lei n° 321/99	11/08/1999	Regula a instalação e funcionamento de aterros para resíduos industriais banais (RIB).
Decreto-Lei n° 516/99	02/12/1999	Aprova o Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais (PESGRI 99).
Decreto-Lei n° 152/2002	23/05/2002	Regula a instalação, exploração, encerramento e manutenção pós-encerramento de aterros. (Transpõe a Directiva 1999/31/CE).
Portaria N.º 209/2004	03/03/2004	Aprova a Lista Europeia de Resíduos e as novas normas relativas à codificação das operações de eliminação e valorização de resíduos.
Decreto-Lei n° 78/2004	03/04/2004	Regime jurídico de prevenção e controlo das emissões poluentes para a atmosfera (revoga o Decreto-Lei n° 352/90).
Decreto-Lei n° 85/2005	28/04/2005	Estabelece o regime legal da incineração e co-incineração de resíduos. (Transpõe a Directiva 2000/76/CE).

Os diversos Estados-Membros foram estabelecendo limites internos, e a nível comunitário só a Directiva 2000/76/CE vem concretizar esta falta de legislação na UE. Em relação aos metais pesados, também o 5º Programa de acção advogava a sua redução. Contudo, estimativas de 1997 mostravam que a incineração na UE poderia representar a emissão anual de 16 t de *Cd*, 46 t de *Cr*, 36 t

de *Hg* e de mais de 300 t de *Pb*. De acordo com as características processuais da incineração, a maior parte dos metais pesados podem ser controlados através da redução das partículas nas emissões gasosas, das temperaturas baixas na depuração de gases e do recurso a carvão activado (principalmente em relação ao *Hg*). Para além dos metais pesados, dioxinas e furanos, a incineração de RSU pode originar emissões significativas de gases ácidos. Em relação aos NO_x , foi também a Directiva 2000/76/CE que regulamentou pela primeira vez estas emissões nos processos de incineração de RSU. Em termos globais, esta Directiva tem como objectivo a prevenção ou a redução da poluição para a atmosfera, água e solo resultante da incineração e da co-incineração de resíduos, bem como os riscos daí resultantes para a saúde humana. Assim, o processo de incineração deve garantir o cumprimento dos seguintes critérios:

- o TOC das escórias e das cinzas depositadas deve ser inferior a 3%;
- nas condições menos favoráveis, os gases resultantes da incineração devem atingir uma temperatura mínima de 850°C, durante pelo menos 2 segundos;
- o calor resultante da incineração deverá se possível ser recuperado;
- os valores limites das emissões para a atmosfera, Tabela 1.21, relativos aos metais pesados, dioxinas e furanos, *CO*, poeiras totais, *TOC*, *HCl*, *HF*, *SO₂*, *NO* e *NO₂*;
- os valores-limite de emissão para descargas de águas residuais, Tabela 1.22, em relação a TSS, *Hg*, *Cd*, *Tl*, *As*, *Pb*, *Cr*, *Cu*, *Ni*, *Zn*, dioxinas e furanos;
- os produtos residuais (escórias, cinzas volantes e produtos de reacção sólidos provenientes do tratamento de gases) devem ser reduzidos ao mínimo (em quantidade e nocividade), se possível reciclados na instalação ou no exterior. Para determinar as vias de reciclagem ou eliminação dos resíduos deve proceder-se à caracterização física e química e determinar os potenciais poluentes, nomeadamente em relação à fracção solúvel e aos metais pesados.

Tabela 1.21- Valores-limite de emissão (VLE) para a atmosfera de instalações de incineração (Directiva 2000/76/CE).

Parâmetros	Valores médios diários	Valores médios	
		(num período de amostragem de 30 min a 8 h)	
Poeiras totais	10 mg/m ³	<i>Cd+Tl</i> total	0,05 mg/m ³ 0,1 mg/m ³
TOC	10 mg/m ³	<i>Hg</i> Total	0,05 mg/m ³ 0,1 mg/m ³
HCl	10 mg/m ³	Σ(<i>Sb+As+Pb+Cr+</i>	0,5 mg/m ³ 1 mg/m ³
HF	1 mg/m ³	<i>Co+Cu+Mn+Ni+V</i>)	
SO ₂	50 mg/m ³		
NO + NO ₂ (*)	200 mg/m ³		--
CO (**)	50 mg/m ³		--
Dioxinas e furanos	(Amostragem mínima de 6 h e máxima de 8 h)		0,1 ng I-TEQ/m ³

(*)- Instalações com capacidade superior a 6 t/h; (**)- excluindo nas fases de arranque e paragem.

Tabela 1.22- Valores-limite de emissão (VLE) para as águas residuais de instalações de incineração (Directiva 2000/76/CE).

Substância poluente	VLE para amostras não filtradas	Substância poluente	VLE para amostras não filtradas
TSS (*)	45 mg/L	Cr	0,5 mg/L
Hg	0,03 mg/L	Cu	0,5 mg/L
Cd	0,05 mg/L	Ni	0,5 mg/L
Tl	0,05 mg/L	Zn	1,5 mg/L
As	0,15 mg/L	PCDD/F (I-TEQ)	0,3 mg/L
Pb	0,2 mg/L		

(*)- Total de sólidos em suspensão

É obrigatório medir em contínuo nas emissões gasosas, as partículas, *TOC*, *HCl*, *HF*, *SO₂*, NO_x , *CO* e no mínimo realizar 2 medições anuais dos metais pesados, e das dioxinas e furanos. Considera-se que os VLE para a atmosfera são cumpridos sempre que nenhum dos valores médios diários ultrapasse os valores indicados na Tabela 1.21. Ao ser fixado um valor-limite de 0,1 ng/Nm³ para as dioxinas e

furanos nas emissões gasosas, e apesar de se prever um aumento da quantidade de RSU incinerados na UE, será possível uma redução de 2300 g I-TEQ/ano (em 1993-1995) para 11 g I-TEQ/ano depois de 2000, ou seja, uma redução superior a 99%. Estes números significam que a incineração de RSU deixará de contribuir com 40% para o valor total de dioxinas, e passa a representar 0,3% (se as outras fontes de emissão se mantiverem). Em relação aos produtos residuais (escórias e cinzas) existem duas alternativas: a deposição em aterro ou a reciclagem (valorização).

1.7.1 – Legislação relativa à deposição em aterro

Em relação à deposição de resíduos em aterro, a Directiva 1999/31/CE do Conselho, transposta no Decreto-Lei nº152/2002, regula os critérios e processos de admissão, e estabelece os limites máximos de admissibilidade nos diferentes tipos de aterro (inertes, não perigosos e perigosos). Na Tabela 1.23 são indicados os critérios de admissão a que o resíduo deve obedecer e na Tabela 1.24 os critérios de aceitação relativos aos eluatos, de acordo com o Decreto-Lei nº 152/2002.

Tabela 1.23- Critérios de admissão nos aterros para inertes, resíduos não perigosos e resíduos perigosos - Análise sobre o resíduo, em relação aos metais pesados [Decreto-Lei nº152/2002].

Metais pesados (mg/kg)	Classes de aterros		
	Inertes	Não perigosos	Perigosos
As	250	2 000	nd
Cd	50	1 000	“
Cu	6 000	6%	“
Cr	3 000	5%	“
Hg	25	250	“
Ni	2 000	5%	“
Pb	2 000	5%	“
Zn	8 000	7,5%	“

nd- não definido.

Tabela 1.24- Critérios de aceitação em aterro – Análise sobre o eluato (solução obtida segundo a norma DIN 38414-S4, com L/S=10) [Decreto-Lei nº152/2002].

Parâmetro	Classes de aterros		
	Inertes	Não perigosos	Perigosos
pH	5,5<x<12	4<x<13	4<x<13
Condutividade (mS/cm)	6<y<50	-	100
TOC (mg C/L)	40	100	200
As (mg/L)	0,1	0,5	1
Cd (mg/L)	0,1	0,2	0,5
Cu (mg/L)	2	5	10
Cr VI (mg/L)	0,1	0,1	0,5
Cr total (mg/L)	0,5	2	5
Hg (mg/L)	0,02	0,05	0,1
Ni (mg/L)	0,5	1	2
Pb (mg/L)	0,5	1	2
Zn (mg/L)	2	5	10
Fenóis (mg/L)	1	10	50
Fluoretos (mg/L)	5	25	50
Cloretos (mg/L)	500	5 000	10 000
Sulfatos (mg/L)	500	1 500	5 000
Nitratos (mg/L)	3	10	30
Amónio (mg/L)	5	200	1 000
Cianetos (mg/L)	0,1	0,5	1
AOX (mg Cl/L)	0,3	1,5	3

O operador do aterro deverá realizar semestralmente análises exaustivas aos lixiviados, medindo o pH, condutividade, CQO, TOC, carbonatos, cianetos, fluoretos, cloretos, nitratos e nitritos, sulfatos, sulfuretos, alumínio, amónio, *Ba*, *B*, *Cu*, *Cr* total, *Hg*, *Ni*, *Pb*, *Se*, *Ca*, *Mg*, *K*, *Na*, índice de fenóis, AOX e hidrocarbonetos totais.

Foram utilizadas neste trabalho diversas normas de lixiviação, resumindo-se na Tabela 1.25 os limites legais na Alemanha, França, Holanda, EUA e UE, avaliados de acordo com as normas DIN 38414-S4, AFNOR X31-210, NEN 7343, TCLP e EN 12457/4, respectivamente. Os valores indicados tiveram por base alguns documentos legislativos e informação da literatura [van Gerwen *et al.*, 2005; van der Sloot, 1996a].

Tabela 1.25 – Limites legais para colocação em aterro de resíduos não perigosos e resíduos perigosos, (mg/kg).

País	Alemanha			França			Holanda		EUA	União Europeia	
Norma	DIN 38414			AFNOR X31-210 *			NEN 7343		TCLP	EN 12457/4	
Categoria	Classe I	Classe II	Resíduo	I	IA	IB	U0(C ₃)	U1(C ₂)		B	C
Resíduo	Não perigoso	Não perigoso	Perigoso	Perigoso	Perigoso	Perigoso	Perigoso	Perigoso	Perigoso	Não perigoso	Perigoso
L/S	10	10	10	30	30	30	1	1	20	10	10
As	1	5	10	10	30	30	8	8	100	2	25
Pb	2	10	20	50	2000	100	4	25	100	10	50
Cd	0,5	1	5	25	100	50	0,05	0,1	20	1	5
Cr	--	--	--	50	100	100	--	30	--	10	70
Cr(VI)	0,5	1	5	5	30	20	--	--	--	--	--
Cu	10	50	100	--	--	--	8	10	--	50	100
Ni	2	10	20	50	100	100	8	10	--	10	40
Hg	0,05	0,2	1	5	10	10	0,080	0,080	4	0,2	2
Zn	20	50	100	250	500	500	10	40	--	50	200
F ⁻	50	250	500	--	--	--	12	140	--	150	500
Cl ⁻	5 000	50 000	100 000	--	--	--	8 000	12 000	--	15 000	25 000
CN ⁻ livre	1	5	10	5	10	10	0,1	1,5	--	--	--
SO ₄ ⁻²	5 000	15 000	50 000	--	--	--	18 000	18 000	--	20 000	50 000
NH ₄ ⁺	40	250	10 000	--	--	--	--	--	--	--	--
Ba	--	--	--	--	--	--	40	110	2000	100	300
Co	--	--	--	--	--	--	30	30	--	--	--
Ag	--	--	--	--	--	--	1	4	--	--	--
Sn	--	--	--	--	--	--	--	6	100	--	--
Se	--	--	--	--	--	--	0,02	1,5	--	0,5	7
Sb	--	--	--	--	--	--	0,01	0,6	20	0,7	5
pH	5,5-13	5,5-13	4-13	4-13	4-13	4-13	--	3-13	--	>6	--

(*)- quando se efectua apenas um ensaio de lixiviação estes limites devem ser divididos por 3; (- -) limites não definidos.

A legislação alemã faz referência a 3 tipos de aterro, e no caso de algum dos limites relativos a resíduos perigosos ser excedido, o resíduo tem de ser tratado ou armazenado em *big-bags* em minas.

A legislação francesa contempla aterros de categoria I para os resíduos perigosos e categoria II para resíduos orgânicos não perigosos. As categorias IA e IB são relativas a armazenamentos temporários. Os RCP devem ser depositados na categoria I após tratamento S/S, e testados na forma de provetes de acordo com a norma NF X31-211, e as quantidades obtidas comparadas com os limites indicados na Tabela 1.25, para a categoria I. A quantidade de sais solúveis deve ser inferior a 10%, o CQO <2000 mg/kg e apresentar uma resistência à compressão (de acordo com a norma NF X31-212) superior a 1 MPa [Arrêté du 30 décembre 2002].

A legislação holandesa pressupõe uma análise através da norma NEN7343 (teste em coluna, para materiais granulares), sendo estabelecidas 4 categorias de aterros: C₁, C₂, C₃ e C₄. Se os limites U1 (Tabela 1.25) forem excedidos, o resíduo deve ser depositado em aterros de categoria C₂, os quais têm impermeabilização máxima, de forma a evitar a percolação através do material. Se as quantidades lixiviadas forem superiores a U0 mas inferiores a U1, então a categoria para a deposição é a C₃. Se a lixiviação dos diversos elementos não exceder U0, então a categoria do aterro é a C₄ [Born, 1994]. Os aterros C₁ são exclusivos para resíduos especiais (resíduos com Hg). Os limites estabelecidos na legislação holandesa e indicados na Tabela 1.25 devem ser comparados com os valores observados quando L/S=1, apesar da razão L/S no final do teste NEN 7343 ser 10.

Nos Estados Unidos, a norma TCLP permite distinguir os resíduos perigosos de não perigosos, o que obriga a que acima dos valores indicados o resíduo tem de ser classificado como perigoso, e portanto, tem de ser tratado.

Na UE, de acordo com a Directiva 1999/31/EC e a Decisão 2003/33/CE (a qual define os critérios e processos aplicáveis à admissão dos resíduos em aterro), é referida a norma EN 12457/1-4 (não utilizada neste estudo) para os ensaios de conformidade de lixiviação de materiais granulares. De acordo com os valores obtidos no eluato, o resíduo é classificado como inerte, não perigoso ou perigoso. Os limites B e C indicados na Tabela 1.25 permitem distinguir resíduos não perigosos de perigosos. Se os limites B não forem excedidos, o resíduo deve ser depositado num aterro para resíduos não perigosos, e se os limites C não forem excedidos o destino é o aterro de resíduos perigosos. Para além destas categorias há ainda a possibilidade de depositar resíduos em aterros para inertes e instalações para armazenagem subterrânea. Se os resíduos não estão em conformidade com os limites menos restritivos que são indicados, todas as legislações referem a necessidade de tratamento de forma a garantir a sua estabilidade ambiental. Para os RCP, mesmo quando os tratamentos S/S são utilizados, há dificuldades em cumprir o limite em relação à fracção solúvel (<10%), e como tal são requeridos aterros especiais, completamente impermeabilizados [van Gerwen *et al.*, 2005].

Deve notar-se que os limites indicados na Tabela 1.25 estão sujeitos a alterações, sendo por isso possível encontrar na literatura valores que podem diferir ligeiramente dos indicados [Haugsten *et al.*, 2000; Sakai *et al.*, 1996b].

1.7.2– Legislação relativa à reciclagem

Se a opção for a valorização dos resíduos, os limites que importa cumprir são os correspondentes à utilização de materiais secundários. Uma vez que ao nível da UE não existe legislação específica relativa a esta matéria, adoptaram-se os limites de países como a Holanda, a Alemanha e a França. De facto, no âmbito da UE, o único diploma que existe é a Directiva 89/106/CEE, a qual sendo relativa aos produtos de construção, estabelece apenas os requisitos essenciais para os materiais de construção, como sejam a resistência mecânica e estabilidade; segurança em caso de fogo; higiene, saúde e ambiente; segurança na utilização; protecção contra o ruído; economia de energia e retenção de calor. Neste documento é ainda referido que os produtos de construção padrão têm de ter em conta as substâncias perigosas que deles podem ser emanadas. Prevê-se no entanto, que num futuro próximo esta matéria seja devidamente regulamentada a nível da UE [van der Sloot, 2001]. Nesta área, a legislação holandesa parece-nos a mais completa, tendo aquele país publicado um extenso documento de mais de 400 páginas que regula o (re)uso de materiais de construção primários e secundários⁽¹³⁾, o *Building Materials Decree* (BMD). O documento tem força de lei naquele país, desde 1 de Julho de 1999, e tem como principal objectivo prevenir a poluição do solo, das águas superficiais e subterrâneas, devido ao uso de materiais de construção (constituídos ou

⁽¹³⁾ Materiais primários – produtos manufacturados ou extraídos da natureza pela primeira vez;
Materiais secundários – resultantes de demolição ou de actividades industriais.

não com resíduos industriais). A legislação holandesa tem em conta que os materiais (resíduos) podem ser reciclados na forma granular e na forma monolítica. É estabelecido que um sólido pode ser utilizado como material de construção quando o valor do parâmetro I_c (calculado), em relação a determinados elementos/compostos inorgânicos, ou a composição de alguns compostos orgânicos é menor do que os limites estabelecidos no Anexo 2 do BMD (I_{max}). O valor relativo a I_c é calculado a partir dos resultados obtidos no teste NEN 7343 (para materiais granulares) ou no teste NEN 7345 (para materiais monolíticos), sendo aquele valor dependente do local e da quantidade de material que é utilizado. As fórmulas para estes cálculos são estabelecidas no BMD, e consoante os valores obtidos pode concluir-se se é ou não possível reciclar/usar um produto como material de construção de categoria 1 (sem medidas especiais na sua aplicação), de categoria 2 (assegurando um isolamento adequado), ou se não pode ser usado como material de construção.

Tabela 1.26- Valores limite para reciclar resíduos na forma de materiais de construção (mg/kg).⁽¹⁴⁾

Teste	Holanda			Alemanha				França		
	NEN 7343 (coluna)		I_{max}	Digestão ^b	DIN 38414	Digestão ^b	DIN 38414	NFX31-210		
Categoria	Cat.1	Cat.2	(mg/m ²)	Z ₀	Z ₂	BA	V	M		
L/S	10	10	*	--	10	--	10	10	30	30
Cd	0,032	0,066	12	0,6	0,02	10	0,1	0,05	1	2
Cr	1,3	12	1500	50	0,15	600	1,5	2	--	--
Cr(IV)	--	--	--	--	--	--	--	--	1,5	3
Cu	0,72	3,5	540	40	0,5	600	3	3	--	--
Hg	0,018	0,076	4,5	0,3	0,002	10	0,02	0,01	0,2	0,4
Ni	1,1	3,7	525	40	0,4	600	2	0,4	--	--
Pb	1,9	8,7	1275	100	0,2	1000	2	0,5	10	50
Zn	3,8	15	2100	0,5	<0,01	10	0,05	--	--	--
Cl ⁻	599 ^a	8807 ^a	30000	--	100	--	300	2500	--	--
SO ₄ ²⁻	1136 ^a	22027 ^a	45000	--	500	--	1500	6000	10000	15000
pH	--	--	--	5,5-8 ^c	5,5-10 ^c	--	--	7-13	--	--

*- Máxima libertação em 100 anos; ^a- podem ser outros valores em condições específicas; ^b- digestão com aqua regia; ^c- valores indicativos;

Actualmente na Holanda, este procedimento tem de ser efectuado em relação a todos os materiais de construção, que estejam sujeitos a processos de lixiviação. Quando os materiais são usados na forma monolítica, deve ser utilizada a norma NEN 7345, e os resultados de lixiviação devem ser analisados em termos de mg/m², indicando-se na Tabela 1.26 os valores relativos a I_{max} para os diversos elementos inorgânicos de interesse. Na Alemanha, os resíduos são divididos em 7 categorias (Z₀, Z_{1.1}, Z_{1.2}, Z₂, Z₃, Z₄, Z₅), dependendo da lixiviação observada a partir da norma DIN 38414-S4. Por exemplo, quando as lixiviações são inferiores a Z₀, o material pode ser reciclado sem qualquer limitação, e quando são inferiores a Z₂ são necessárias medidas de protecção. Na França a possível reciclagem é avaliada com base na norma NF X31-210, e se os valores obtidos forem inferiores aos estabelecidos para a categoria V o material pode ser reciclado sem restrições, se forem superiores à categoria M, significa que o resíduo deve ser submetido a um período de maturação ou ser sujeito a um tratamento S/S.

1.7.3– Lista Europeia de Resíduos (LER)

Existe actualmente na UE uma Lista Europeia de Resíduos (LER), aprovada pela Decisão da Comissão 2000/532/CE, de 3 de Maio⁽¹⁵⁾, encontrando-se publicada no direito Nacional na Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março. O anexo I desta Portaria inclui a LER, o anexo II estabelece as

⁽¹⁴⁾ São também estabelecidos limites em relação a *As, Ba, Co, Mo, Sb, Se, Sn, V, Br, F* e *CN*.

⁽¹⁵⁾ Alterada pela Decisão da Comissão 2001/118/CE, de 16 de Janeiro, pela Decisão da Comissão 2001/119/CE, de 22 de Janeiro, e pela Decisão do Conselho 2001/573/CE, de 23 de Julho.

características de perigo atribuíveis aos resíduos, (transpondo o anexo III da Directiva 91/689/CEE)⁽¹⁶⁾, e o anexo III estabelece as operações de valorização e eliminação de resíduos (de acordo com a Decisão 96/350/CEE). A LER estabelece uma lista harmonizada de resíduos classificados através de um código de 6 dígitos, sendo os dois primeiros relativos à fonte geradora (20 itens). O Capítulo 19 é relativo a “*resíduos de instalações de gestão de resíduos, de estações de tratamento de águas residuais e da preparação de água para consumo humano e água para consumo industrial*”. O resíduo considerado neste trabalho é classificado através do código 19 01 07* - *resíduos sólidos provenientes do tratamento de gases*, onde o (*) indica que se trata de um resíduo perigoso. De acordo com o Anexo II da Portaria 209/2004, as características de perigo atribuíveis aos RCP são a toxicidade, e o facto de se tratar de uma “substância susceptível de dar origem a lixiviados com características de perigo”.

1.7.4– Legislação relativa à água de consumo e águas residuais

O Decreto-Lei nº 236/98 estabelece as normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. O Decreto-Lei nº243/2001 actualiza os requisitos relativos à água para consumo humano, a qual transpõe para o direito nacional a Directiva nº98/83/CE. Na Tabela 1.27 indicam-se alguns dos requisitos actualmente em vigor em relação à água de abastecimento para consumo humano e na descarga de águas residuais, tendo como principal objectivo poder confrontar estes valores com os medidos nos lixiviados analisados ao longo deste trabalho. Na Tabela 1.27 está patente que para a água potável são requeridas concentrações muito baixas para as substâncias tóxicas (µg/L), com o objectivo de proteger a saúde humana.

Tabela 1.27 - Requisitos para a água de abastecimento para consumo humano e na descarga de águas residuais.

Parâmetros	Qualidade da água para consumo humano (VMR / VMA) [Decreto-Lei nº 243/2001]	VLE na descarga de águas residuais [Decreto-Lei nº 236/98]
Parâmetros físico-químicos		
pH	6,5 - 9	6 - 9
Condutividade	2500 / (a) (µS/cm a 20°C)	(a)
Cloretos	250 / (a) (mg Cl /L)	livre: 0,5 ; total: 1,0 (mg Cl ₂ /L)
Sulfatos	250 / (a) (mg SO ₄ /L)	2000 (mg SO ₄ /L)
Ca	100 / (a) (mg Ca /L)	(a)
Na	20 / 200 (mg Na/L)	(a)
K	10 / 12 (mg K/L)	(a)
TDS	(a) /1500 (mg /L)	(a)
Parâmetros relativos a substâncias indesejáveis		
Fe	50 / 200 (µg Fe/L)	2,0 (mg Fe/L)
Zn	0,1 ou 5,0 / (a) (µg Zn/L)	(a)
TSS	Ausência / (a) (mg /L)	60 (mg /L)
Parâmetros relativos a substâncias tóxicas		
Cd	(a) / 5,0 (µg Cd/L)	0,2 (mg Cd/L)
Cr	(a) / 50 (µg Cr/L)	2,0 (mg Cr/L); 0,1 (mg Cr-VI/L)
Cu	(a) /2,0 (µg Cu/L)	1,0 (mg Cu/L)
Hg	(a) / 1,0 (µg Hg/L)	0,05 (mg Hg/L)
Ni	(a) / 20 (µg Ni/L)	2,0 (mg Ni/L)
Pb	(a) / 25 (µg Pb/L) ^(b)	1,0 (mg Pb/L)

VMR – Valor máximo recomendado; VMA- Valor máximo admissível; VLE – Valores-limite de emissão; (a) – não está estabelecido;

^(b) será 10µg Pb/L após 2013; Nota: são também estabelecidos limites para a temperatura, dureza, Mg, Al, NO₃, NO₂, NH₄, B, P, F, Ba, Ag, As, Sb, Se, PAH.

⁽¹⁶⁾ Características de perigo atribuíveis aos resíduos: explosivos, combustíveis, inflamáveis, irritantes, nocivos, tóxicos, cancerígenos, corrosivos, infecciosos, tóxicos para a reprodução, mutagénicos, se libertam gases tóxicos, se originam lixiviados com uma das características anteriores, ecotóxicos.

1.8- As dioxinas no processo de incineração de RSU

Não tendo sido o presente estudo direccionado para os problemas respeitantes à formação das dioxinas nos processos de incineração, devido a que não disponhamos de técnicas analíticas adequadas, não quisemos no entanto, finalizar este capítulo introdutório sem uma referência a esta problemática. A questão das dioxinas é sempre um dos aspectos mais sensíveis associado ao tema da incineração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). Recentemente McKay (2002) publicou um artigo de revisão muito elucidativo sobre este tema, onde afirma que depois de *acidente nuclear*, o termo *dioxinas* é o que causa um maior impacto emocional junto da opinião pública. A designação vulgar de *dioxinas* refere-se a uma série de 210 compostos homólogos e/ou congéneres cujo nome científico é policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDD) e policlorodibenzo-furanos (PCDF). Apesar da família das dioxinas e furanos ser numerosa (75 dioxinas e 135 de furanos), apenas 17 espécies têm sido referenciadas pelos seus efeitos tóxicos (sendo 8 dioxinas e 9 furanos) [USEPA, 1987; McKay, 2002], e sendo primordialmente compostos de síntese, nunca foram produzidas industrialmente com um fim específico. A Figura 1.32 mostra a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) e a fórmula geral da família dos furanos. Deve notar-se que a abreviatura TCDD serve para referir 22 compostos homólogos. A 2,3,7,8-TCDD é a forma mais tóxica de toda a família e sendo referenciada como o composto químico mais tóxico produzido pelo homem [McKay, 2002; Travis *et al.*, 1991], ganhou particular notoriedade em 1976 no acidente de Seveso -Itália [Commoner, 1977].

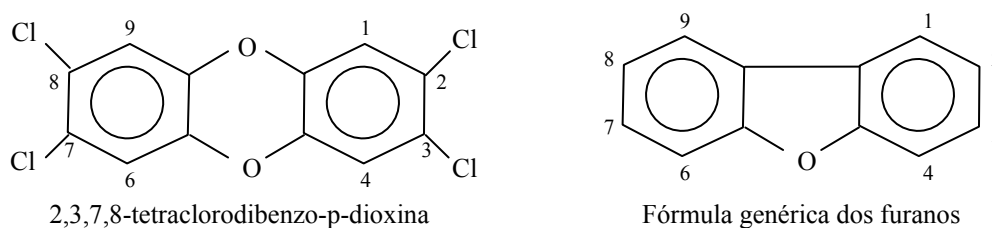


Figura 1.32- Fórmula química da 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) e fórmula geral dos furanos.

Desde finais dos anos 80 desenvolveram-se sistemas de factores de equivalência de toxicidade (TEF- *Toxic Equivalence Factor*) que expressam a toxicidade dos diversos congéneres em relação à dioxina 2,3,7,8-TCDD, cujo factor TEF=1 [Directiva 2000/76/CE; Barnes, 1991; USEPA, 1987]. Por multiplicação da concentração de cada congénere pelo correspondente valor TEF obtêm-se os equivalentes de TCDD (TEQ- *Total Equivalence*). O somatório de todos os TEQ resulta num valor global que descreve toda a amostra. Actualmente, os limites de emissão gasosa destes compostos para a atmosfera na UE são de 0,1 ng I-TEQ/m³ [Directiva 2000/76 CE]. Apesar de ainda não estar legislado, é referido por McKay (2002) que a quantidade de PCDD/F nos efluentes sólidos deve ser inferior a 1 ng I-TEQ/g de cinza. Estas fortes restrições nos limites de emissão devem-se à sua elevada acção deletéria na saúde pública.

No meio ambiente, as dioxinas são ubíquas e persistentes principalmente no solo [De Rosa *et al.*, 1997], nos sedimentos e na atmosfera [Fernandez *et al.*, 1996]. Deste modo, têm uma fácil integração na cadeia alimentar, podendo ser assimiladas por indivíduos que residem a uma distância muito grande dos locais onde foram produzidas. As características destes compostos estão fortemente relacionadas com o facto de serem compostos apolares (hidrofóbicos) muito estáveis, com grande afinidade para os lípidos. Por outro lado, tendo uma solubilidade muito reduzida em água (10⁻⁸-10⁻⁴ mg/L a 25°C), têm forte tendência para permanecerem no meio ambiente adsorvidos em matéria particulada. De referir que as dioxinas são substâncias sólidas e com baixa pressão de vapor nas condições ambientais normais. Assim, um dos aspectos mais negativos destes compostos é a forte possibilidade de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar [EEA, 2000]. Estando

o homem no topo dessa cadeia, é fácil antever que este pode ser fortemente afectado. Ao nível do organismo dos humanos as dioxinas são compostos xenobióticos, que entram muito facilmente nas células devido à semelhança estrutural com outras moléculas essenciais à vida, tendo sempre uma acção prejudicial. É actualmente conhecido que a via principal da exposição humana é através da ingestão de alimentos contaminados, podendo ocorrer em menor extensão através das vias respiratórias. Os alimentos que mais contribuem para a ingestão alimentar de dioxinas são a carne, o leite, os ovos, o peixe e derivados destes produtos [Alcock *et al.*, 1998; Mukerjee, 1997; Travis *et al.*, 1991; Stevens e Gerbec, 1988]. Atendendo à toxicidade das dioxinas é frequente a sua classificação como substâncias cancerígenas, teratogénicas (passíveis de causar graves problemas de formação durante a fase de gestação), podendo afectar os sistemas imunológico e hormonal [Mukerjee, 1997; Travis *et al.*, 1991; Roberts, 1991]. Na verdade, estes compostos são de difícil eliminação pelos organismos vivos, sendo por exemplo o tempo de meia vida da 2,3,7,8-TCDD nos humanos cerca de 7-11 anos [Mukerjee, 1997]. De acordo com um relatório recente [EEA, 1999], a análise de dados de alguns países que têm registos temporais, pode concluir-se que a exposição por via da cadeia alimentar tem decrescido significativamente nos últimos anos. Na Inglaterra, por exemplo, houve um decréscimo de 71% entre 1982 e 1992, o que é uma consequência clara das medidas que têm sido tomadas no sentido de reduzir as emissões para o meio ambiente.

O rigor da quantificação de PCDD/F tem particular relevância para estes compostos, uma vez que baixíssimas concentrações (ordem das ng) podem ser consideradas tóxicas. As técnicas de análise normalmente utilizadas são HRMS-HRGC (*high resolution mass spectrometry - high resolution gas chromatography*) as quais têm evoluído consideravelmente nos últimos anos [Donnelly *et al.*, 1989; Gabarra *et al.*, 1999]. Em termos analíticos, a fase de extracção pode ser particularmente complicada, existindo actualmente algumas alternativas como o recurso ao extractor do tipo *Soxhlet* ou a fluidos supercríticos [Windal *et al.*, 1998].

Apesar da origem das dioxinas ser diversificada, as maiores fontes de emissão são os processos de combustão (incineração de RSU, queima de carvão, madeira, produtos de petróleo, fornos de cimento, lareiras domésticas); o processamento de metais e a indústria química (*e.g.* o branqueamento de pasta de papel com cloro) [Bordado *et al.*, 2001; Fernandez *et al.*, 1996; Oppelt, 1990]. Deve notar-se que até alguns processos biológicos como a compostagem podem ser produtores deste tipo de compostos, havendo evidência de que basidiomicetos podem segregar ou decompor este tipo de substâncias [Jong e Field, 1997]. De acordo com o relatório da Comissão Científica Independente de controlo da co-incineração [Formosinho *et al.*, 2000], as estimativas de valores da emissão anual de dioxinas em Portugal na data de elaboração do estudo, era de 139,06 g I-TEQ/ano, sendo as contribuições mais significativas a combustão residencial de madeira (59,80 g I-TEQ/ano); a incineração de resíduos hospitalares (35,00 g I-TEQ/ano); os incêndios florestais (10,12 g I-TEQ/ano); a preservação da madeira (9,90 g I-TEQ/ano); os processos de combustão não controlada (9,80 g I-TEQ/ano); as unidades de sinterização (4,00 g I-TEQ/ano); a incineração não controlada de RSU (3,00 g I-TEQ/ano); o transporte rodoviário (2,88 g I-TEQ/ano); a incineração de RSU (1,58 g I-TEQ/ano); e a produção de cimento (1,20 g I-TEQ/ano). Outras fontes apontadas como tendo uma pequena contribuição para o valor global são, por exemplo, a combustão de carvão e caldeiras industriais, a pasta e papel, e a incineração de resíduos industriais. A incineração de RSU em Portugal representava à data do relatório apenas cerca de 1,1% do total de dioxinas produzidas.

Alguns países, têm vindo a fazer inventários da situação interna, numa tentativa de identificar e quantificar as principais fontes de emissão [Dyke *et al.*, 1997; Department of the Environment Toxic Substances Division, 1995; Fabrellas *et al.*, 2001]. De acordo com Olie *et al.* (1998), tradicionalmente a maior produção de dioxinas ocorria nos processos de incineração de RSU. Contudo, dada a evolução tecnológica associada às fortes restrições ambientais ao nível dos limites de emissão, a situação é actualmente completamente diferente. Nestes processos de incineração, as emissões de dioxinas para o meio ambiente pode ocorrer através das emissões gasosas e dos resíduos sólidos (RCP e escórias) [Shin e Chang, 1999; Chang e Lee, 1998; Chang e Chung, 1998], sendo os teores presentes muito

dependentes da tecnologia usada. Olie *et al.* (1977) foram os primeiros a detectar estes compostos nos resíduos sólidos de incineração de RSU e nas emissões gasosas, tendo despoletado desde então uma intensa investigação sobre os processos de combustão. As principais vias de exposição às dioxinas produzidas nos processos de incineração são a via directa (por inalação das partículas presentes nas emissões gasosas) e a via indirecta (através da cadeia alimentar). De acordo com Fries *et al.* (1990) e Stevens e Gerbec (1988), a via indirecta é muito mais significativa, sendo de salientar que o actual estado da arte permite afirmar que a via directa não constitui perigo para as pessoas que vivem nas proximidades das instalações de incineração modernas. Têm também sido feitos alguns esforços para encontrar formas de previsão da quantidade de PCDD/F libertada nos processos de incineração [Cains e Eduljee, 1997]. A previsão do tipo de isómeros que estarão presentes (e portanto os valores de TEQ), é possível ser efectuada a partir da energia livre de Gibbs de formação (ΔG°_f). Num estudo realizado por Addink *et al.* (1998), foi possível observar que o padrão dos homólogos/congéneres presentes é muito semelhante nos diferentes processos de incineração, e pouco dependente das condições operatórias. Cains *et al.* (1997) caracterizaram resíduos de 6 instalações de incineração distintas e encontraram valores desde 0,01 até 14,5 TEQ(ng/g) de PCDD. Estas emissões podem ter origem diversa ao nível do processo de incineração. Se por um lado, é sabido que os RSU contêm dioxinas, as quais poderiam ser emitidas se não forem destruídas termicamente, esses compostos podem, por outro lado, ser sintetizados durante o processo. Num estudo recente, Abad *et al.* (2002) mostraram que podendo o teor de dioxinas ser muito variável nos RSU (2,36-64,15 ng I-TEQ/kg RSU), as quantidades emitidas através dos gases e sólidos é muito homogénea (1,19-2,62 ng I-TEQ/ano), para a instalação em análise. Assim, interessa promover a degradação térmica das dioxinas que possam estar presentes nos RSU, a qual começa a ocorrer para temperaturas superiores a 500°C. Por esta razão e atendendo à diversidade de compostos dentro da família dos PCDD/F é prática geral estabelecer que os gases de combustão atinjam temperaturas superiores a 850°C e que o tempo de residência seja no mínimo 2 s [Directiva 2000/76/CE; McKay, 2002]. A Figura 1.33 mostra valores típicos das quantidades de dioxinas que podem estar presentes nas diversas correntes dos processos modernos de incineração de RSU. Para unidades de incineração antigas, os valores típicos para as cinzas volantes e RCP eram da ordem de 5-20 ng I-TEQ/g.

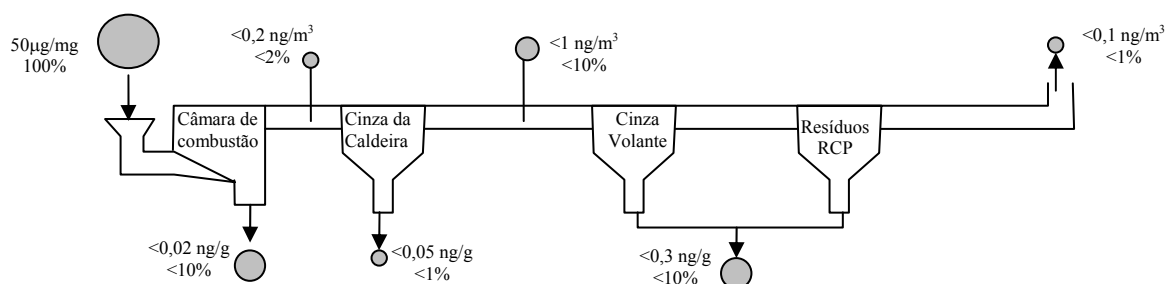


Figura 1.33- Concentração de PCDD/F (I-TEQ) em instalações de incineração de RSU modernas. As percentagens são relativas à quantidade presente na alimentação [McKay, 2002].

Giugliano *et al.* (2002) ao avaliarem uma unidade de incineração moderna concluíram que no total seriam libertados para o meio ambiente cerca de 1,6-10 µg I-TEQ/t de RSU. Ao comparar este valor com a quantidade típica presente nos RSU (10-250 µg I-TEQ/t), concluíram que os processos actuais globalmente destroem dioxinas. Também McKay (2002) no seu artigo de revisão partilha desta opinião. Ao nível das possíveis emissões para o meio ambiente, Abad *et al.* (2002) mostraram que na instalação considerada 81,24% das dioxinas (TEQ) ocorriam através das cinzas volantes, 18,50% através das escórias e apenas 0,267% através das emissões gasosas (sendo as percentagens valores médios de 8 campanhas entre 1998 e 1999). Estes valores são concordantes com os indicados na Figura 1.33. Contudo, mesmo que se assegure uma combustão eficiente, pode ocorrer libertação de dioxinas no processo de incineração devido à sua possível formação nas zonas de depuração de gases

[Buekens e Hang, 1998; Olie *et al.*, 1998, Karasek *et al.* 1987]. Apesar de haver estudos que referem a possibilidade de formação em fase homogénea, as teorias mais aceites são os processos de catálise heterogénea, existindo essencialmente dois mecanismos possíveis [Environment Australia, 1999; Fiedler, 1998]:

- i)- formação de dioxinas a partir dos precursores (clorofenóis, clorobenzenos, etc.) que estão presentes nos gases ou nas superfícies das partículas [McKay, 2002];
- ii)- ocorrência da síntese *de novo*, a partir de hidrocarbonetos não clorados, carbono, oxigénio, cloro e outros átomos presentes nos produtos de combustão [Penner *et al.*, 1991; Olie *et al.*, 1998; Addink *et al.*, 1995; Everaert *et al.*, 2002].

Para a produção de dioxinas pode ser usado carbono de diferentes origens, sendo a sua formação catalisada principalmente por cloreto de cobre (II); A gama óptima de temperaturas para que ocorra a formação é 300-400°C [Olie *et al.*, 1998].

Apesar de ser difícil encontrar correlações entre a quantidade libertada de PCDD/F na incineração de RSU e as inúmeras variáveis que têm influência na sua formação ou não destruição, podem salientar-se diversos factores e respectivas medidas que minimizam o problema [McKay, 2002]:

- i)- *quantidade de precursores presentes nos RSU* – deve ser a menor possível, mas se a combustão for eficiente, este factor é pouco importante;
- ii)- *temperatura de combustão* - deve ser superior a 850°C e se possível superior a 1000°C;
- iii)- *tempo de residência* - ≥ 2 s se a temperatura $\geq 850^\circ\text{C}$; ≥ 1 s se a temperatura $\geq 1000^\circ\text{C}$;
- iv)- *excesso de O_2* – preferencialmente 3-6% v/v de excesso;
- v)- *aplicar CFD (Computational Fluid Dynamics)* - para conhecer a hidrodinâmica na câmara de combustão, em particular as concentrações, temperaturas, turbulência e partículas [Shin *et al.*, 1998];
- vi)- *instrumentação e controlo* - especialmente na zona de pós-combustão. A medida de *HCl*, apesar de não ser o ideal, é aceite como indicativa do teor de dioxinas. Se a quantidade de *HCl* aumentar deve aumentar-se também a quantidade de carvão activado e cal;
- vii)- *turbulência na câmara de combustão* – com Reynolds $> 1 \times 10^4$ e idealmente $> 5 \times 10^4$;
- viii)- *zona de temperatura crítica* - deve evitar-se que na zona de depuração de gases, a temperatura se situe na gama 180-400°C. O uso de *scrubbers* semi-húmidos tem vantagens permitindo um rápido abaixamento da temperatura e eficiente remoção de *HCl* e dioxinas.
- ix)- *formação de precursores* - apesar de não se ter demonstrado existir correlação entre a quantidade de cloro nos RSU e as dioxinas [Gullet *et al.*, 2000; Environment Austrália, 1999] é aconselhável minimizar as quantidades de cloro nos RSU;
- x)- *restrições na fase de arranque/paragem* - não devem ser usados RSU durante estas fases;
- xi)- *pretratamento dos RSU* - o ideal é ter uma alimentação o mais homogénea possível;
- xii)- *dimensão óptima da instalação de incineração* – não deve ser demasiado grande nem pequena;
- xiii)- *sistemas de controlo de poluição* - devem usar-se as MTD para depuração dos gases. O *scrubber* semi-húmido com injeção de cal e carvão activado e os filtros de mangas permitem a minimização de dioxinas [Chang *et al.*, 2002; Bordado e Gomes, 1999; Tejima *et al.*, 1996]. A adsorção nas partículas sólidas pode contribuir para a diminuição de dioxinas nos gases [Matzing *et al.*, 2001];
- xv)- *tratamento de RCP* - os resíduos de controlo de poluição contêm PCDD/F, tendo sido encontrados valores da ordem de 8 a 2116 ng/g RCP representando 0,13-21 ng I-TEQ/g. Na verdade, devido ao avançado estado da arte, actualmente não é difícil atingir os limites legais. Sendo sabido que existem dioxinas nos RCP, os teores obtidos nos lixiviados são extremamente baixos (menores que 3ng/L) dada a sua baixa solubilidade. Contudo, Fischer *et al.* (1992) encontraram teores de dioxinas acima da sua solubilidade, significando que a presença destes compostos nos eluatos não deve ser apenas avaliada pelos valores da solubilidade. Neste estudo é ainda referido que a imobilização com cimento é eficiente, sendo contudo menos eficiente para os congéneres com mais cloro. Osako *et al.* (2002) verificaram que a existência de matéria orgânica no líquido de lixiviação, pode aumentar a lixiviação de PCDD/F. As metodologias mais eficazes para tratar resíduos que contêm dioxinas são a fotólise, a destruição microbológica, a incineração, os métodos químicos e a

deposição em aterro [Rosiers, 1983]. Abe *et al.* (1996) referem que uma destruição de dioxinas de 99,99% pode ser conseguida através de tratamentos térmicos como a fusão.

Finalmente, e tal como já foi referido atrás, apesar do processo de incineração de RSU ser tradicionalmente uma das maiores fontes de compostos da família das dioxinas, é quase consensual que o deixarão de ser num futuro próximo à medida que os processos usem MTD. Num estudo recente foi demonstrado que por substituição de tecnologia, se passou de 44-111 ng I-TEQ/Nm³ para 0,3-0,4 ng I-TEQ/Nm³, sendo suficiente a injeção de carvão activado para se atingir os níveis de 0,036 I-TEQ/Nm³ [Abad *et al.*, 2003]. Em relação a outros países tradicionalmente utilizadores da incineração, as instalações actualmente existentes em Portugal são recentes (1999, 2000, 2004) e utilizam MTD, pelo que é provável que o impacte ambiental seja menor no nosso país.

As notas introdutórias apresentadas neste capítulo tiveram como objectivo primordial fornecer ao leitor o enquadramento de diversos temas que julgamos importantes para um melhor acompanhamento do trabalho. De facto, é necessário conhecer os RSU e o seu processo de incineração, para se entender a origem do resíduo estudado, bem como a razão de se dar tanta importância aos metais pesados e aniões. A sistematização de questões específicas sobre lixiviação, permite perceber que são processos transversais ao longo de todos os estudos. As considerações sobre o cimento como ligante no tratamento de resíduos, resulta do facto de ser o tratamento mais usado para as cinzas volantes de incineração de RSU. Por outro lado, qualquer tipo de gestão de resíduos está sempre condicionado pelas questões da legislação. Finalmente e apesar de não ter sido realizado trabalho experimental nesta área, devido a limitações de meios técnicos, a questão das dioxinas foi abordada com base na literatura, uma vez que constitui tradicionalmente uma questão indissociável dos processos de incineração.

O trabalho desenvolvido tem como principais objectivos o tratamento e valorização de cinzas volantes produzidas durante a incineração de resíduos sólidos urbanos, classificadas como resíduo perigoso. Para poder tratar este tipo de resíduo (Capítulo 3), aplicar modelos matemáticos (Capítulo 4) e concretizar a sua valorização (Capítulo 5) foi necessário conhecer as suas principais características, o que justificou uma aprofundada caracterização física e química (Capítulo 2) que por sua vez envolveu uma série de normas (referidas no Apêndice A) e técnicas de análise (descritas de modo detalhado no Apêndice B). De facto, o elevado número de procedimentos laboratoriais realizados e a grande variedade de técnicas de análise a que foi necessário recorrer, ao longo do trabalho optou-se em cada caso por apresentar uma breve síntese previamente à sua aplicação, remetendo-se para Apêndice a correspondente descrição pormenorizada, de modo a permitir uma consulta mais detalhada, sem no entanto, inviabilizar uma leitura e apreensão dos principais conceitos no texto principal da tese.

São também indicados em apêndice: a metodologia de análise de incertezas associadas a determinações analíticas (Apêndice C); alguns conceitos estatísticos que foram usados ao longo de todo o trabalho (Apêndice D); tabelas de resultados experimentais que não sendo essenciais englobam informação mais detalhada (Apêndice E); massas molares e produtos de solubilidade de iões metálicos (Apêndice F); um resumo de informação sobre cinzas volantes de carvão, também testadas nos tratamentos (Apêndice G); e uma síntese acerca das análises de metais em espectrofotometria de absorção atómica em câmara de grafite (Apêndice H).

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões e o trabalho futuro que seria enriquecedor para complementar os estudos realizados, bem como questões que não tendo sido abordadas estão directamente relacionadas com o tema do trabalho, podendo constituir linhas de investigação futura.

1.9- Conclusões

Neste capítulo foram indicadas algumas notas introdutórias sobre diversos temas, no sentido de apresentar informação que torne mais fácil a análise dos capítulos seguintes.

Foi caracterizada a situação da gestão dos resíduos sólidos urbanos (RSU), tendo-se concluído que nos países desenvolvidos tem havido melhorias consideráveis nos últimos anos, existindo cada vez mais consciência ambiental no sentido de se garantir o desenvolvimento sustentável. Verifica-se no entanto, que em muitos países a situação é ainda gravosa para o meio ambiente. As actuais políticas Europeias apontam soluções integradas para a gestão dos RSU, que privilegiam a minimização, reutilização e reciclagem, a valorização energética (incineração) e só em última opção a deposição em aterro.

O resíduo estudado envolve os resíduos de controlo de poluição (RCP) produzidos na lavagem dos gases de um processo de incineração de RSU, pelo que se efectuou uma descrição dos processos de incineração em geral, e em particular do processo industrial onde foram recolhidas as amostras. As tecnologias dos processos de incineração têm evoluído, principalmente no que toca ao tratamento dos gases, sendo considerado actualmente que o desempenho destes processos é satisfatório tendo em conta a poluição produzida face ao retorno energético.

Os metais pesados *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu* e *Hg* tiveram neste capítulo um particular destaque, uma vez que a generalidade dos estudos subsequentes se reportam ao seu comportamento em diversas situações práticas. O *Pb* tem uma relevância acrescida neste trabalho, porque estando presente no resíduo em concentrações elevadas, as suas características anfotéricas permitem que seja facilmente libertado para o meio ambiente.

Tendo sido os processos de lixiviação intensivamente utilizados, analisou-se uma grande diversidade de protocolos de lixiviação que foram estabelecidos com diversos fins, tendo como objectivo seleccionar os mais adequados para o presente estudo. Neste contexto, utilizaram-se testes descontínuos, fáceis de executar e úteis para avaliar a conformidade de resíduos, bem como ensaios contínuos do tipo coluna, que apesar de serem morosos permitem observar a libertação dos poluentes ao longo do tempo. As variáveis que determinam as quantidades libertadas podem ser diversas, mas a mais relevante em relação aos metais pesados é em geral o pH da solução.

A química do cimento foi considerada com algum detalhe, uma vez que o principal método de tratamento do resíduo (solidificação/estabilização) se baseia neste tipo de ligante. As reacções de hidratação das partículas de cimento são muito complexas, podendo prosseguir ao longo de anos. Os mecanismos de imobilização de metais podem ser de dois tipos: *físicos* (associados à microporosidade do gel de silicatos de cálcio hidratados, os quais possuem a capacidade de adsorver iões e partículas na sua superfície) e *químicos* (através da formação e precipitação de compostos de baixa solubilidade, principalmente hidróxidos de metais).

A legislação ambiental é fundamental para avaliar a conformidade dos resíduos com critérios que protejam o meio ambiente, encontrando-se actualmente estabelecidos limites para as emissões gasosas, efluentes líquidos e resíduos sólidos. Deste modo, foi apresentada uma síntese da legislação que se considerou ter maior relevância no âmbito do presente estudo. Verificando-se que a legislação é diversa, a LER (Lista Europeia de Resíduos) ao estabelecer uma lista harmonizada de resíduos, permite de um modo simples classificar os resíduos em perigosos, não perigosos e inertes.

Por último, e embora não tendo sido objecto de estudo neste trabalho, foi também discutida a problemática das dioxinas, que surgem com frequência associadas aos processos de incineração de RSU, os quais eram até recentemente considerados como as principais fontes de emissão para a atmosfera. Contudo, os estudos actuais mostram que as melhores tecnologias disponíveis (MTD) permitem eficiências muito superiores, podendo os processos de incineração recentes ser considerados em larga medida como um método de destruição e não de formação de dioxinas.

Capítulo 2

Caracterização das cinzas volantes

2.1- Introdução

2.2- Amostragem e armazenamento das cinzas volantes

2.3- Caracterização física

2.4- Caracterização química

2.5- Influência do pH e da razão líquido/sólido nos processos de lixiviação

2.6- Conclusões

2.1- Introdução

A caracterização de resíduos é fundamental para determinar a sua classificação em inerte, não perigoso e perigoso, tendo em vista estabelecer a sua gestão adequada, de modo a garantir os condicionamentos ambientais. Sendo a caracterização uma área muito vasta, é primordial a selecção do tipo e número de parâmetros a determinar, o qual deve ser estabelecido caso a caso. Se por um lado o tipo de caracterização depende da gestão que se pretende efectuar, esta por seu turno depende das características do resíduo, do tipo de tratamento a aplicar e dos limites legais estabelecidos na legislação [Tukker *et al.*, 1994]. Por exemplo, se se pretender colocar o resíduo em aterro, é importante conhecer as características de lixiviação, mas se o objectivo for a incineração, o poder calorífico e o teor de substâncias potencialmente tóxicas passam a ser mais importantes. A determinação de propriedades específicas revela-se, deste modo, crucial para uma gestão adequada do resíduo, e para o seu correcto manuseamento e transporte, de forma a minimizar os riscos para a saúde das pessoas envolvidas nestes processos.

As propriedades determinadas no âmbito da caracterização de resíduos podem classificar-se em físicas, químicas, morfológicas e mineralógicas. Ao nível da literatura relacionada com resíduos, a sua caracterização é quase sempre abordada, seja de forma directa e sistemática seja de forma indirecta. Contudo, o número de estudos para caracterizar as escórias é muito superior aos trabalhos que consideram as cinzas volantes e resíduos de controlo de poluição, pelo facto de as escórias poderem ser utilizadas como materiais secundários. Relativamente à caracterização das cinzas volantes e resíduos de controlo de poluição (RCP) de incineração de RSU destacam-se os trabalhos de Li *et al.* (2004), Bodénan e Deniard (2003), Ibáñez *et al.* (2000), Chang *et al.* (2000), Le Forestier e Libourel (1998), Tettamanti *et al.* (1998), Alba *et al.* (1997) e Eighmy *et al.* (1995). Em relação às escórias existem inúmeros estudos que indicam muitos dos seus parâmetros característicos [Kaibouchi *et al.*, 2003; Carter *et al.*, 2003; Lapa *et al.*, 2002a; Chimenos *et al.*, 2000,1999; Dugenest *et al.*, 1999; Meima e Comans, 1997,1998 e Johnson *et al.*, 1996]. Em alguns casos as cinzas volantes e as escórias são estudadas em paralelo ou são misturadas e caracterizadas como um só resíduo [Song *et al.*, 2004; Ibáñez *et al.*, 2000; van der Sloot *et al.*, 1999; Alba *et al.*, 1997; Kida *et al.*, 1996; Kirby e Rimstidt, 1993;1994], podendo encontrar-se muitos parâmetros sobre ambos os resíduos no livro de texto IAWG (1997) e no relatório IAWG (1994)^(a).

Os parâmetros físicos mais frequentemente determinados em materiais granulares são:

- a distribuição do tamanho de partículas [Thipse *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2000; Van Herck *et al.*, 2000; Le Forestier e Libourel, 1998; Van der Bruggen *et al.*, 1998; Yang e Tsai, 1998c; Fallman, 1997; Stuki e Jakob, 1997; IAWG, 1997,1994 e Alba *et al.*, 1997];
- a massa específica [Thipse *et al.*, 2002; Le Forestier e Libourel, 1998; IAWG, 1997];
- a humidade [Bodénan e Deniard, 2003; IAWG, 1997];
- a perda ao fogo [Mangialardi *et al.*, 1999; Payá *et al.*, 1998; Yang e Tsai, 1998c; Alba *et al.*, 1997; Kirby e Rimstidt, 1993].

Ao nível químico, a caracterização das cinzas volantes é fundamentalmente efectuada de acordo com o comportamento de lixiviação o qual determina a sua classificação [Lamers e Born, 1994]. Em geral, procede-se à determinação da concentração de elementos maioritários^(b) (*Ca, Si, Fe, Al, K, Na, Cl*), de elementos que estão em quantidades menores (*Pb, Zn, SO₄²⁻*) e de elementos que apesar de se encontrarem em quantidades traço ou vestigiais podem ser muito tóxicos (*Cr, Cd, Hg*). A caracterização química elementar pode ser efectuada a três níveis:

- *composição total* – quantidade total de cada elemento, independentemente da forma química presente [Iretskaya *et al.*, 1999; Le Forestier e Libourel, 1998; Alba *et al.*, 1997; Derie, 1996; Eighmy *et al.*, 1995; Kirby e Rimstidt, 1993; Jakob *et al.*, 1995; Katsuura *et al.*, 1996];

^(a) IAWG – International Ash Working Group

^(b) Elementos maioritários – se a concentração é > 10000 mg/kg; elementos minoritários – se a concentração está entre 1000 - 10000 mg/kg; elementos vestigiais ou traço – se a concentração é < 1000 mg/kg.

- *quantidade potencialmente lixiviável*- quantidade máxima que poderá lixiviar em condições agressivas [Fallman, 1997; Mizutani *et al.*, 1996; Eighmy *et al.*, 1995];
- *quantidade que lixivia em condições específicas*, determinada através de normas padrão ou testes desenvolvidos para o efeito [Sabbas *et al.*, 2003; IAWG, 1994,1996 e Eighmy *et al.*, 1995].

As extracções sequenciais são também algumas vezes usadas no âmbito da caracterização, com o objectivo de conhecer a especiação química. Neste caso é possível determinar, por exemplo, a fracção solúvel em água, a fracção solúvel em ácidos, e a fracção de matéria oxidável [Van Herck *et al.*, 2000; Kirby e Rimstidt, 1993 e Tessier *et al.*, 1979].

Ao nível das propriedades químicas, as que mais influência têm nos teores lixiviáveis, e que têm sido mais consideradas na literatura são:

- o pH [Sabbas *et al.*, 2003; Kida *et al.*, 1996; Mizutani *et al.*, 1996; Eighmy *et al.*, 1995];
- o ANC ^(c) [van der Sloot *et al.*, 1999; Kida *et al.*, 1996; Johnson *et al.*, 1995];
- o potencial redox [Sabbas *et al.*, 2003; Abbas *et al.*, 2001; Meima e Comans, 1997; Van der Bruggen *et al.* 1998; Kirby e Rimstidt, 1994; Keijzer e Orbonsb, 1994];
- a razão Líquido/Sólido (L/S) [Fallman, 1997; Mizutani *et al.*, 1996; Laethem *et al.* 1994];
- o carbono orgânico total (TOC) [Forster e Jungnickel, 2003; Ferrari *et al.*, 2002; Fermo *et al.*, 2000; Collina *et al.*, 2000; Lasagni e Collina, 2000; Dugenest *et al.*, 1999; Shimaoka *et al.*, 1996].

Em relação às técnicas de análise que podem ser usadas para determinar os diferentes elementos metálicos e aniões, destacam-se:

- o ICP (*Indutively Coupled Plasma*) com espectrómetro de massa (ICP-MS) ou com espectrómetro de emissão atômica (ICP-AES) [Geysen *et al.*, 2004b; Le Forestier e Libourel, 1998; Alba *et al.*, 1997; Jakob *et al.*, 1996; Bosshard *et al.*, 1996; Mizutani *et al.*, 1996];
- a espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) ou com câmara de grafite (GFAAS) [Chang *et al.*, 2002; Mangialardi *et al.*, 1999; IAWG, 1997];
- a absorção atômica com vapor frio (para determinar o Hg) [Alba *et al.*, 1997; Derie, 1996];
- a cromatografia iónica (para determinar o SO_4^{2-} e Cl) [Alba *et al.*, 1997; Kida *et al.*, 1996];
- a titulação com $AgNO_3$ (para determinar o Cl) [Van der Bruggen *et al.*, 1998; Van Herck *et al.*, 2000; Iretskaya *et al.*, 1999].

No Apêndice B são referidas as principais técnicas de análise utilizadas no presente estudo, bem como os parâmetros determinados em cada caso. Foi dado particular ênfase à absorção atômica com chama (FAAS) e com câmara de grafite (GFAAS), pelo facto de terem sido as técnicas mais usadas neste trabalho. Também a cromatografia iónica foi bastante usada para determinar os cloretos e os sulfatos. Contudo, para elevados teores em cloretos, a titulação com $AgNO_3$ revelou-se adequada.

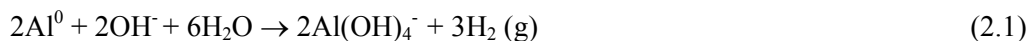
Apesar da composição mineralógica dos resíduos sólidos de incineração ser complexa, alguns estudos apresentam uma análise bastante completa, permitindo identificar as principais fases [Bodéan e Deniard, 2003; Piantone *et al.*, 2003; Iretskaya *et al.*, 1999; Mangialardi *et al.*, 1999; Kersten *et al.*, 1998; Le Forestier e Libourel, 1998; Alba *et al.*, 1997; Kida *et al.*, 1996; Eighmy *et al.*, 1995; Auer *et al.*, 1995; Kirby e Rimstidt, 1993].

A morfologia das partículas também tem merecido a atenção de alguns investigadores, nomeadamente de Thipse *et al.* (2002), Iretskaya *et al.* (1999), Le Forestier e Libourel (1998) e Eighmy *et al.* (1995). Estes últimos observaram através de imagens de SEM/XRM^(d) uma rede policristalina complexa, constituída por elementos voláteis - Cl, K, Zn, Na, S e Pb, sobre esferas de aluminosilicatos. Farmer e Linton (1984) mostraram como várias técnicas podem ser usadas complementarmente para caracterizar a superfície de partículas ambientalmente problemáticas (com elevado teor em metais). Uma característica importante das cinzas volantes é a possibilidade de libertação de gás, nomeadamente de H_2 , o qual resulta principalmente da oxidação de metais como o Al, Fe e Cu na presença de água. Devido à sua elevada solubilidade para pH > 9,5 e ao baixo potencial

^(c) ANC- Acid neutralization capacity (capacidade de neutralização de ácidos)

^(d) SEM/XRM – scanning electron microscopy/ X-ray microanalysis

redox do Al ($2\text{Al(s)} + 8\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Al(OH)}_4^- + 6\text{e}^-$; $E^\circ = -2,31$ V), este metal é considerado como o principal responsável pela produção de gás através da seguinte reacção [Sabbas *et al.*, 2003; IAWG, 1997].



Esta reacção pode ocorrer espontaneamente em meio alcalino, uma vez que a energia livre é -857 kJ/mol [Abbas *et al.*, 2001], e o H_2 assim libertado pode dar origem a misturas explosivas.

De acordo com a literatura é possível destacar as seguintes conclusões acerca da caracterização das cinzas volantes e/ou RCP de incineração de RSU:

- a concentração de poluentes e a lixiviação significativa determinam que estes resíduos sejam considerados perigosos (tóxicos) requerendo tratamento antes de serem depositados em aterro [Sabbas *et al.*, 2003; Le Forestier e Libourel, 1998, IAWG, 1997];
- a distribuição de metais pesados nas partículas é função do seu tamanho [Song *et al.*, 2004; Thipse *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2000; Le Forestier *et al.*, 1998; Alba *et al.*, 1997; Greenberg *et al.*, 1978];
- para além do tamanho das partículas, a concentração dos poluentes depende da natureza dos RSU, bem como do processo de depuração de gases [Le Forestier e Libourel, 1998];
- a especiação química do resíduo pode ser determinada com o auxílio de diversas técnicas analíticas complementares e confirmada através de testes de lixiviação [Bodénan e Deniard, 2003; Le Forestier e Libourel, 1998; Eighmy *et al.*, 1995];
- o comportamento de lixiviação destes resíduos é bastante sistemático sendo possível identificar as fases que controlam a solubilidade dos diferentes elementos [van der Sloot *et al.*, 1999];
- quantidades apreciáveis de *Pb* e *Cd* podem ser extraídas com ácidos, sendo pelo contrário, o *Cr* libertado lentamente no tempo [Kirby e Rimstidt, 1993]. A medição das quantidades destes elementos é muito influenciada pela heterogeneidade da amostra, sendo por isso possível obter resultados significativamente distintos entre repetições [Kirby e Rimstidt, 1994].

Apesar do número significativo de trabalhos sobre caracterização encontrados na literatura, muitos resultados revelam-se de pouca utilidade prática, uma vez que não são referidos com clareza os aspectos processuais de maior relevância, como sejam, o tipo de incineradora e a(s) unidade(s) de depuração de gases que contribuem para o resíduo em análise. Assim, quando se recorre à literatura é fundamental saber exactamente o tipo de resíduo a que se refere o estudo, tornando-se insuficiente a designação apenas de “cinzas volantes de incineração de RSU”. Os detalhes processuais acerca da origem do resíduo considerado neste estudo, foram identificados no Capítulo anterior.

De seguida vai ser abordada a questão da amostragem das cinzas volantes no processo industrial e no laboratório, bem como a sua caracterização física e química, tendo sido já publicados alguns trabalhos no âmbito da caracterização [Quina *et al.* 2001, 2002a, 2002b]. Ao nível dos processos de lixiviação, é analisada com detalhe a influência do pH das soluções e da razão líquido/sólido nas quantidades libertadas dos poluentes.

2.2- Amostragem e armazenamento das cinzas volantes

A necessidade da recolha de amostras pode ter objectivos tão diversos como o controlo de qualidade, a conformidade legal ou a investigação científica. Eventualmente, cada um dos diferentes objectivos terá uma estratégia apropriada de amostragem, no que respeita à sua frequência e à quantidade a utilizar, sendo sempre necessário atender às limitações de natureza prática. A elaboração de um plano de amostragem deverá anteceder a recolha de amostras, sendo mesmo referido na literatura, que a amostragem é um dos aspectos mais críticos em todo o processo de caracterização [USEPA, 1986]. Também outros estudos destacam a importância da amostragem, do armazenamento e da pré-preparação da amostra [Le Forestier e Libourel, 1998; Fallman, 1997; Eighmy *et al.*, 1995], devendo ter-se em conta as variações espaciais e temporais [Kirby e Rimstidt, 1993]. É de facto importante, que se garanta a representatividade das amostras em análise.

2.2.1- Amostragem das cinzas volantes

Os objectivos primários de um plano de amostragem centram-se na recolha de amostras que permitam a medição de propriedades que sejam tão exactas e precisas quanto possível. Assim, os requisitos de uma amostragem adequada são a representatividade (a amostra deve ter as propriedades de todo o resíduo) e a variabilidade (a amostra deve ser recolhida durante um período de tempo que tenha em conta as variações temporais do resíduo). A representatividade da amostra está directamente relacionada com a exactidão e a variabilidade com a precisão, sendo num processo de amostragem, a exactidão obtida através de métodos aleatórios, e a precisão garantida pela análise de um número adequado de amostras.

Neste contexto, foi considerada a problemática da amostragem antes de ser recolhida qualquer amostra, tendo-se elaborado um plano de amostragem pormenorizado, com base na metodologia proposta especificamente para RCP de incineração de RSU no livro de texto IAWG (1997), e tendo em conta o manual *USEPA SW-846 Methods* (1986). De acordo com este plano, a recolha das amostras deve considerar aspectos estatísticos, sendo necessário haver conhecimento prévio do processo industrial, analisar a melhor localização para recolha das amostras e tomar precauções de segurança em relação às pessoas envolvidas no processo de amostragem. Por outro lado, o equipamento envolvido deve ser seleccionado de forma a diminuir a possibilidade de contaminação, devendo proceder-se aos registos adequados durante o processo. O plano inicial indicava que devia ser recolhida uma amostra composta, compreendendo 10 a 24 incrementos de $\approx 0,5$ kg cada, retirados de 10 em 10 min, e que o local do processo que melhor se adequava seria o transportador rolante de resíduo para o silo de armazenagem (ponto ④ da Figura 2.1). Contudo, a abertura dos pórticos de acesso a este sistema de transporte afectava o sistema de vácuo, de uma forma que não era industrialmente aceitável. A recolha das amostras efectuou-se então no ponto ⑤ da Figura 2.1, numa válvula localizada num transportador sem fim, apresentado este local algumas vantagens em relação ao ponto anteriormente previsto (ponto ④). Na verdade, o ponto ⑤ é de fácil acesso físico e permite recolher os RCP depois de terem sido armazenados no silo que, com uma capacidade de 650 m^3 , armazena cerca de 400 toneladas de RCP (quantidade produzida em 5-6 dias normais de laboração). Atendendo a que a corrente ① (cinzas volantes da zona de recuperação de calor) e a corrente ③ (RCP provenientes dos filtros de mangas) são “descontínuas”, o ponto ⑤ permite melhores condições de homogeneização. De qualquer modo, as amostras recolhidas, tal como previa o plano inicial, são amostras compostas^(e), compreendendo 7 incrementos. As fracções são neste caso caracterizadas por serem recolhidas no mesmo local e igualmente espaçadas no tempo. Este facto permite classificar a amostragem como sendo composta sistemática.

Na Tabela 2.1 podem encontrar-se, a título de exemplo, os dados relativos à amostra designada por A1, obtida a 15/03/2000. Durante o tempo que o transportador sem fim alimentava o misturador foram recolhidos sete incrementos de RCP ($\Delta_1 - \Delta_7$) correspondendo à realização de 7 misturas (*batch* 1-7). Cada uma destas misturas foi descarregada num camião de caixa aberta para serem no final conduzidas ao aterro construído para o efeito.

Durante o tempo total de cerca de 28 min, foram alimentados 9690 kg de RCP ao misturador, e tendo em conta os outros aditivos (água, cimento e reagente líquido-RL), foi produzida uma amassadura final de 23524 kg. Em relação à amostra A1, foram recolhidos no total cerca de 10 kg ($\Sigma\Delta_i$, com $i=1, \dots, 7$), tendo-se tentado recolher 7 incrementos com igual massa, pelo que a válvula era aberta durante sensivelmente o mesmo tempo de forma a recolher cerca de 1,5 kg de cada vez. As 7 fracções foram directamente colectadas num saco plástico de resistência e dimensão adequadas para o efeito, o qual foi selado no final do processo e colocado no interior de outro saco para garantir a integridade da amostra até ao laboratório.

^(e) Amostragem composta – combinação de um número determinado de subamostras (incrementos) numa amostra simples. Este tipo de amostragem diminui os custos e a variância entre amostras (há maior representatividade, ou seja, maior exactidão).

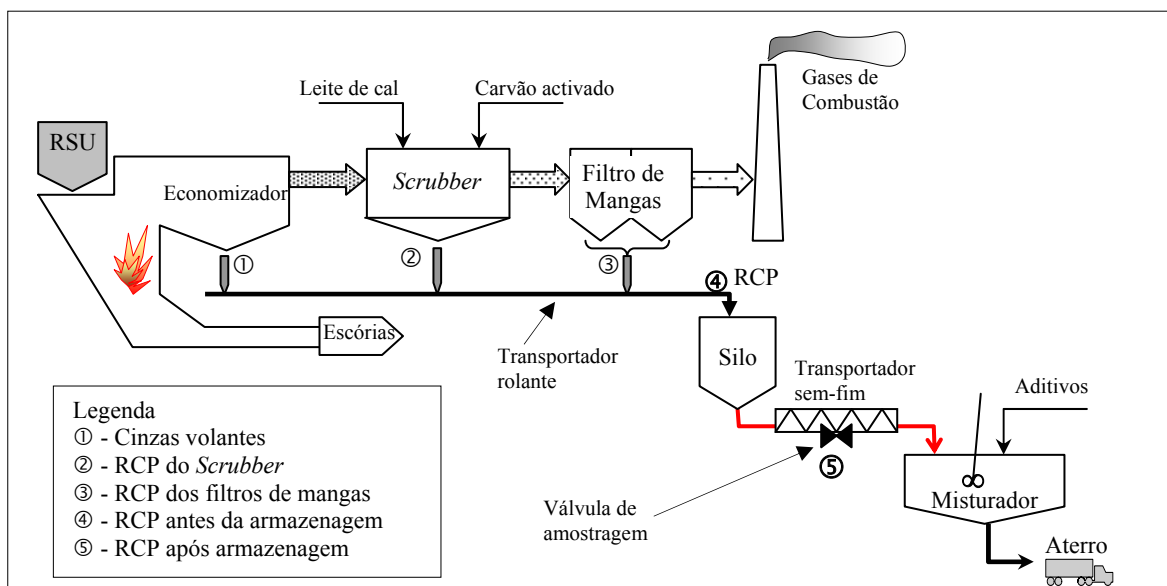


Figura 2.1- Esquema simplificado da unidade industrial de incineração.

Tabela 2.1 – Dados do processo industrial de inertização em 15/03/2000, durante o qual se recolheu a amostra composta A1.

	Registos industriais					Incrementos recolhidos para a amostra composta (A1)
	RCP (kg)	Cimento (kg)	RL (*) (L)	Água (L)	$t_{mistura}$ (min)	
<i>batch 1</i>	1380	825	23,0	1138,5	4,08	Δ_1
<i>batch 2</i>	1390	830	23,0	1138,5	4,02	Δ_2
<i>batch 3</i>	1380	740	22,5	1138,5	4,08	Δ_3
<i>batch 4</i>	1385	825	22,5	1139,5	4,32	Δ_4
<i>batch 5</i>	1385	830	22,5	1139,0	4,18	Δ_5
<i>batch 6</i>	1390	825	23,0	1141,0	4,00	Δ_6
<i>batch 7</i>	1380	825	23,0	1139,0	4,01	Δ_7
Total	9690	5700	159,5	7974,0	28,61	10kg
Formulação teórica	1000	620	18,0	780	4	

(*) RL- Reagente líquido.

As restantes amostras (A2, A3, A4 e A5) foram recolhidas de modo análogo. O facto de terem sido recolhidos 7 incrementos para cada amostra, tem por base as seguintes considerações. Propondo a literatura 10-24 incrementos com cerca de 0,5 kg cada, a retirar de 10 em 10 min, a amostragem devia processar-se no máximo durante 4 h de produção. Tomando como exemplo a amostra A1, esta foi recolhida quando foram retiradas do silo aproximadamente 10 t, dado que na altura se estavam a produzir-se 60 t/dia, que correspondem também à produção de 4 h. Em geral, o número de incrementos a recolher é função da precisão pretendida, e a massa de cada um pode ser correlacionada com o tamanho das partículas colectadas. De referir, que amostras com massas elevadas dificultam a subamostragem no laboratório de forma a garantir a representatividade.

Apesar do plano de amostragem inicial ser mais elaborado, tiveram que ser consideradas algumas contingências ao nível industrial. Por exemplo, não se conhecem os caudais de cada uma das correntes ①, ② e ③ (Figura 2.1) que contribuem para o total de RCP produzidos. Em relação à corrente ①, sabe-se que resulta de batimentos mecânicos contínuos nos tubos da caldeira de vapor e de sopragens descontínuas durante as quais é produzida uma maior massa de cinzas volantes. As sopragens ocorrem 2 vezes por dia em cada uma das linhas de incineração (no total são 3 linhas) e cada sopragem tem a duração de cerca de 1,5 h. Assim, num dia normal de laboração, durante 4,5 h +

4,5 h são produzidas mais cinzas volantes que durante o restante período. Em relação aos filtros de mangas, existe também periodicamente remoção de partículas através de vibração mecânica e recurso a sopragens descontínuas. Estes acontecimentos descontínuos deviam ser tidos em conta durante o processo de amostragem, sendo neste caso, a estratégia de amostragem composta do tipo estratificada a abordagem mais adequada. No entanto, o comportamento dos RCP nos silos de armazenagem não é facilmente previsível, dado que as partículas têm grande tendência a agregar-se, devido à sua natureza higroscópica. De facto, de acordo com informação industrial, o armazenamento de RCP nos silos pode ter diversas configurações, e a título de exemplo indicam-se na Figura 2.2 três configurações possíveis. Deste modo, não é possível prever a localização dos estratos presentes no seu interior, os quais podem existir devido aos eventos transitórios, como sejam as sopragens nos tubos da caldeira e nos filtros de mangas. Ao nível industrial é frequente ocorrer a colmatação dos silos, sendo necessário nesses casos proceder à sopragem com jactos de ar comprimido (as entradas de ar localizam-se na parte inferior dos silos). Por outro lado, não existindo medidores de nível no interior dos silos, a quantidade de resíduo armazenada é controlada por meio de pesagem.

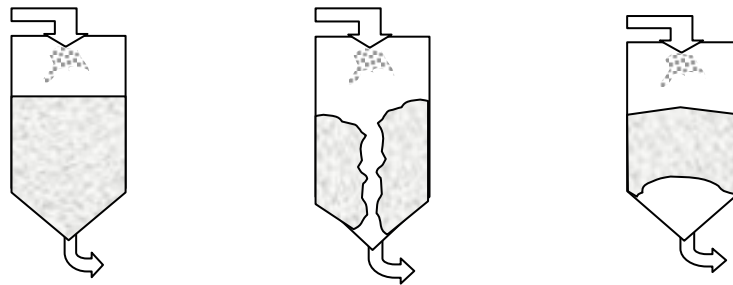


Figura 2.2- Exemplos de escoamento dos RCP no interior dos silos de armazenagem.

Na Tabela 2.2 estão indicadas as datas e as quantidades das diferentes amostras recolhidas no processo industrial, num período de 2,5 anos, que foram usadas ao longo deste trabalho.

Tabela 2.2– Data de amostragem, quantidade e referência das amostras analisadas neste trabalho.

Data	1999	2000		2001	2002	
	17.Novembro	15.Março	10.Julho	14.Dezembro	11.Outubro	2.Maio
Quantidade (kg)	2	10	23	20	10	7
Designação da amostra	A0	A1	A2	A3	A4	A5

A unidade de incineração onde foram recolhidas as amostras, iniciou a laboração somente no 2º semestre de 1999, tendo a amostra A0 sido recolhida em 17/11/1999 com grande dificuldade, devido a limitações ainda existentes na instalação industrial (não existia válvula no transportador sem fim). Não sendo uma amostra composta, A0 foi apenas usada para alguns testes preliminares. As amostras A1 a A5 foram recolhidas na válvula do transportador sem fim, compreendendo no mínimo 7 incrementos. As amostras A2 e A3 são constituídas por 7+7 incrementos dado, que foram recolhidas durante dois ciclos de inertização. A maior quantidade destas duas amostras deveu-se a necessidades laboratoriais. Durante a recolha das amostras, as condições operatórias apresentavam os valores normais de operação, isto é, garantiu-se sempre que não ocorriam fases transitórias como arranques e paragens. No período 1999 a 2002, o programa de compostagem não estava ainda em funcionamento e a reciclagem de papel, vidro e plásticos estavam numa fase inicial, pelo que a composição dos RSU era idêntica à indicada anteriormente no Capítulo 1. Recorde-se que a unidade de incineração tem uma

elevada capacidade de processamento de RSU (cerca de 2000 t/dia), sendo por isso, a capacidade de amortecimento da heterogeneidade dos RSU também elevada.

Neste estudo, foram usados alguns parâmetros estatísticos de entre os quais se destacam os descritos na Tabela 2.3, nomeadamente a média, a variância e o intervalo de confiança que se revelam de grande utilidade quando se trabalha com elevado número de resultados. Em relação ao estudo de resíduos sólidos, são sugeridos na literatura intervalos de confiança de 80%, uma vez que o número de amostras n é geralmente baixo. Para cada contaminante considerado é então possível determinar um intervalo de confiança, IC , para a média real, μ , através da equação (2.6). Os valores de “ t -student”, t_{20} , a usar nas equações (2.6) e (2.7) são os indicados em nota de rodapé^(f), ou seja, tendo subjacente uma probabilidade $p=0,20$ e um intervalo de confiança de duas caudas (*two-tailed confidence interval*). Saliente-se que as equações (2.6) e (2.7) admitem que a amostra segue uma distribuição normal.

Tabela 2.3- Definição de parâmetros estatísticos.

Variável de interesse	x	
Medição individual da variável x	x_i	
Média das medições	$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$	(2.2)
Variância da amostra	$s^2 = \frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n}{n-1}$	(2.3)
Desvio padrão	$s = \sqrt{s^2}$	(2.4)
Desvio padrão da média da amostra, ou erro padrão	$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}$	(2.5)
Intervalo de Confiança para a média real, μ ^(*)	$IC = \pm t_{20} s_x$	(2.6)
Número apropriado de amostras a recolher de um resíduo sólido	$n = \frac{t_{20}^2 s^2}{(RT - \bar{x})^2}$	(2.7)

(*)- A média real é $\mu = \bar{x} \pm IC$

O número de amostras compostas, n , a recolher para atingir um determinado objectivo pode ser estimado com base na equação (2.7), em que t_{20} é o valor t -student, s^2 é a variância da amostra, RT é o valor do limite legal (*Regulatory-Threshold*) e \bar{x} é a média. Deste modo, com base na literatura ou a partir de resultados preliminares para s^2 e \bar{x} , é possível estimar n , o qual deverá ser o menor possível (por razões económicas e pela morosidade analítica), mas garantindo que as conclusões possam ser validadas estatisticamente. Aquela equação não tem em conta restrições económicas e reflecte o aumento do número de amostras que é necessário analisar quando \bar{x} é próximo de RT e quando a dispersão de resultados é elevada (s^2). No presente estudo, o número de amostras analisadas foi o adequado, como se pode exemplificar para o caso particular da determinação da quantidade de Pb (elemento mais problemático) através de testes de lixiviação (segundo a norma DIN 38414-S4). Os valores médios das quantidades de Pb obtidos para as amostras A1 a A5 foram 483, 324, 460, 444 e 462 mg/kg respectivamente, ou seja, $\bar{x} = 435$ mg/kg. Neste caso, o desvio padrão é 63 mg/kg (com

^(f) Valores de t -Student para (n-1) graus de liberdade, uma probabilidade, p , de 0,20 e para *two-tailed confidence interval* [USEPA SW-846 Methods (1986)].

(n-1)	valor t	(n-1)	valor t	(n-1)	valor t	(n-1)	valor t	(n-1)	valor t	(n-1)	valor t
1	3,078	6	1,440	11	1,363	16	1,337	21	1,323	26	1,315
2	1,886	7	1,415	12	1,356	17	1,333	22	1,321	27	1,314
3	1,638	8	1,397	13	1,350	18	1,330	23	1,319	28	1,313
4	1,533	9	1,393	14	1,345	19	1,328	24	1,318	29	1,311
5	1,476	10	1,372	15	1,341	20	1,325	25	1,316	20	1,310
										40	1,303
										60	1,296
										120	1,289
										∞	1,282

$n=5$), RT é 20 mg/kg, o nº de graus de liberdade é 5-1 ($n-1$) e da tabela *t-student*, o t_{20} é 1,533. Resulta portanto, da equação (2.7) que $n=0,05$, ou seja, apenas 1 amostra composta seria suficiente para concluir acerca da toxicidade do resíduo (devido ao *Pb*) com 80% de confiança. Contudo, no manual *USEPA SW-846 Methods* (1986), é referido que no mínimo devem ser analisadas 4 amostras. De referir ainda que para ser possível concluir se um resíduo é ou não perigoso se deve comparar o limite superior do intervalo de confiança (*IC*) e não o valor médio determinado. Se o limite superior for menor que o limite legal, então é considerado que o contaminante não está presente em quantidade suficiente para o resíduo ser classificado como resíduo perigoso. Mesmo quando o limite superior do *IC* é igual ao limite legal, existe apenas uma probabilidade de 10 % do limite ser excedido.

2.2.2- Subamostragem

Atendendo ao facto de se terem recolhido amostras compostas (com alguns kg) e à necessidade de no laboratório trabalhar com pequenas quantidades (algumas gramas) foi necessário proceder à subamostragem. Durante este processo, a segregação da amostra é o maior perigo, a qual é potenciada por distribuições alargadas do tamanho de partículas e pela diferença de densidades [Van der Veen e Nater, 1994]. Também a este nível é necessário garantir que se obtêm subamostras representativas das amostras compostas inicialmente recolhidas. As amostras analisadas (A1 a A5) tinham massas da ordem dos 10 - 20 kg, pelo que a sua subdivisão em laboratório foi efectuada a dois níveis, tendo por base a norma BS 3406-1 (1986):

- subamostragem até obter amostras com cerca de 1-1,5 kg, através do método da divisão de um cone de sólidos em 4 partes (*coning and quartering*);
 - subamostragem até obter amostras com 120-180 g, ou 15-25 g através de um amostrador rotativo;
- A descrição destas metodologias é apresentada no Apêndice A.

2.2.3- Armazenamento e pré-tratamento

O pré-tratamento das amostras, tal como a secagem e moagem, podem ser aspectos muito importantes para garantir a homogeneidade em determinadas circunstâncias [Honders *et al.*, 2003]. Contudo, atendendo às características do resíduo em análise (baixa humidade e partículas com reduzidas dimensões), este tipo de operações só foram efectuadas quando estritamente necessário. Ainda assim, pontualmente foi necessário proceder a secagem (nas análises termogravimétricas) e a moagem (nas análises através de XRD e na determinação da quantidade potencialmente lixiviável).

De acordo com o manual *USEPA SW-846* (1996), amostras sólidas ou líquidas nas quais se pretende analisar compostos inorgânicos, podem ser armazenadas até 6 meses. Nas amostras líquidas deve garantir-se um $pH \leq 2$, o qual pode ser corrigido se necessário com HNO_3 . Na preservação da maioria das soluções resultantes dos ensaios de lixiviação (eluatos) houve necessidade de proceder a esta correcção. Os elementos que requerem mais cuidado são o *Cr(VI)* e o *Hg*, sendo neste caso o tempo de preservação menor. A temperatura ideal para a preservação de amostras é em geral cerca de 4°C, mas atendendo a que os elementos que se pretendiam analisar eram de natureza inorgânica, as amostras foram preservadas à temperatura ambiente, uma vez que esta temperatura garantia a sua estabilidade. As amostras foram sempre armazenadas de forma estanque, para evitar a absorção de água e CO_2 , bem como outros eventuais contaminantes.

Deve referir-se que na literatura consultada, poucos são os casos em que é indicada informação acerca do processo de amostragem [Ferrari *et al.*, 2002; Le Forestier e Libourel, 1998; Fallman, 1997; Alba *et al.*, 1997; Eighmy *et al.*, 1995]. Em muitos casos é apenas referida a data e a quantidade de amostra que foi recolhida, não tendo sido encontrado estudos que refiram a questão da amostragem de forma sistemática, à excepção do livro de texto *IAWG* (1997) e do manual da *USEPA SW-846* (1986).

2.3- Caracterização física

Quando se consideram resíduos sólidos dá-se normalmente um menor destaque à caracterização física quando comparada com a caracterização química. Contudo, a caracterização física deve ser entendida numa perspectiva complementar, permitindo uma melhor compreensão dos aspectos químicos, e uma selecção mais adequada da estratégia de transporte, deposição em aterro, tratamento e/ou valorização dos resíduos. A importância de se conhecerem as características físicas das partículas revela-se no facto de que determinam parâmetros como a área superficial (onde têm lugar as reacções químicas), sendo responsáveis pelos fenómenos de difusão e resistência à transferência de massa. Ao nível da legislação praticamente não se estabelecem limites quanto aos parâmetros físicos dos resíduos. Por exemplo, no Decreto-Lei nº 152/2002, o qual regula a admissão de resíduos em aterros para inertes e para resíduos não perigosos e resíduos perigosos, apenas se exige uma humidade inferior a 65%. As propriedades físicas determinadas neste trabalho e discutidas a seguir incluem a morfologia, humidade, perda ao fogo, massa específica, área específica, distribuição granulométrica e porosidade.

2.3.1- Morfologia

Uma análise visual dos resíduos de incineração pode por si só dar uma indicação acerca da eficiência da combustão, bem como do eventual processamento requerido para dar um destino final ao material. Em relação ao resíduo de controlo de poluição (RCP), pode constatar-se visualmente que as partículas que o constituem são na sua maioria de reduzida dimensão muito embora existam algumas com tamanhos na escala dos milímetros. A cor global é o cinzento claro, e resulta da combinação das cinzas volantes e do carvão activado (de cor cinza escuro) com $Ca(OH)_2$ (de cor branca). De facto, é possível observar a olho nu partículas com morfologia diversa, desde a cor negra a partículas cristalinas. A textura das partículas compreende um pó finamente dividido bem como pequenos aglomerados. Para maior detalhe foi utilizado o Microscópio Electrónico de Varrimento (*Scanning Electron Microscope*- SEM), Jeol JSM-5310, sendo as amostras analisadas sobre fita condutora de carbono. Foram observadas subamostras da amostra A1 tal qual (Figura 2.3) e depois de submetidas a um processo de lixiviação com água (Figura 2.4). Numa primeira análise pode dizer-se que as partículas de RCP compreendem uma gama alargada de tamanhos, podendo identificar-se nitidamente nas imagens de menor ampliação (Figura 2.3(a)-(b)) tanto partículas esféricas como formas muito irregulares, com dimensões inferiores a 100 μm . As restantes imagens da Figura 2.3(c)-(h) correspondem a maiores ampliações, podendo observar-se que a textura das partículas em geral não é lisa. Nestas figuras foram assinaladas com (X) e (Y) dois tipos de partículas. As partículas do tipo (X) têm forma esférica, formam-se na câmara de combustão, e são compostas por matrizes de aluminosilicatos (partículas vítreas), muito embora à medida que são arrastadas pelos gases se vão depositando na sua superfície fases cristalinas. As partículas do tipo (Y) aparentam uma natureza altamente policristalina e resultam dos processos de condensação à medida que os gases que as transportam vão arrefecendo.

As Figuras 2.3(f) e (h) são ampliações para o dobro dos quadrados assinalados nas Figuras 2.3(e)-(g), para partículas (X) e (Y), respectivamente. Na Figura 2.3(g)-(h) é bem evidente que fazem parte deste resíduo partículas altamente reticuladas às quais corresponderá uma elevada superfície específica. Na Figura 2.4(a)-(d) mostram-se 4 imagens do mesmo resíduo mas depois de ter sido submetido a um teste de lixiviação de acordo com a norma DIN 38414, o qual se processa com água (L/S=10 durante 24 h). Pode novamente identificar-se os dois tipos de partículas (X) e (Y), mas neste caso a diferença de textura é mais evidente. Nas Figuras 2.4(b)-(c) a superfície das esferas pode surgir nalguns casos completamente lisa, o que permite concluir que os sais que anteriormente existiam foram removidos durante os processos de lixiviação.

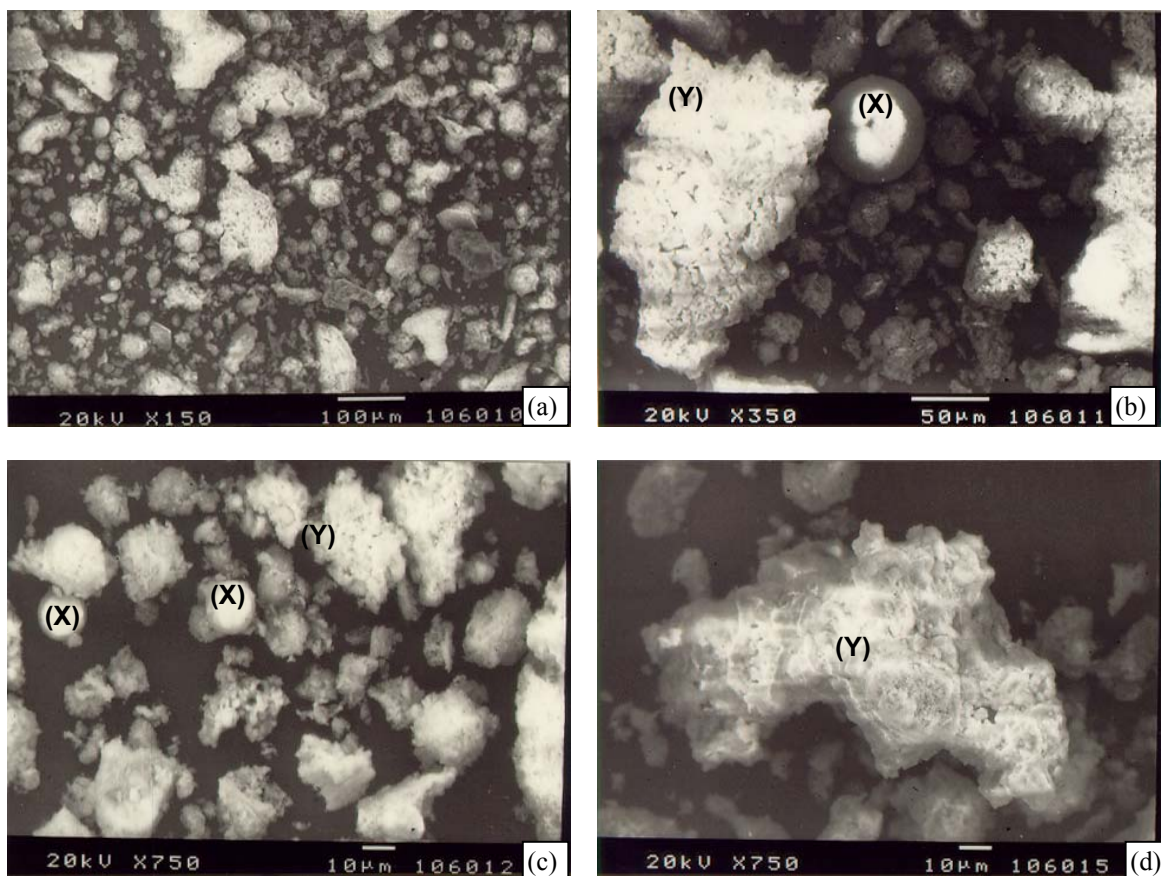


Figura 2.4- Imagens de SEM da amostra A1 após lixiviação durante 24 h, para várias ampliações: (a)- 150×; (b)- 350×; (c)- 750×; (d)- 750×; (X)- partículas vítreas; (Y)- partículas policristalinas.

A morfologia das partículas tem também merecido a atenção de alguns investigadores [Thipse *et al.*, 2002; Iretskaya *et al.*, 1999; Le Forestier e Libourel, 1998; Eighmy *et al.*, 1995]. Thipse *et al.* (2002) mostram a morfologia de partículas capturadas em filtros de mangas, sendo estes resíduos produzidos à escala piloto. Neste estudo as partículas foram separadas por tamanhos antes de serem observadas ao microscópio e analisadas por EDS^(e), tendo sido possível concluir que a composição é diferenciada consoante os tamanhos. As partículas mais pequenas são as mais ricas em *Si* e *Al*, as intermédias ($150 < dp < 300 \mu m$) são em menor número e ricas em *Hg* e *Pb*, e as maiores contêm maior quantidade de *Fe*, *Cr* e *Ni*. Iretskaya *et al.* (1999) observaram que ao lixivarem as partículas (removendo os sais) a microporosidade aumentava, verificando também que pequenas partículas podiam continuar adsorvidas na superfície das maiores. Le Forestier e Libourel (1998) observaram partículas de diferentes proveniências (*scrubbers*, precipitadores electrostáticos e filtros de mangas) tendo encontrado diversas formas para as partículas, tais como flocos, prismas, em forma de agulha, assim como esferas e aglomerados sinterizados. Referem ainda que as partículas esféricas se encontram parcial ou completamente vitrificadas, com ou sem bolhas, indicando que a fusão ocorre na câmara de combustão seguida de desgaseificação. Observaram ainda cristais nas superfícies das partículas, nomeadamente cloretos alcalinos (*NaCl* e *KCl*) e sulfato de cálcio. Conclusões idênticas são também indicadas por Cains *et al.* (1997). Eighmy *et al.* (1995) ao analisarem partículas de precipitadores electrostáticos (ESP) identificaram também partículas policristalinas. Após os processos de lixiviação, tornou-se evidente, naquele estudo, a existência de partículas esféricas, as quais são constituídas por aluminosilicatos sobre os quais estão depositados elementos voláteis tais como *Cl*, *K*, *Zn*, *Na*, *S* e *Pb*. De referir que no livro de texto editado pelo IAWG (1997) as partículas dos *scrubber* e dos filtros de mangas são classificadas em 5 tipos: esferas fundidas (de várias tonalidades e com

^(e) EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*

inclusão de outras partículas ou espaços resultantes de desgaseificação), cristalinas (com formas irregulares similares a partículas de quartzo), policristalinas (aglomerados densos de formas irregulares), opacas (muito irregulares) e tipo carvão (negras e fibrosas).

2.3.2- Humidade

A determinação da humidade permite quantificar a quantidade de água livre presente num material, e pode ser obtida experimentalmente de acordo com a norma ASTM D2216. A humidade característica de um sólido consiste na diferença de massa antes e depois de permanecer a 105°C até a sua massa ser constante. Se se tratar de resíduos com grande quantidade de matéria orgânica, a determinação da humidade deve envolver temperaturas de apenas 70°C, para evitar a oxidação/decomposição dos compostos de carbono. O principal objectivo da determinação da humidade está relacionado com a necessidade de expressar os resultados em base seca (essencial para efeitos comparativos). Por outro lado, o teor de humidade condiciona o tipo de transporte, o armazenamento e o pré-tratamento do resíduo, a forma como se conduzem alguns testes experimentais, e os eventuais tratamentos a efectuar. Este parâmetro foi determinado de acordo com a definição usual em engenharia ambiental, através da seguinte equação

$$H(\%) = \frac{M_i - M_s}{M_i} \times 100 \quad (2.8)$$

sendo M_i a massa inicial de amostra e M_s a massa da amostra seca a 105°C até o peso ser constante. A humidade assim determinada corresponde à percentagem de água presente na massa inicial da amostra. Contudo, a humidade também é por vezes calculada dividindo a quantidade de água pela massa seca da amostra. A secagem processou-se no mínimo durante 24 h, em estufa de câmara com controlo de temperatura. A toma inicial consistiu sempre em 2,00 g (M_i), e as amostras depois de secas foram sempre arrefecidas num exsiccador antes de serem pesadas numa balança analítica com uma precisão às milésimas. Na Tabela 2.4 indica-se a humidade determinada para as amostras analisadas, bem como alguns parâmetros estatísticos associados à análise dos resultados.

Tabela 2.4- Humidade (%) e alguns parâmetros estatísticos, para 6 amostras distintas.

Amostra	Média	IC (95%)	Desvio Padrão (s)	Subamostras, n	t (dias)
A0	1,03	±0,22	0,089	3	30
A1	1,05	±0,26	0,165	4	25
A2	0,85	±0,21	0,083	3	15
A3	0,82	±0,39	0,248	4	45
A4	0,85	±0,08	0,071	6	5
A5	0,73	±0,11	0,089	5	6
Amostras A0-A5	0,89	± 0,13 ^(*)	0,125 ^(*)		

^(*) Estes valores foram obtidos tratando estatisticamente o valores médios da humidade para as amostras A0 a A5.

O valor médio da humidade das 6 amostras é 0,89% com um intervalo de confiança (IC) de ±0,13, para um o nível de confiança de 95%. Se o nível de confiança for apenas de 80%, o valor do IC é ±0,08 [eq.(2.6)]. No Apêndice C foi exemplificado o cálculo da incerteza^(h) associada à determinação da humidade, tendo-se obtido um valor da ordem de ±0,014% (para um factor de cobertura k=2).

Sendo o resíduo analisado um material higroscópico, principalmente devido aos sais de cálcio e cloro que se formam no *scrubber*, um parâmetro importante a considerar é o tempo que medeia a recolha das amostras e a determinação da humidade (tempo indicado na última coluna da Tabela 2.4). Em alguns casos, a determinação da humidade não foi imediata à recepção das amostras, mas como

^(h) A incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição e caracteriza a dispersão de valores que pode ser razoavelmente atribuída à grandeza medida, correspondendo a uma probabilidade de erro.

estas permaneceram estanques, o valor da humidade não foi alterado. Na Figura 2.5 indica-se de forma gráfica a dispersão dos resultados da humidade para as diferentes amostras. A linha horizontal no interior das caixas corresponde ao valor da mediana⁽ⁱ⁾ e os extremos inferior e superior das caixas correspondem aos percentis 25 e 75, respectivamente. Informação adicional acerca da representação de diagramas de caixa e bigodes é indicada no Apêndice D.

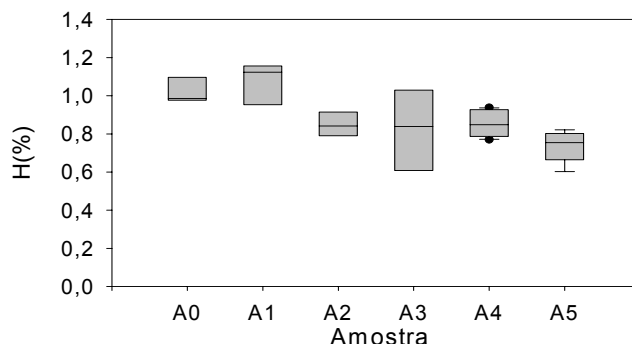


Figura 2.5- Humidade das amostras de RCP, A1 a A5.

A humidade do resíduo está correlacionada com o tipo de equipamento envolvido na depuração de gases, o qual envolve neste caso *scrubbers* e filtros de mangas. Recorde-se que o *scrubber* tem um modo de funcionamento semi-húmido, e como tal nesta unidade é introduzida humidade através da adição de leite de cal. Contudo, a água pode ser parcialmente evaporada dado que tanto as partículas como os gases ainda estão quentes. A baixa humidade dos RCP (0,89%), facilita a conservação das amostras no laboratório. Na literatura são indicados valores idênticos aos determinados, sendo a baixa humidade uma característica usual destes resíduos de incineração [Bodéman e Deniard 2003; Kamon *et al.*, 2000]. No entanto, os RCP podem evidenciar uma elevada capacidade de absorção de água, devido a serem compostos por pequenas partículas, muitas delas significativamente reticuladas e nas quais se depositam sais higroscópicos. Esta característica não permite realizar testes de lixiviação com baixas razões líquido/sólido (L/S), tendo sido L/S=2 o menor valor laboratorialmente testado em testes descontínuos e agitados. Alguns resultados experimentais da literatura sugerem que só para valores superiores a 30% de humidade é que as partículas começam a adquirir alguma fluidez [IAWG, 1997]. Como no Decreto-Lei nº 152/2002 é estabelecido que para a deposição de resíduos em qualquer tipo de aterro a humidade seja inferior a 65%, este requisito é cumprido para o caso em análise.

2.3.3- Perda ao fogo

A perda ao fogo é frequentemente designada por LOI (*Loss on Ignition*), sendo esta abreviatura adoptada também neste trabalho. Este parâmetro é em geral definido como sendo a percentagem mássica perdida a uma determinada temperatura e durante um determinado tempo, em relação à massa seca inicial. Neste estudo, foi usado um tempo de 1 h e testadas as temperaturas de 550°C e 750°C. O valor deste parâmetro é também muito dependente do tipo de sistema de incineração, das condições operatórias, e do tipo de unidades que constituem o sistema de tratamento dos gases, pelo que tem de se ser cuidadoso quando se comparam resultados com os da literatura. Para as escórias, o LOI pode ser entendido como uma medida da eficiência de queima uma vez que tem uma relação directa com a quantidade de carbono orgânico. Contudo, o seu significado não é assim tão claro quando se trata de resíduos de controlo de poluição (RCP) atmosférica. Comparando o LOI com o TOC (*total organic carbon*) no caso de RCP, pode concluir-se que o primeiro é maior, sendo de facto a maior perda de massa atribuída à água de hidratação contida por exemplo nos sais de cálcio e cloro, devido ao excesso de cal e outros compostos de condensação e até a algum carbono inorgânico

⁽ⁱ⁾ Mediana– valor da propriedade ao qual corresponde uma frequência cumulativa, em número, de 50%.

(carvão activado) [IAWG, 1997]. Também Payá *et al.* (1998), Alba *et al.* (1997) e Kirby e Rimstidt (1993) reforçam a ideia de não se interpretar este parâmetro como sendo uma medida da quantidade de matéria orgânica presente nos RCP. Neste estudo a perda ao fogo, LOI, foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$LOI(\%) = \frac{M_s - M_T}{M_s} \times 100 \quad (2.9)$$

onde M_s é a massa de amostra inicial depois de seca a 105°C e M_T a massa da amostra depois de permanecer 1 h a uma determinada temperatura (550 ou 750°C), sendo o arrefecimento efectuado num exsiccador. Na Tabela 2.5 e na Figura 2.6 indicam-se os resultados obtidos para a perda ao fogo bem como alguns parâmetros estatísticos.

Tabela 2.5- Perda ao fogo (%) e alguns parâmetros estatísticos, para 6 amostras distintas.

Amostra	T=550°C				T=750°C			
	Média	IC (95%)	s	n	Média	IC (95%)	s	n
A0	2,43	----	----	1	8,30	±0,19	0,15	5
A1	1,16	±0,67	0,54	5	10,41	±0,35	0,28	5
A2	1,17	±0,99	0,79	5	8,29	±0,60	0,48	5
A3	1,49	±0,41	0,33	5	8,66	±0,61	0,38	4
A4	2,03	±0,22	0,09	3	7,58	±0,23	0,22	6
A5	1,93	±0,10	0,04	3	7,01	±0,14	0,11	5
<i>Média</i>	1,70	±0,54 (*)	0,51(*)		8,38	±1,22(*)	1,16(*)	

(*) Estes valores foram obtidos tratando estatisticamente o valores médios da perda ao fogo para as amostras A0 a A5.

Estes resultados mostram que o LOI a 550°C é em média 1,7±0,5 % e para 750°C é de 8,4±1,2%, sendo estes valores idênticos aos indicados na literatura para o mesmo tipo de resíduo [IAWG, 1997]. Hjelm (1996b) apresenta valores na gama de 2,8-4,9% obtidos a 550°C, enquanto que Bodéman e Deniard (2003) referem um LOI de 14,5%, mas determinado a 1000°C.

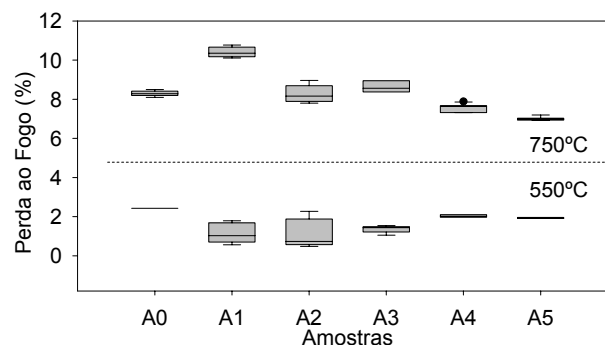


Figura 2.6- Perda ao fogo para diferentes amostras de RCP a 550°C e 750°C.

Na Figura 2.6 indica-se na forma gráfica a dispersão dos resultados obtidos para as diferentes amostras, correspondendo as caixas inferiores às determinações a 550°C e as superiores a 750°C. A variância dentro de cada amostra e entre as amostras não é muito significativa, muito embora tenham sido recolhidas num espaço de tempo considerável (1999-2002).

2.3.4- Distribuição do tamanho das partículas

A determinação da distribuição do tamanho das partículas é importante a vários níveis, nomeadamente porque é na sua superfície que estão depositadas substâncias tóxicas, sendo a sua inalação uma das formas do resíduo afectar os seres humanos. As fossas nasais permitem filtrar quase todas as partículas com dimensões superiores a 10 µm mas não partículas menores do que 0,1 µm, as

quais atingem facilmente os pulmões [Irani e Callis, 1963].

Actualmente existem inúmeras técnicas para caracterização da distribuição do tamanho de partículas, sendo as mais comumente usadas a peneiração, a análise de imagem, a sedimentação, a técnica de variação de resistência electrolítica (*Coulter Counter*) e a dispersão de luz. Apesar da diversidade, pode não ser fácil a selecção do método mais adequado para os resíduos RCP. Por um lado, da observação das partículas através de SEM adivinha-se que a distribuição de tamanhos seja larga, o que é sempre um problema. Por outro lado, a opção por métodos húmidos ou secos não é fácil, uma vez que as partículas têm tendência a dissolver-se parcialmente e quando secas têm propensão a agregar-se. Apesar de ser uma técnica pouco rigorosa, a peneiração tem sido bastante usada para caracterizar este tipo de resíduo [Thipse *et al.*, 2002; van Herck *et al.*, 2000; van der Bruggen *et al.*, 1998; Forestier e Libourel, 1998; Fallman, 1997; Alba *et al.*, 1997; IAWG, 1997, 1994]. No presente estudo foram também efectuados alguns testes, através da utilização de vários peneiros sobrepostos com malhas de 45, 53, 75, 125 e 300 μm , tendo sido usadas amostras de 100 g. As peneirações decorreram a seco e foram auxiliadas por um equipamento com uma vibração de cerca de 80 ciclos/min. Os resultados obtidos para as amostras A1 e A2 encontram-se na Figura 2.7, sendo as referências A1.1 e A1.2 relativas a duas subamostras da amostra A1.

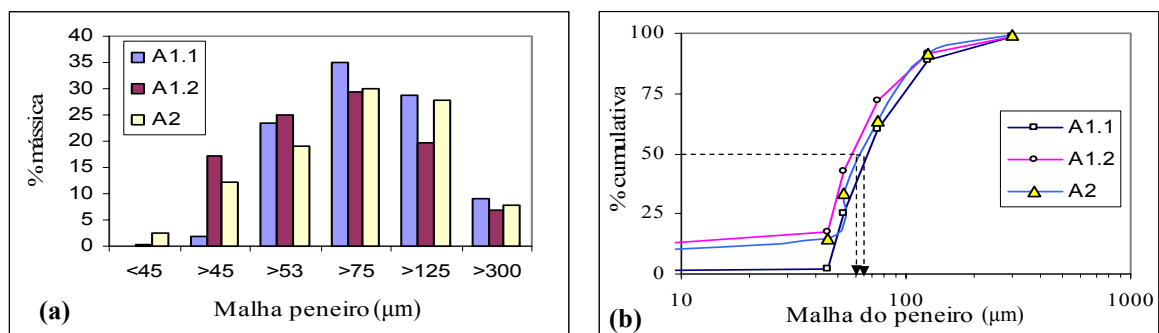


Figura 2.7- Resultados obtidos por peneiração para as amostras A1 e A2. (a)- Fração mássica em cada peneiro; (b)- Resultados cumulativos.

Da análise da Figura 2.7(a) pode concluir-se que o peneiro que retém maior massa é o de 75 μm (partículas com um diâmetro superior a 75 e inferior a 125 μm) e que mais de 90% da massa passa através do peneiro de 300 μm . As diferenças observadas para as subamostras A1.1 e A1.2 resultam de terem sido usados 15 min e 1 h para os tempos de peneiração, respectivamente. O tempo de peneiração é um parâmetro importante nesta técnica, sendo a distribuição de tamanhos também função da massa considerada inicialmente. Durante um teste de peneiração podem identificar-se 2 zonas separadas por uma região intermédia: a região inicial durante a qual passam as partículas bastante mais pequenas do que a malha e uma zona final em que atravessam o peneiro as partículas com dimensão idêntica à malha [Allen, 1997]. Inicialmente, a quantidade que passa é uma função linear do tempo (região inicial), devendo terminar-se a peneiração no início da segunda zona. A quantidade de amostra que deve ser usada depende do tipo de material e da gama de tamanhos e de acordo com Allen (1997), devem ser usadas no mínimo 50 g para peneiros com 8 in de diâmetro. Em relação ao tempo de peneiração, apesar de depender da carga (maior carga requer mais tempo de peneiração) é sugerido um tempo de pelo menos 20 min. Thipse *et al.* (2002) consideram que ao fim de 1 h, a peneiração deste tipo de resíduo deve estar concluída. No nosso caso, verificou-se que quando a peneiração decorreu durante um período superior (1h), a fracção de partículas mais pequenas aumentou consideravelmente, em particular as que ficaram retidas no peneiro 45 μm (ver Figura 2.7(a)). O facto de um maior tempo de peneiração originar maior quantidade de finos, pode significar que o tempo de 15 min não foi suficiente para classificar convenientemente as partículas, ou que as partículas se desintegram devido à vibração do equipamento de peneiração. Ao contrário dos resultados de Thipse *et al.* (2002), com esta

técnica não se identifica uma distribuição bimodal, estando estes resultados em concordância com Le Forestier e Libourel (1998). Da Figura 2.7(b), onde é feita uma representação cumulativa dos resultados, pode concluir-se que um peneiro com malha de 60-70 μm deixaria passar 50% da massa, pelo que as medianas das distribuições (d_{50}) são $\approx 60-70 \mu\text{m}$ para ambas as amostras. Durante a execução da peneiração foram notórias as limitações da técnica, tendo-se verificado que apesar da vibração ser considerável, as malhas dos peneiros ficavam muito obstruídas (colmatadas) com as partículas não permitindo que mais partículas passassem mesmo que tivessem um diâmetro menor. Deste modo, decidiu-se utilizar uma técnica que podia dar uma resposta mais adequada acerca da distribuição do tamanho das partículas. A técnica seleccionada foi a espectrometria de difracção laser (*laser diffraction spectrometry*), uma vez que esta metodologia tem vindo a ser utilizada de modo satisfatório em estudo análogos [Rémond *et al.*, 2002a; Yang e Tsai, 1998; Alba *et al.*, 1997; Fallman, 1997; Stuki e Jakob, 1997]. Alba *et al.* (1997) identificaram distribuições trimodais, tendo por isso procedido à peneiração para separar as 3 fracções. O equipamento usado no presente estudo foi o *Coulter LS 130 Particle Size Analyzer*, e os detalhes subjacentes à técnica podem encontrar-se no Apêndice B. Na Tabela 2.6 indica-se um resumo dos resultados obtidos para as amostras A1 a A5, em relação à média e à mediana, determinadas sem qualquer tratamento (tal qual) e após aplicação de 1 min de ultra-sons na suspensão onde se encontram as partículas dispersas. A aplicação de ultra-sons teve como objectivo promover a separação das partículas em suspensão. Deve referir-se que esta técnica mede o volume das partículas, o qual serve de base à determinação da distribuição dos diâmetros das partículas (d_p). Da Tabela 2.6 verifica-se que o diâmetro médio das partículas tal qual, calculado com base no volume das partículas, varia entre 159 e 244 μm , mas se for aplicado 1min de ultra-sons a gama passa a ser de 44 a 189 μm . Na Figura 2.8 está em evidência a diferença que se observa em relação ao diâmetro médio para partículas sem qualquer tratamento (tal qual) e quando a suspensão é tratada com 1 min de ultra-sons. Esta elevada redução de tamanhos pode dever-se à desagregação efectiva das partículas e/ou à sua desintegração. A quebra de partículas será um fenómeno possível principalmente para as partículas do tipo policristalinas, dado que são altamente reticuladas, tendo por isso, uma resistência eventualmente baixa.

Tabela 2.6– Diâmetro médio das partículas e mediana para as amostras A1 a A5.

	Amostras				
	A1	A2	A3	A4	A5
Média (μm)					
Tal qual	179	226	186	159	244
1 min ultra-sons	44	124	125	115	189
Mediana (μm)					
Tal qual	103	160	123	88	183
1min ultra-sons	24	86	77	47	110
Diâmetro médio tal qual = $199 \pm 44 \mu\text{m}$					
Diâmetro médio (1min ultra-sons) = $119 \pm 64 \mu\text{m}$					
Mediana média tal qual = $131 \pm 49 \mu\text{m}$					
Mediana média (1min ultra-sons) = $69 \pm 42 \mu\text{m}$					

Nota: os intervalos de confiança foram calculados com 95% de confiança.

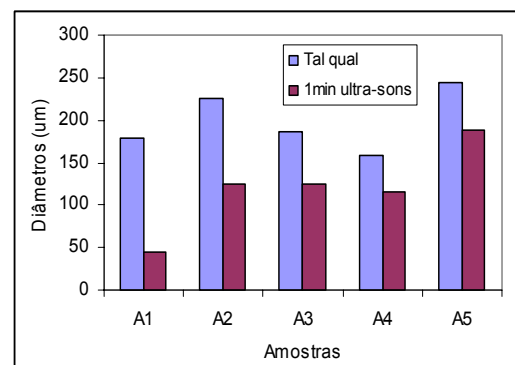


Figura 2.8- Diâmetro médio das partículas do resíduo tal qual e após 1 min de ultra-sons.

As Figuras 2.9 a 2.13 ilustram os resultados obtidos para as distribuições do tamanho das partículas para as amostras A1 a A5. As curvas que compõem cada figura são os resultados de análises sem recurso a ultra-sons (s/ us), e após alguns minutos de tratamento com ultra-sons. Nas figuras (a) mostram-se os resultados diferenciais, onde os pequenos rectângulos sobre as curvas indicam o valor do diâmetro médio, e nas figuras (b) representam-se as curvas cumulativas. Cada curva é a média de três análises. As curvas diferenciais apresentam em geral dois máximos, o que pode indiciar que a

distribuição de tamanhos possa ser bimodal. Também na literatura há algumas referências a esta possibilidade [Yuan *et al.* 2005; Thipse *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2000; Alba *et al.*, 1997]. Em qualquer das Figuras 2.9 a 2.13 é evidente o efeito do recurso a ultra-sons, observando-se sempre um deslocamento da distribuição de tamanhos no sentido dos menores diâmetros. Em qualquer dos casos as distribuições de tamanhos são largas, existindo partículas desde 0,1 até cerca de 900 μm .

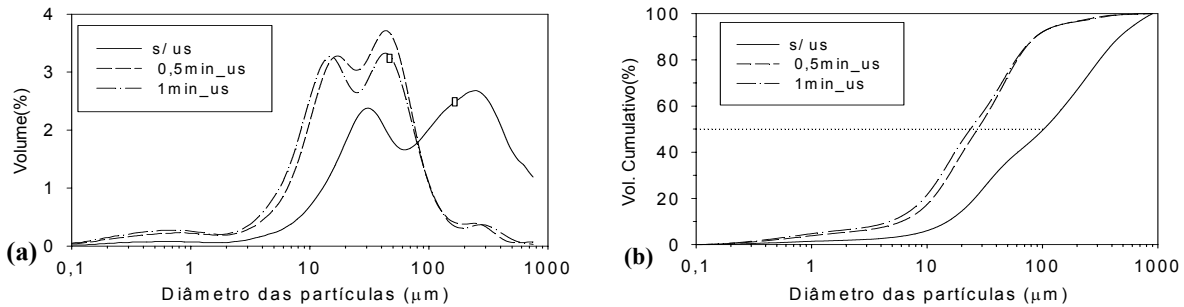


Figura 2.9- Distribuição do tamanho de partículas para a amostra A1, sem ultra-sons, após 0,5 min e 1 min de ultra-sons. (a)- resultados diferenciais; (b)- resultados cumulativos.

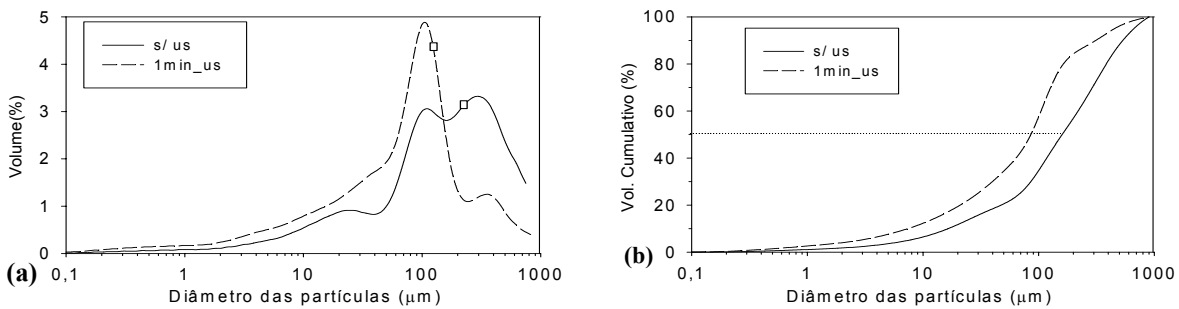


Figura 2.10- Distribuição do tamanho de partículas para a amostra A2, sem ultra-sons e com 1 min de ultra-sons. (a)- resultados diferenciais; (b)- resultados cumulativos.

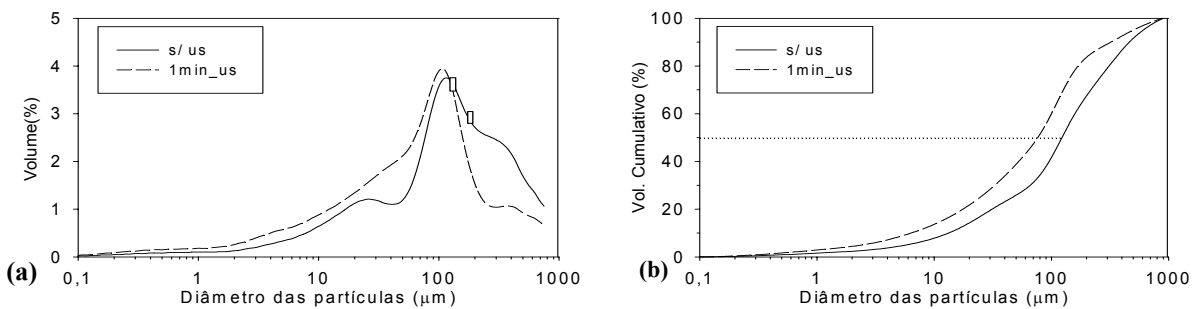


Figura 2.11- Distribuição do tamanho de partículas para a amostra A3, sem ultra-sons e após 1 min de ultra-sons. (a)- resultados diferenciais; (b)- resultados cumulativos.

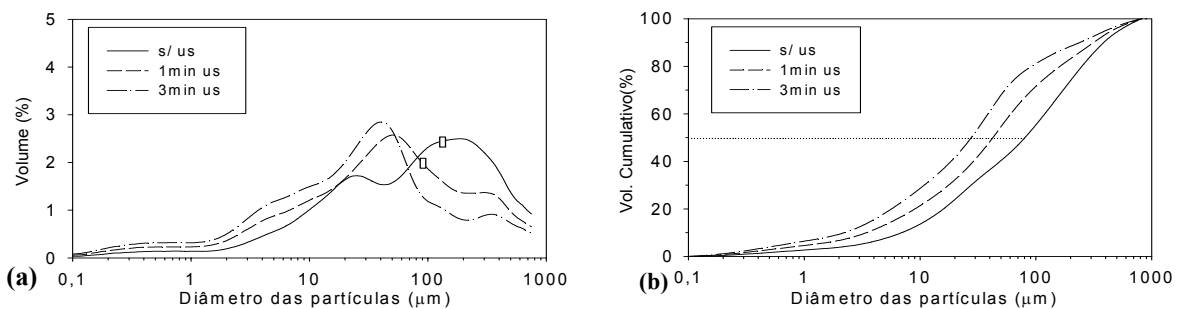


Figura 2.12- Distribuição do tamanho de partículas para a amostra A4, sem ultra-sons e com 1 min e 3 min ultra-sons. (a)- resultados diferenciais; (b)- resultados cumulativos.

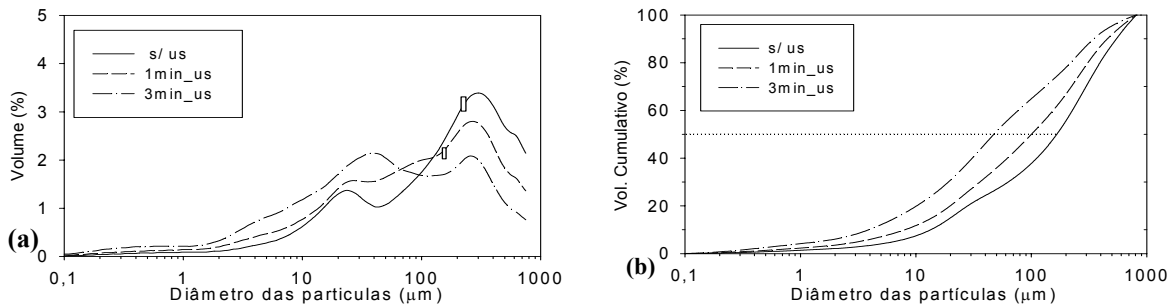


Figura 2.13- Distribuição do tamanho de partículas para a amostra A5, sem ultra-sons, após 1 min e 3 min ultra-sons. (a)- resultados diferenciais; (b)- resultados cumulativos.

Na Figura 2.14 comparam-se as curvas cumulativas obtidas para as amostras que evidenciaram o menor e o maior d_{50} . Para as análises tal qual, as amostras representadas são a A4 e A5 (linhas a cheio); para as análises após tratamento com 1min de ultra-sons, as amostras consideradas foram as amostras A1 e A5 (linhas a tracejado). O diâmetro d_{50} ⁽ⁱ⁾ quando as partículas são analisadas tal qual, varia entre 88-183 μm , e com ultra-sons a gama do d_{50} diminui para 24-110 μm .

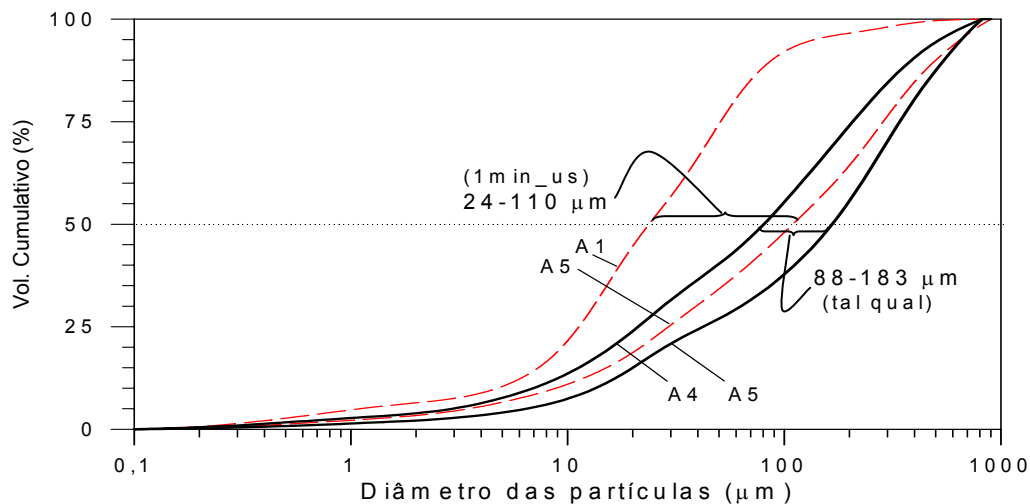


Figura 2.14- Comparação das curvas cumulativas das distribuições do tamanho de partículas, das amostras A4 e A5 (análise tal qual) e amostras A1 e A5 (com ultra-sons).

Foi também realizado um estudo para avaliar se as partículas se dissolvem ao longo do tempo, quando são colocadas em suspensão para serem analisadas através de espectrometria de difracção laser, por via húmida. Foram preparadas 2 suspensões: com água (com moléculas muito polares) e com álcool etílico (com moléculas menos polares). Os testes foram realizados com a amostra A2, num total de 11 determinações para cada um dos líquidos, encontrando-se os resultados obtidos na Figura 2.15 (a)-(d). Para cada suspensão, a execução experimental consistiu em proceder de imediato a 5 determinações sequenciais (referenciadas por 0 min nas Figuras 2.15(a) e (b)); 3 determinações passados 5 min; e 3 determinações depois de 10 min. Deste estudo pode concluir-se que quando as análises são efectuadas através duma suspensão das partículas em água ou em álcool etílico (via húmida), as curvas das distribuições granulométricas deslocam-se invariavelmente para a esquerda, à medida que o tempo de análise aumenta. Este facto, traduz a dissolução das partículas durante os 10min de análise. A desintegração das partículas também pode ter alguma contribuição para este efeito uma vez que a suspensão de partículas circula num circuito fechado. Estes resultados permitem ainda

⁽ⁱ⁾ d_{50} – diâmetro correspondente à mediana do volume, ou seja, 50% das partículas têm volume superior às partículas com diâmetro igual d_{50} (percentil 50).

referir que a determinação da distribuição granulométrica do resíduo por via húmida deve ser efectuada no mais curto espaço de tempo para evitar a dissolução. O recurso a líquidos menos polares não elimina este problema. Uma alternativa seria efectuar a caracterização por via seca, também possível no equipamento usado, existindo neste caso o problema das partículas se agregarem, facto que é também referido na literatura [Nzihou e Sharrock, 2002].

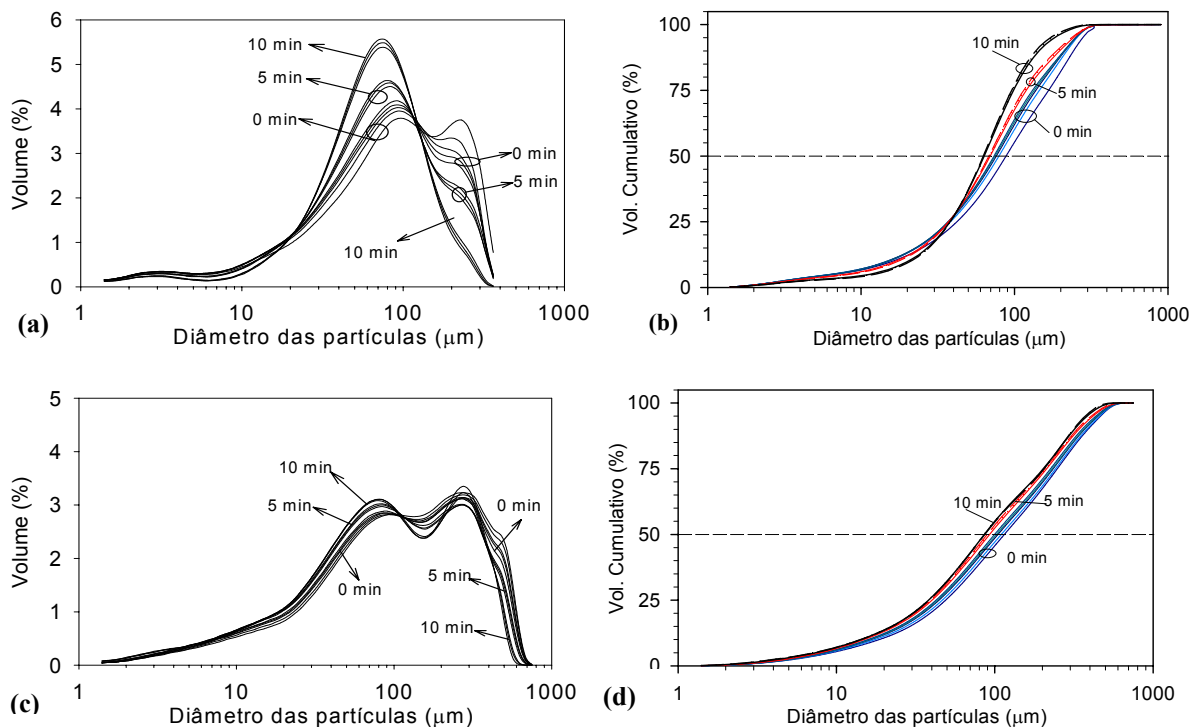


Figura 2.15- Comportamento das partículas ao longo do tempo: aos 0min, 5 min e 10min, numa suspensão com (a)- água; (b)- curvas cumulativas em água; (c)- álcool; (d)- curvas cumulativas em álcool.

Os resultados apresentados anteriormente para as distribuições granulométricas (Figuras 2.9-2.14), foram obtidos com água, tendo as análises sido efectuadas logo que a suspensão foi preparada, para minimizar a dissolução.

2.3.5- Massa específica real

A massa específica de uma substância (também designada por massa volúmica) corresponde à massa por unidade de volume. Neste sentido, podem definir-se a massa específica do leite, ρ_b , (massa/volume total amostra); a massa específica aparente, ρ_a (massa/volume das partículas); e a massa específica real, ρ_s (massa/volume da parte sólida das partículas). No presente estudo, a determinação da massa específica real foi efectuada através da picnometria de Hélio, no equipamento *AccuPyc 1330 –Micromeritics* (Apêndice B) e os resultados são apresentados na Tabela 2.7, onde se inclui a massa de sólido, M_s , bem como o volume de sólido determinado pelo equipamento, V_s . Em cada caso, o valor de ρ_s indicado na tabela representa o valor médio de três determinações do volume da amostra, V_s . Os resultados obtidos para as diferentes amostras são concordantes, sendo em termos médios o ρ_s deste material de $2,53 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ (com um nível de confiança de 95%). Resultados idênticos foram obtidos através da mesma técnica por Nzihou e Sharrock (2002) os quais referem um valor de $2,63 \text{ g/cm}^3$. A massa específica *bulk*, ρ_b , e a massa específica aparente, ρ_a , dos RCP foram determinadas através da técnica de intrusão de mercúrio e são indicadas mais à frente.

Tabela 2.7- Massa específica real para diferentes amostras de RCP.

	Amostras				
	A1	A2	A3	A4	A5
M_s (g)	4,67	3,69	4,15	3,39	3,77
V_s (ml)	1,87	1,46	1,61	1,33	1,51
ρ_s (g/ml)	2,50	2,52	2,57	2,55	2,50
média	2,53 ± 0,04 g/ml				

2.3.6- Área da superfície específica

A área da superfície específica quantifica a área superficial das partículas (externa e interna) por unidade de massa, tendo sido usada neste estudo a técnica de adsorção física de gás (*ASAP 2000* da *Micromeritics*) na qual se utilizou azoto como gás adsorvente. Pode encontrar-se no Apêndice B uma pequena síntese dos aspectos mais relevantes em relação a esta técnica de análise. Na Figura 2.16 indicam-se as isotérmicas de adsorção experimentais, as quais correspondem a representações do volume de N_2 adsorvido (V_{ad}) em função da pressão relativa de adsorção, P (P_0 é a pressão de saturação), para as amostras A1 a A5. A quantidade adsorvida depende da natureza do sólido e da pressão que está a ser exercida em cada momento. De acordo com as características das curvas obtidas, pode aplicar-se a teoria de BET [Allen, 1999], encontrando-se os resultados da regressão linear correspondente ao modelo de BET^(k), equação (2.10), representados na Figura 2.17.

$$\frac{P/P_0}{V_{ad}(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (2.10)$$

onde V_m e c são os parâmetros a determinar por regressão linear, P e V_{ad} são os valores da pressão e do volume adsorvido em cada momento da análise e P_0 é a pressão de saturação (=759,5 mmHg). Estes resultados mostram que entre $0,05 < P/P_0 < 0,25$, o comportamento é linear, sendo então possível determinar os valores dos parâmetros do modelo (V_m, c).

Uma vez determinado V_m , a área de BET, S_{BET} , pode ser calculada pela equação (2.11).

$$S_{BET} = \frac{V_m N}{V_{MG}} A_{N2} \quad (2.11)$$

onde N é o nº de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$), A_{N2} a área da secção transversal da molécula de N_2 ($16,2 \times 10^{16}$ cm²) e V_{MG} o volume molar do gás (22414 cm³/mol). Os resultados obtidos para as amostras A1 a A5 são indicados na Tabela 2.8.

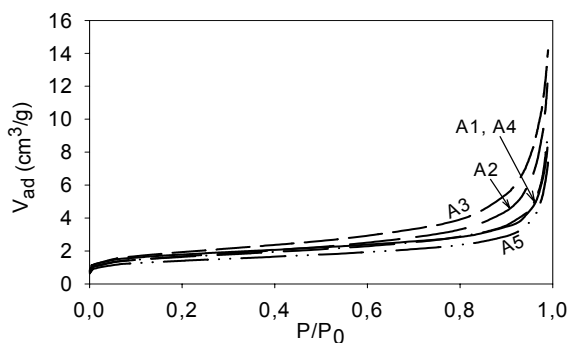


Figura 2.16- Isotérmicas de adsorção obtidas experimentalmente para as amostras A1 a A5.

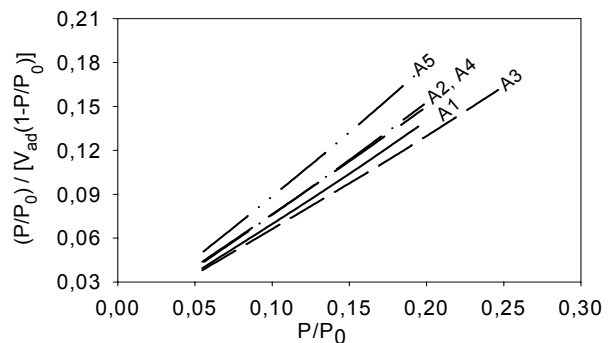


Figura 2.17- Regressões lineares dos resultados das isotérmicas de adsorção da Figura 2.16.

^(k) BET – Brunauer – Emmett - Teller

Tabela 2.8 – Área da superfície específica BET para diferentes amostras de cinzas volantes.

	Amostras				
	A1	A2	A3	A4	A5
M_s (g)	4,87	4,72	4,47	4,02	4,53
V_m (cm ³ /g)	1,45	1,35	1,56	1,32	1,14
c	682	330	308	736	779
S_{BET} (m ² /g)	6,29	5,85	6,77	5,77	4,94
Média S_{BET} (m ² /g)	5,92 ± 0,84 m ² /g				

A média dos valores determinados para as amostras A1 a A5, para a área de BET é 5,92 ± 0,84 m²/g, com um nível de confiança de 95%. Os valores determinados estão concordantes com a literatura onde são referenciados valores na gama de 3-18 m²/g [IAWG, 1997]. Nzihou e Sharrock (2002) determinaram para um resíduo idêntico o valor de 4,08 m²/g.

2.3.7- Porosidade

A porosidade das partículas foi determinada com recurso à porosimetria de mercúrio, através do equipamento *PoreSizer 9320* da *Micromeritics* (Apêndice B) e os resultados cumulativos para as curvas de intrusão em função do diâmetro dos poros estão representados na Figura 2.18(a), indicando-se na Figura 2.18(b) os valores diferenciais (derivadas das curvas cumulativas). Os resultados experimentais são idênticos para as 5 amostras analisadas (A1 a A5). Apesar da taxa máxima de intrusão ocorrer para valores teóricos de diâmetros de poro com cerca de 10µm (máximos das derivadas da Figura 2.18(b)), com base na forma das curvas de volume cumulativas e nas imagens de SEM, julga-se que este volume de intrusão corresponderá ainda a volume interparticular. De facto, as distribuições de tamanhos mostram que existe uma gama alargada de diâmetros para as partículas de RCP, 0,1- 900 µm, sendo por isso legítimo admitir que as partículas maiores poderiam ter poros com 10 µm. Contudo, atendendo às imagens de SEM e em particular à Figura 2.3(g), onde se pode ver uma partícula policristalina com dimensões consideravelmente superiores a 50 µm, e à Figura 2.3(h) onde se mostra uma ampliação da mesma partícula, é possível concluir que todos os poros visíveis são menores do que 10 µm.

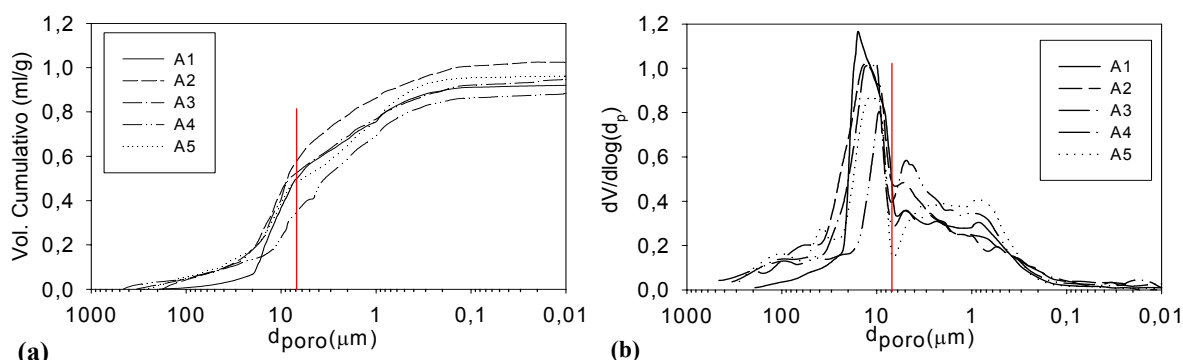


Figura 2.18- Resultados experimentais da porosimetria de mercúrio, para as amostras A1 a A5. (a)- curvas cumulativas do volume de intrusão de Hg ; (b)- curvas diferenciais.

Da forma da Figura 2.18(b), pode então admitir-se que as partículas têm apenas poros < 7 µm (assinalado com recta vertical), conduzindo a intrusão ocorrida para $d_{poro} > 7$ µm ao preenchimento de espaços interparticulares. Na Tabela 2.9 mostram-se os valores indicados no relatório de análise do porosímetro para o volume dos poros, área total dos poros, mediana e diâmetro médio dos poros, a massa específica *bulk* e *skeletal* e a porosidade. No Apêndice B é indicada a metodologia para determinar os valores da Tabela 2.9 a partir dos resultados medidos (Figura 2.18).

Tabela 2.9- Resumo dos resultados experimentais obtidos pela técnica de porosimetria de Hg.

	Amostras					
	A1	A2	A3	A4	A5	Média
Massa usada no ensaio, m_s (g)	0,53	0,33	0,54	0,310	0,725	---
Volume total de poros, $V_{Hg,T}$ (ml/g)	0,92	1,03	0,95	0,89	0,96	0,95
Área total de poros, A_{poros} (m ² /g)	5,12	5,39	7,65	9,03	4,82	6,40
Mediana do diâmetro dos poros, $d_{poro,50}$ (μ m)	7,59	8,01	8,35	3,88	6,15	6,80
Diâmetro médio dos poros, \bar{d}_{poro} (μ m)	0,72	0,76	0,50	0,39	0,80	0,63
Massa específica <i>bulk</i> , ρ_b (g/ml)	0,71	0,67	0,69	0,71	0,66	0,69
Massa específica <i>skeletal</i> , ρ_{sk} (g/ml) (**)	2,09	2,11	2,01	1,95	1,80	1,99
Porosidade, ε (%)	65,8	68,4	65,5	63,4	63,4	65,3

(*) Mediana com base no volume. (**)- ρ_{sk} é a razão entre a massa dos sólidos e o seu volume, excluindo os poros acessíveis ao Hg.

De acordo com o referido atrás, a quantidade de Hg realmente intrudida nos poros não é a indicada na Tabela 2.9, pelo que alguns dos parâmetros têm de ser corrigidos. O facto da massa específica *skeletal* (ρ_{sk} média= 1,99 g/ml) ser inferior à massa específica real determinada por picnometria de He (ρ_s média= 2,53 g/ml), significa que nem todos os poros foram preenchidos por Hg, ou seja, existe porosidade fechada nas partículas. O volume de Hg que penetra efectivamente nos poros, $V_{Hg,p}$, pode ser calculado pela equação:

$$V_{Hg,p} = V_{Hg,T} - V_{int} \tag{2.12}$$

onde $V_{Hg,T}$ é o valor indicado na Tabela 2.9 e V_{int} o volume cumulativo de Hg gasto para preencher os espaços com diâmetro $\geq 7 \mu\text{m}$, o qual pode ser conhecido com base nas curvas cumulativas, Figura 2.18(a). Deste modo, o diâmetro médio dos poros, \bar{d}_{poro} , foi recalculado pela equação (2.13), considerando o valor de $V_{Hg,p}$ calculado pela equação (2.12) e usando o valor da área calculado através de adsorção de azoto (valores indicados na Tabela 2.8), o qual se considera mais rigoroso do que o determinado por porosimetria.

$$\bar{d}_{poro} = 4 V_{Hg,p} / S_{BET} \tag{2.13}$$

A porosidade indicada na Tabela 2.9 corresponderá à soma da porosidade *bulk* (interparticular), ε_b , com a porosidade das partículas, ε_p , podendo ε_b ser calculada através da equação:

$$\varepsilon_b(\%) = V_{int} \times \rho_b \times 100 \tag{2.14}$$

sendo V_{int} o volume interparticular. Finalmente, a porosidade das partículas, ε_p , é calculada por:

$$\varepsilon_p = \varepsilon - \varepsilon_b \tag{2.15}$$

onde ε é o valor indicado na Tabela 2.9 e ε_b é calculado pela equação (2.14). Na Tabela 2.10 são indicados os valores dos volumes interparticulares e os volumes de poros, os diâmetros médios dos poros, as porosidades do leito e as porosidades das partículas, para as amostras A1-A5. Pode concluir-se que as partículas de resíduo apresentam uma porosidade média de $34,4 \pm 5,3\%$, com poros cujo diâmetro médio é $0,34 \pm 0,08 \mu\text{m}$.

Tabela 2.10- Parâmetros obtidos pela porosimetria de Hg corrigidos.

	Eq.	Amostras					Média
		A1	A2	A3	A4	A5	
Volume interparticular, V_{int} (ml/g)	(*)	0,47	0,53	0,48	0,30	0,47	0,45
Volume dos poros, $V_{Hg,p}$ se $d_{poro} < 7 \mu\text{m}$ (ml/g)	(2.12)	0,45	0,50	0,46	0,58	0,50	0,50
Diâmetro médio dos poros, \bar{d}_{poro} (μ m)	(2.13)	0,28	0,34	0,28	0,41	0,40	0,34
Porosidade <i>bulk</i> , ε_b (%)	(2.14)	33,9	35,2	33,3	21,7	30,8	31,0
Porosidade das partículas, ε_p (%)	(2.15)	31,9	33,2	32,2	41,7	32,6	34,3

(*) – Valores obtidos a partir da Figura 2.18(a)

Um leito de partículas é caracterizado por uma porosidade média de $31,0 \pm 6,7\%$, e tem uma massa específica de $0,69 \pm 0,03$ g/ml. Na literatura é referido que a massa específica *bulk* pode estar na gama de $0,65-0,75$ g/cm³, podendo ser aumentada até $1,2-1,6$ g/cm³ adicionando 20-40% de água [IAWG, 1994].

2.4- Caracterização química

A gestão adequada dos resíduos de controlo de poluição (RCP) de incineração depende fundamentalmente de características químicas tais como a composição química, o pH e a capacidade de neutralização de ácidos. Na literatura podem encontrar-se diversos estudos relacionados com a caracterização química dos resíduos sólidos produzidos na incineração de RSU [Bodéan e Deniard, 2003; McKay, 2002; Ibáñez *et al.*, 2000; Chang *et al.*, 2000; Chimenos *et al.*, 1999; Dugenest *et al.*, 1999; van der Sloot *et al.*, 1999; Le Forestier e Libourel, 1998; Alba *et al.*, 1997; IAWG, 1994,1997]. Apesar da maioria dos trabalhos se referir às escórias, os resíduos sólidos de incineração podem ser diversos: resíduos de grelha, cinzas volantes, resíduos dos precipitadores electrostráticos, resíduos de *scrubbers* e de filtros de mangas e resíduos de ciclones. Por outro lado, podem existir diversas combinações processuais daquelas diferentes categorias. Esta grande diversidade de resíduos sólidos de incineração, bem como o elevado número de variáveis processuais que determinam as suas características, conduz a que na literatura se encontrem gamas alargadas para os diversos parâmetros, e em alguns casos resultados aparentemente pouco consistentes. Ao nível da caracterização química dos RCP vai determinar-se a composição elementar total, a quantidade potencialmente lixiviável, o comportamento de lixiviação, a especiação química e a constituição mineralógica.

2.4.1- Composição elementar total

A composição elementar total é um parâmetro que deve ser entendido como um indicador das eventuais características de perigosidade. Para determinar a composição elementar total (TC – *Total Content*) existem duas metodologias distintas: métodos não destrutivos (em que a matriz a analisar permanece intacta) e métodos destrutivos (em que a matriz é desintegrada). Na Tabela 2.11 indicam-se possíveis métodos e técnicas de análise para determinar TC.

Tabela 2.11- Métodos e técnicas de análise para determinar a composição elementar total (TC).

Métodos	Princípio	Técnica de análise	Elementos analisados
Não destrutivos	A matriz é analisada sem desintegração.	- XRF (x-ray fluorescence)	- Com n° atómico superior ao Na.
		- Decomposição térmica e amalgamação	- Hg.
		- <i>Instrumental Neutron Activation</i>	- Mais de 35 em simultâneo.
Destrutivos	A matriz é destruída por métodos de digestão.	- FAAS (<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i>)	- Metais alcalinos e de transição.
		- GFAAS (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy</i>)	- Sb, As, Be, Cr, Cd, Cu, Pb, Se
		- ICP (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)	- Maioria dos elementos.
		- Gerador de Hidretos	- Hg, As, Se, Sb, Sn.

Neste estudo foram usados métodos não destrutivos (XRF e a decomposição térmica e amalgamação) e métodos destrutivos (digestões ácidas com quantificação analítica através de FAAS e GFAAS); no Apêndice B podem ser encontrados os princípios de funcionamento destas técnicas.

Os resultados obtidos com recurso a XRF (*Philips PW1480*) foram apenas qualitativos, uma vez que não se dispunha de padrões adequados para a quantificação, sendo os elementos identificados para a amostra A2 indicados na Tabela 2.12. Foi possível identificar 20 elementos como fazendo parte da composição do resíduo, tendo-se concluído que os mais abundantes são o cálcio e o cloro.

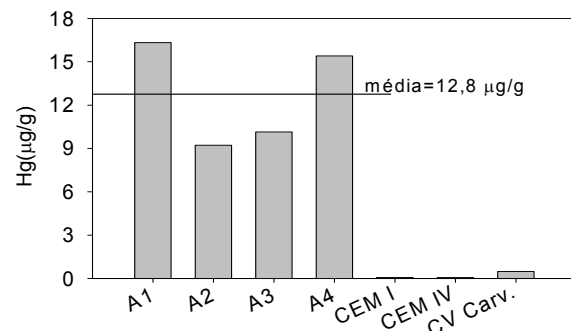
Tabela 2.12- Elementos detectados por XRF, para a amostra A2.

Concentrações	Elementos
Maioritárias	Ca, Cl, K, S
Menores ou vestigiais	Fe, Cr, Ti, P, Si, Al, Mg, Na, Cu, Zn, Ba, Sn, Sb, Sr, Br e Pb

Determinou-se o mercúrio total (orgânico e inorgânico) através da decomposição térmica e amalgamação (Apêndice B), em diferentes amostras sólidas de RCP (A1 a A4), bem como em duas amostras de cimento *Portland* (CEM I e CEM IV) e cinzas volantes de carvão ($CV_{\text{carvão}}$). A técnica de decomposição eletrotérmica foi seguida da pré-concentração dos vapores em amálgama de ouro e da quantificação através de espectrofotometria de absorção atômica com chama (FAAS). O equipamento utilizado foi um autoanalisador de mercúrio *LECO AMA-254*, o qual está em conformidade com a metodologia descrita no Método 7473 da USEPA e é recomendado para amostras do tipo das consideradas neste trabalho. Na Tabela 2.13 e na Figura 2.19, mostram-se os resultados obtidos para os diversos materiais.

Tabela 2.13- Hg total determinado em A1 a A4

Amostras de RCP	Hg ($\mu\text{g/g}$)
A1	16,31
A2	9,22
A3	10,14
A4	15,40
Média	12,80
Cimento CEM I	0,08
Cimento CEM IV	0,06
Cinzas volantes de carvão, $CV_{\text{carv.}}$	0,49

Figura 2.19- Concentração de Hg em diferentes amostras de RCP, cimento CEM I e CEM IV e $CV_{\text{carv.}}$

Nas amostras de RCP a quantidade de Hg total varia entre 9 e 16 ppm, com um valor médio de $12,8 \pm 5,7$ ppm (95% confiança), estando estes valores concordantes com os indicados por Eighmy *et al.* (1995) para um resíduo análogo. A quantidade de Hg presente nos resíduos de incineração é consideravelmente superior à observada nos cimentos e cinzas volantes de carvão, que apresentam teores na ordem dos ppb. Sendo o mercúrio um elemento extremamente tóxico em todas as suas formas químicas, deve existir sempre uma preocupação ambiental, mesmo quando presente em quantidades baixas. De acordo com a informação indicada na secção 1.7.4, os valores-limite de emissão (VLE) para este elemento são em geral menores do que para qualquer outro metal (por exemplo, para a água de consumo a concentração de Hg deve ser $<1,0 \mu\text{g/L}$ enquanto que o limite para Pb é $25 \mu\text{g/L}$).

A generalidade das quantificações das composições elementares totais (TC) foi efectuada recorrendo a métodos destrutivos, através de digestões com ácidos concentrados. A existência de inúmeros protocolos para efectuar digestões de amostras sólidas, leva a que a selecção deva ser feita de acordo com os elementos alvo e o tipo de matriz em causa. Mester *et al.* (1999) mostraram que a digestão com HNO_3 através de microondas é suficiente para solubilizar Cr, Ni, Cu, Pb, Cd, Zn de cinzas. Por outro lado, a digestão com microondas é muito mais eficiente que o método clássico com *aqua regia*, com aquecimento em chama. Na Tabela 2.14 indicam-se os protocolos mais frequentemente usados para digestão dos RCP.

No presente estudo foram usadas as seguintes misturas de ácidos para proceder às digestões:

TC₁- 10 ml de HNO_3 (65%)

TC₂- *aqua regia*: (9 ml de HCl (37%) + 3 ml de HNO_3 (65%))

TC₃- 10 ml de HNO_3 (65%) + 2 ml de HF (40%) – baseado no USEPA Method 3052.

Tabela 2.14- Procedimentos de digestão ácida para determinação da composição elementar.

Protocolo	Ácidos	Observações
USEPA Method 3052	$HNO_3 + HF$	No presente estudo não foi efectuada a digestão com o recurso a microondas.
<i>Aqua regia</i>	$HCl + HNO_3$ (9:3)	Teste agressivo de digestão mas normalmente não permite digestão total.
USEPA Method 3050	$HNO_3 + H_2O_2 + HCl$	Mistura moderadamente agressiva. Dissolução limitada dos metais ligados a matrizes de <i>Si</i> .
APHA Method 3030I	$HNO_3 + HClO_4 + HF$	Permite dissolução total. Pode haver perdas por volatilização de sílica, <i>Cr</i> , <i>As</i> , <i>Ca</i> , <i>K</i> , <i>Mo</i> , <i>V</i> .

A metodologia usada para as digestões teve por base o método da USEPA 3052, o procedimento indicado por Jakob *et al.* (1995,1996), e o manual de instruções da bomba de digestão Parr 4744 (Figura 2.20), onde foram efectuadas todas as digestões. Existindo alguma perigosidade nestes testes foram respeitadas todas as instruções de segurança da bomba de digestão, nomeadamente em relação à temperatura máxima, carga máxima e ao facto de não ser aconselhável o uso de ácido perclórico nesta bomba. Em todos os casos, a cerca de 0,4 g de resíduo foram adicionados 12 ml de ácidos concentrados, sendo a mistura colocada na bomba de digestão a 150°C durante 6 h. Após este período, a bomba era arrefecida até à temperatura ambiente (cerca de 1 h), e finalmente aberta. A solução era filtrada e o volume ajustado com água destilada até 100 ml, sendo a solução reservada para análise por FAAS (espectroscopia de absorção atómica com chama).

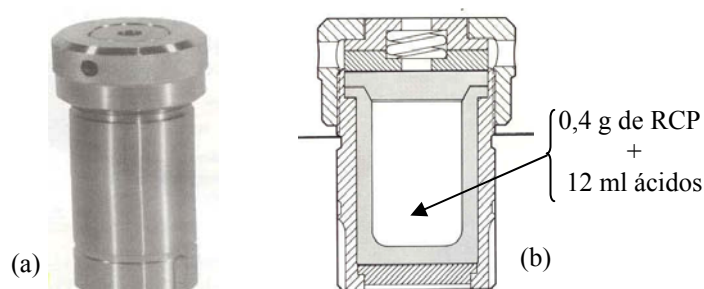


Figura 2.20- Bomba de digestão, (a)- aspecto exterior; (b)- esquema do interior da bomba.

Características da bomba de digestão:

- marca: Parr
- modelo: 4744
- capacidade: 45 ml
- quantidade máxima: 2 g
- temperatura máxima: 250°C
- pressão máxima: 1800 psig
- reservatório para amostra: PTFE
- material do corpo: aço inox
- altura: 13,5 cm
- diâmetro: 6,3 cm

Nos casos em que se usou *HF*, e dado que elementos como *Al*, *Ca* e *Pb* podem formar fluoretos insolúveis, após a digestão, à solução da bomba eram adicionados 50 ml de uma solução de ácido bórico (2,5%) e água destilada até um total de 100 ml [Jakob *et al.*, 1995]. O recurso a *HF* teve por objectivo promover a dissolução dos compostos de sílica, uma vez que podiam eventualmente aprisionar outros elementos cuja concentração se pretendia conhecer. Alternativamente ao *HF*, poderiam também ser usadas técnicas de fusão com metaborato de lítio, $LiBO_2$ (1:9 sal:amostra) a cerca de 950°C seguida de dissolução com *HNO_3* a 4%; ou fusão alcalina com *NaOH* (12:1 sal:amostra) a cerca de 1000°C seguida de dissolução com *HCl* a 10%. Nas digestões com *aqua regia*, quando a bomba de digestão era aberta, observava-se em geral a libertação de um gás amarelo-acastanhado o qual seria sobretudo $NOCl$ e Cl_2 produzidos na reacção $HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$. Deste modo, nas soluções resultantes das digestões, não era possível determinar os teores de cloretos. Em qualquer dos tipos de digestão houve dificuldades em conseguir a dissolução total da matriz, tal como referido noutros estudos similares [Alba *et al.*, 1997; Kirby e Rimstidt 1993]. As quantificações de diversos elementos (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Cu*, *Ni*, *K*, *Na*, *Ca*, *Fe*, *Al* e *Si*) foram realizadas através de absorção atómica com chama (FAAS), que permitiu quantificar os teores totais dos elementos sem grandes problemas. As gamas de concentração nas soluções resultantes das digestões totais permitiram determinar directamente os diversos elementos, com a excepção do *Zn*, *Ca*, *Al* e *Si*,

para os quais tinha de se proceder a diluições, sendo as mais significativas para o *Zn* (em geral de 1/50 ml). Os elementos que tinham uma concentração inferior (próxima do limite de quantificação) eram o *Cd*, *Cr* e *Ni*. Como consequência das digestões efectuadas serem ácidas, não foi necessário ajustar previamente o pH das soluções. A chama para análise foi em geral de ar-acetileno, com a excepção do *Si* e do *Al*, os quais foram analisados com óxido nitroso-acetileno. As análises eram em geral consideradas de execução fácil, com a excepção do *Ca* e *Al*. O *Ca* era analisado numa gama de linearidade até 800 mg/L (para evitar grandes diluições), observando-se em alguns casos uma certa instabilidade nas réplicas de leitura ⁽¹⁾. Para o *Al*, analisado numa chama mais quente e mais oxidante, também se observava instabilidade ao repetir as leituras (entre réplicas). Com o objectivo de avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos por espectrofotometria de absorção atómica de chama, algumas soluções escolhidas aleatoriamente foram reanalisadas num laboratório com certificado de qualidade. Os resultados obtidos para duas soluções de digestão através de HNO_3+HF e de HNO_3+HCl encontram-se na Tabela 2.15, bem como o erro relativo (%).

Tabela 2.15- Análise da reprodutibilidade dos resultados (mg/L) para duas digestões distintas.

Elemento	Digestão com HNO_3+HF			Digestão com HNO_3+HCl		
	Laboratório Certificado	Dep. Eng. Química (DEQ)	Erro (%)	Laboratório Certificado	Dep. Eng. Química (DEQ)	Erro (%)
Cr	0,37	0,33	11	0,63	0,66	-5
Fe	22,1	20,8	6	40,5	44,5	-10
Pb	8,01	7,48	7	8,16	7,50	8
Cu	2,28	2,10	8	2,40	2,29	5
Ni	0,39	0,41	-6	0,55	0,49	11
Zn	21,4	22,3	-4	20,4	22,3	-9
K	109,0	99,3	9	109,0	108,0	1
Cd	0,25	0,27	-8	0,26	0,24	8
Na	113,6	99,7	12	144,6	120,3	17
Ca	552	525	5	1019	1000	2
Al	57,2	48,3	16	120,8	108,6	10

Como se pode observar, os resultados são bastante concordantes, com maiores diferenças para o *Na* e para o *Al*. Para o *Na*, verificou-se posteriormente que tinha sido analisado numa gama de linearidade baixa (até 5 ppm) no laboratório certificado e numa gama alta (até 500 ppm) no DEQ, tendo-se procedido no primeiro caso a significativas diluições. Em relação ao *Al*, tal como referido acima, no DEQ observou-se uma certa instabilidade nos resultados durante a repetição das análises. Para os elementos considerados mais importantes para os RCP de incineração (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Cu*, *Ni*), os erros observados são relativamente baixos. Para além da reprodutibilidade, também a repetibilidade dos resultados foi avaliada, tendo-se neste caso reanalisado as soluções pelo mesmo operador e em condições idênticas. Esta avaliação foi efectuada diversas vezes ao longo do presente trabalho, para todo o tipo de soluções analisadas. Em geral os testes de repetibilidade envolviam diferenças inferiores a 5-10%. No tratamento estatístico de resultados, foram sempre desprezados os valores que podiam ser considerados como *outliers* ou extremos.

Os resultados globais para os diversos elementos, obtidos com os três tipos de digestão para as 5 amostras encontram-se na Figura 2.21. Na representação destes resultados não se distinguiu para cada elemento, os que são relativos a cada amostra nem a cada digestão, tendo-se seguido a sequência: amostra A1 a A5 e digestão TC₁ a TC₃. As descontinuidades nalgumas linhas correspondem a determinações não efectuadas devido a contingências diversas.

⁽¹⁾ Cada valor quantificado através de FAAS, resulta em geral de 3 réplicas, e cada réplica resulta de 3 leituras de absorvância. Assim, para cada determinação são realizadas 9 leituras de absorvância.

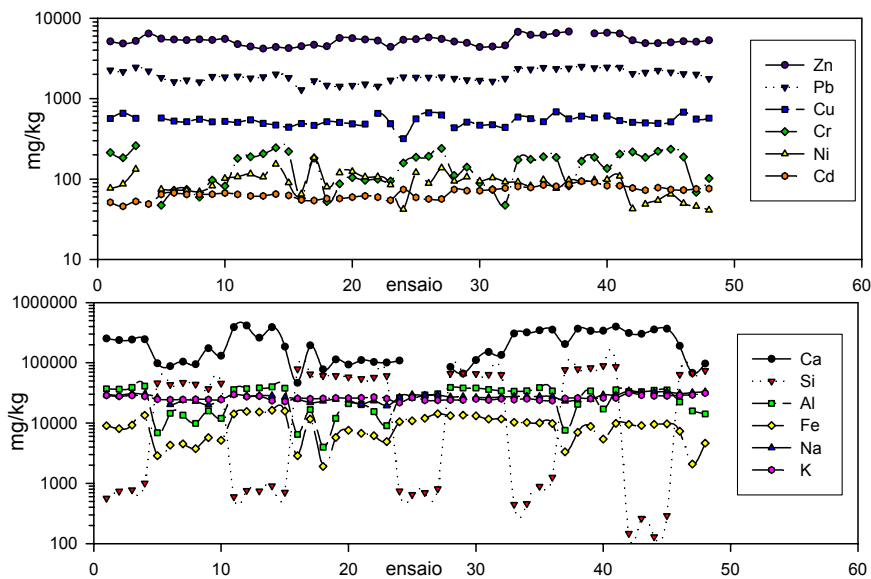


Figura 2.21 – Resultados obtidos através dos 3 tipos de digestão (TC₁, TC₂, TC₃) nas amostras A1 a A5, para *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Cu*, *Ni*, *K*, *Na*, *Ca*, *Fe*, *Al* e *Si*.

Não parecem existir diferenças muito significativas para os quase 50 ensaios experimentais, com a exceção do *Si*, para o qual existem resultados muito díspares (duas ordens de grandeza). Para elementos como o *Zn*, *Pb*, *Cu*, *Cd*, *K* e o *Na* observa-se um comportamento relativamente uniforme, encontrando-se os resultados dentro de gamas relativamente estreitas. Uma síntese dos valores obtidos para os conteúdos elementares totais (TC) pode encontrar-se no Apêndice E. Os valores médios e intervalos de confiança foram representados na Figura 2.22, para permitir uma comparação mais detalhada. Apesar das amostras terem sido recolhidas ao longo de mais de 2 anos, pode verificar-se que a ordem de grandeza dos teores totais para cada elemento são semelhantes. Provavelmente este facto deve-se à grande capacidade da instalação de incineração, a qual queimando cerca de 2000 t RSU/dia (maior da Europa), tem uma grande capacidade de amortecimento das eventuais variações nas características dos RSU. No processo industrial, existe uma enorme fossa de armazenamento de RSU e a recolha para os alimentadores das 3 linhas de incineração é feita aleatoriamente. Com base nos resultados da Figura 2.22, não se pode concluir qual a tendência temporal (aumento ou diminuição) em relação a nenhum dos elementos.

Na Tabela 2.16 indica-se para cada elemento, o valor mínimo e máximo dos valores médios para as diferentes amostras e para os diferentes tipos de digestão. Para o *Pb*, por exemplo, o valor 1495 corresponde ao valor médio mínimo que foi obtido para a digestão do tipo TC₃ (*HNO*₃+*HF*) na amostra A2, sendo por isso representado como 1495_{TC3/A2}. Os valores de \bar{x} correspondem aos valores médios obtidos por cada tipo de digestão para as cinco amostras. A digestão com *aqua regia* (*HNO*₃+*HCl*) conduz em geral a maiores quantidades extraídas para os diferentes elementos, sendo exceções o *Na*, *Si*, *Cd* e *K*. Para o *Si* verificam-se diferenças muito significativas sendo este elemento extraído em quantidades apreciáveis apenas através da digestão com recurso a *HF*. Apesar desta quantidade ser elevada, a quantidade real de *Si* é ainda superior, uma vez que após as digestões subsistiam ainda alguns sólidos que facilmente se identificavam como silicatos (areias). A digestão total só pode ser conseguida através de digestões sequenciais [Alba *et al.*, 1997] ou através de condições mais agressivas (maior quantidade de *HF* ou digestão com recurso a microondas).

Com base em análises de variância (ANOVA) é possível determinar para cada amostra se os resultados obtidos pelos diferentes tipos de digestão e para as diferentes amostras são ou não estatisticamente diferentes. O nível de significância usado foi de 95% (o que corresponde a $p=0,05$). Este nível de significância indica a probabilidade, p , de cometer um erro do *tipo I* (rejeitar uma hipótese quando na realidade ela é verdadeira).

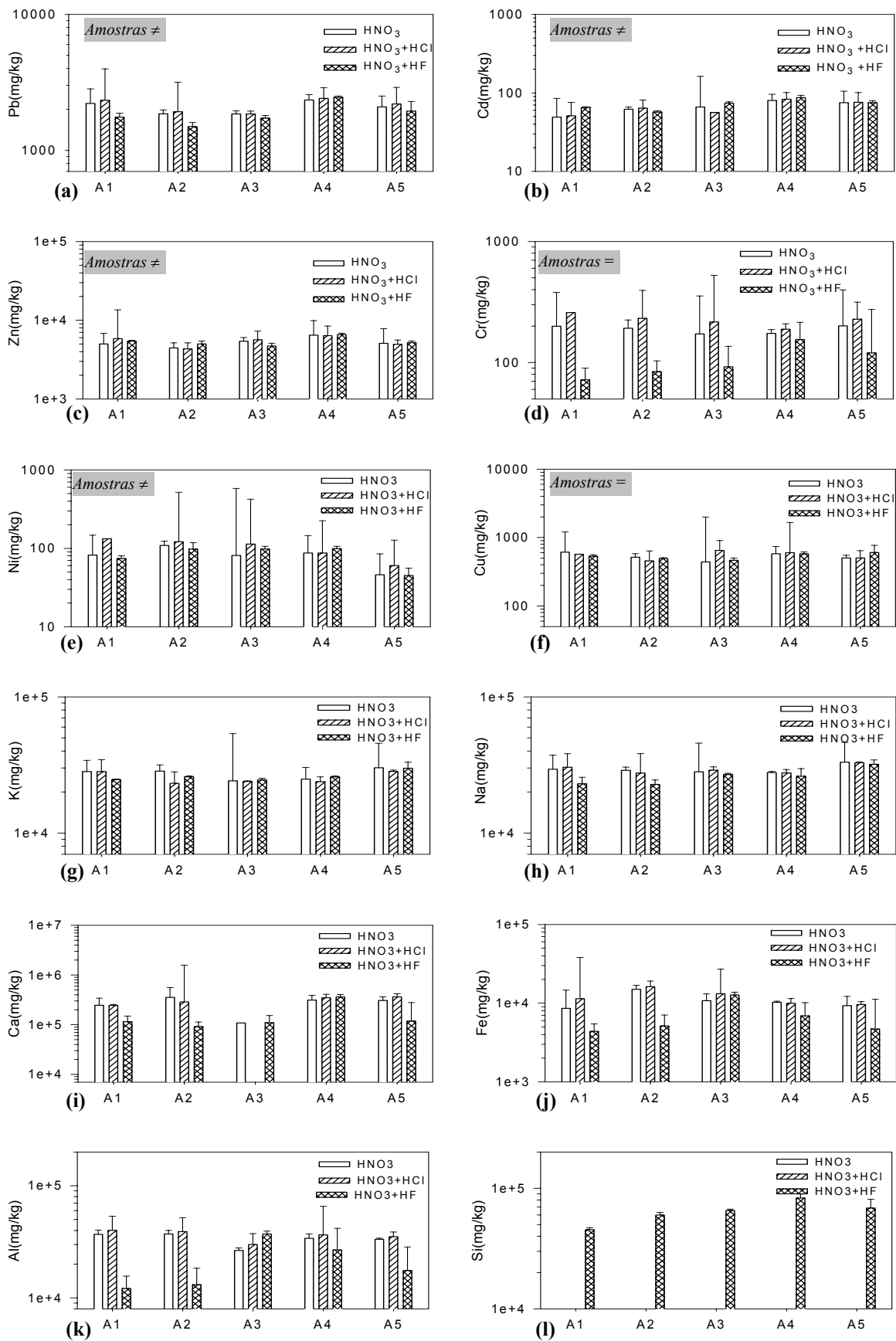


Figura 2.22- Teores elementares para as amostras A1-A5, obtidos através das digestões HNO_3 , HNO_3+HCl , HNO_3+HF , para (a)- Pb; (b)- Cd; (c)-Zn; (d)-Cr; (e)-Ni; (f)-Cu; (g)-K; (h)-Na; (i)-Ca; (j)-Fe; (k)-Al; (l)-Si.

Tabela 2.16 - Valor mínimo e máximo dos valores médios obtidos, e valores médios obtidos para as 5 amostras (A1-A5) para cada protocolo de digestão (mg/kg).

Elem.	Mínimo	Máximo	\bar{x} (HNO ₃)	\bar{x} (HNO ₃ +HCl)	\bar{x} (HNO ₃ +HF)	Média de 5 amostras
Pb	1495 _{TC3/A2}	2453 _{TC3/A4}	2070	2143	1874	2143
Cd	49 _{TC1/A1}	87 _{TC3/A4}	66	66	72	72
Zn	4308 _{TC2/A2}	6574 _{TC3/A4}	5285	5416	5380	5416
Cr	72 _{TC3/A1}	259 _{TC2/A1}	188	225	105	225
Ni	45 _{TC3/A5}	132 _{TC2/A1}	81	103	83	103
Cu	440 _{TC1/A3}	648 _{TC2/A3}	530	555	534	555
K	23162 _{TC2/A2}	30215 _{TC1/A5}	27220	25509	26202	27220
Na	22780 _{TC3/A2}	33114 _{TC1/A5}	29474	29464	26194	29474
Ca	92112 _{TC3/A2}	361613 _{TC2/A5}	265314	310462	159038	310462
Fe	4391 _{TC3/A1}	16140 _{TC2/A2}	10779	12050	6760	12050
Al	12132 _{TC3/A1}	40027 _{TC2/A1}	33576	36137	21359	36137
Si	205 _{TC1/A5}	83080 _{TC3/A4}	543	751	64490	64490

A ANOVA *de factor único* permite efectuar uma análise de variância simples para testar a hipótese H_0 : *as médias de duas ou mais amostras são iguais*. Se o valor de p calculado for $>0,05$, há uma forte probabilidade de H_0 ser verdadeira e como tal deve ser aceite. Se pelo contrário, $p < 0,05$ então H_0 deve ser rejeitada. A ANOVA de factor único foi usada para testar as hipóteses:

- “ $H_{0,A}$ - os 3 tipos de digestão conduzem aos mesmos resultados para cada amostra”;
- “ $H_{0,B}$ - para cada tipo de digestão, as amostras A1 a A5 têm valores médios iguais”.

A análise ANOVA *de factor duplo com repetição* é uma extensão da análise anterior e permite comparar em simultâneo dois factores^(m) (amostras e tipos de digestão). Em alguns casos foi também efectuada uma ANOVA de factor duplo com repetição apenas para as digestões TC₁ e TC₂. Os resultados obtidos para o *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cu*, *Cr* e *Ni* podem encontrar-se nas Tabelas 2.17 a 2.22, respectivamente. Uma explicação detalhada da forma de cálculo e interpretação da matriz ANOVA pode encontrar-se no Apêndice D. Também para o *K*, *Na*, *Ca*, *Fe*, *Al* e *Si* foram efectuadas análises ANOVA, não sendo contudo, aqui apresentados os resultados em forma de tabela.

Tabela 2.17- Resultados de análises de variância (ANOVA) para o conteúdo elementar total do *Pb*.

Anova: <i>factor único</i>			
Para cada Amostra	Compara	p	Conclusão
A1	TC ₁ - TC ₃	0,0010	Digestões diferentes
A2		0,0008	"
A3		0,033	"
A4		0,074	Digestões idênticas
A5		0,143	"
Para cada Digestão	Compara	p	Conclusão
TC ₁	A1-A5	$9,6 \times 10^{-5}$	Amostras diferentes
TC ₂		0,014	"
TC ₃		$9,2 \times 10^{-12}$	"
Anova: <i>factor duplo com repetição</i>		p	Conclusão
Comparação das médias para A1 - A5		$6,5 \times 10^{-9}$	As amostras são diferentes
Comparação das médias para TC ₁ - TC ₃		$5,7 \times 10^{-6}$	As digestões são diferentes (*)

(*)- Se comparar apenas TC₁ e TC₂, o valor de $p=0,089$, e portanto estas digestões são iguais em relação ao *Pb*.

Tabela 2.18- Resultados de análises de variância (ANOVA) para o conteúdo elementar total do *Cu*.

Anova: <i>factor duplo com repetição</i>	p	Conclusão
Comparação das médias para A1 a A5	0,0621	Amostras idênticas
Comparação das médias para TC ₁ a TC ₃	0,561	Digestões idênticas

^(m) Factores - variáveis independentes numa análise estatística.

Tabela 2.19- Resultados de análises de variância (ANOVA) para o conteúdo elementar total do Cd.

Anova: <i>factor único</i>							
Para cada Amostra	Compara	<i>p</i>	Conclusão	Para cada Digestão	Compara	<i>p</i>	Conclusão
A1		$3,2 \times 10^{-5}$	Digestões diferentes				
A2		0,0081	"	TC ₁		0,0051	Amostras diferentes
A3	TC ₁ -TC ₃	0,0134	"	TC ₂	A1-A5	0,0001	"
A4		0,170	Digestões idênticas	TC ₃		$4,6 \times 10^{-13}$	"
A5		0,815	"				
Anova: <i>factor duplo com repetição</i>				<i>p</i>	Conclusão		
Comparação das médias para A1 - A5				$1,1 \times 10^{-8}$	As amostras são diferentes		
Comparação das médias para TC ₁ - TC ₃				0,0072	As digestões são diferentes (*)		

(*)- Se comparar apenas TC₁ e TC₂, o valor de $p=0,769$, e portanto estas digestões são iguais em relação ao Cd.

Tabela 2.20- Resultados de análises de variância (ANOVA) para o conteúdo elementar total do Zn.

Anova: <i>factor único</i>							
Para cada Amostra	Compara	<i>p</i>	Conclusão	Para cada Digestão	Compara	<i>p</i>	Conclusão
A1		0,118	Digestões idênticas				
A2		0,134	"	TC ₁		0,0019	Amostras diferentes
A3	TC ₁ - TC ₃	0,0107	Digestões diferentes	TC ₂	A1-A5	0,023	"
A4		0,632	Digestões idênticas	TC ₃		$1,6 \times 10^{-6}$	"
A5		0,360	"				
Anova: <i>factor duplo com repetição</i>				<i>p</i>	Conclusão		
Comparação das médias para A1 - A5				4,6E-07	As amostras são diferentes		
Comparação das médias para TC ₁ - TC ₃				0,691	As digestões são idênticas		

Tabela 2.21- Resultados de análises de variância (ANOVA) para o conteúdo elementar total do Cr.

Anova: <i>factor único</i>							
Para cada Amostra	Compara	<i>p</i>	Conclusão	Para cada Digestão	Compara	<i>p</i>	Conclusão
A1		$6,4 \times 10^{-5}$	Digestões diferentes				
A2		$4,8 \times 10^{-6}$	"	TC ₁		0,344	Amostras idênticas
A3	TC ₁ - TC ₃	0,0094	"	TC ₂	A1-A5	0,195	"
A4		0,607	Digestões idênticas	TC ₃		0,0078	Amostras diferentes
A5		0,115	"				
Anova: <i>factor duplo com repetição</i>				<i>p</i>	Conclusão		
Comparação das médias para A1 -A5				0,407	Amostras idênticas		
Comparação das médias para TC ₁ - TC ₃				$3,9 \times 10^{-9}$	Digestões diferentes		

Tabela 2.22- Resultados de análises de variância (ANOVA) para o conteúdo elementar total do Ni.

Anova: <i>factor único</i>							
Para cada Amostra	Compara	<i>p</i>	Conclusão	Para cada Digestão	Compara	<i>p</i>	Conclusão
A1		0,0005	Digestões diferentes				
A2		0,456	Digestões idênticas	TC ₁		0,177	Amostras idênticas
A3	TC ₁ - TC ₃	0,541	"	TC ₂	A1-A5	0,310	Amostras idênticas
A4		0,190	"	TC ₃		3×10^{-5}	Amostras diferentes
A5		0,0826	"				
Anova: <i>factor duplo com repetição</i>				<i>p</i>	Conclusão		
Comparação das médias para A1 a A5				0,00263	Amostras diferentes		
Comparação das médias para TC ₁ a TC ₃				0,0682	Digestões idênticas		

Na Figura 2.23 representaram-se os resultados médios obtidos para cada elemento nas diferentes amostras em função do tipo de digestão. Os números indicados junto às elipses correspondem ao valor médio para as cinco amostras, para um determinado tipo de digestão.

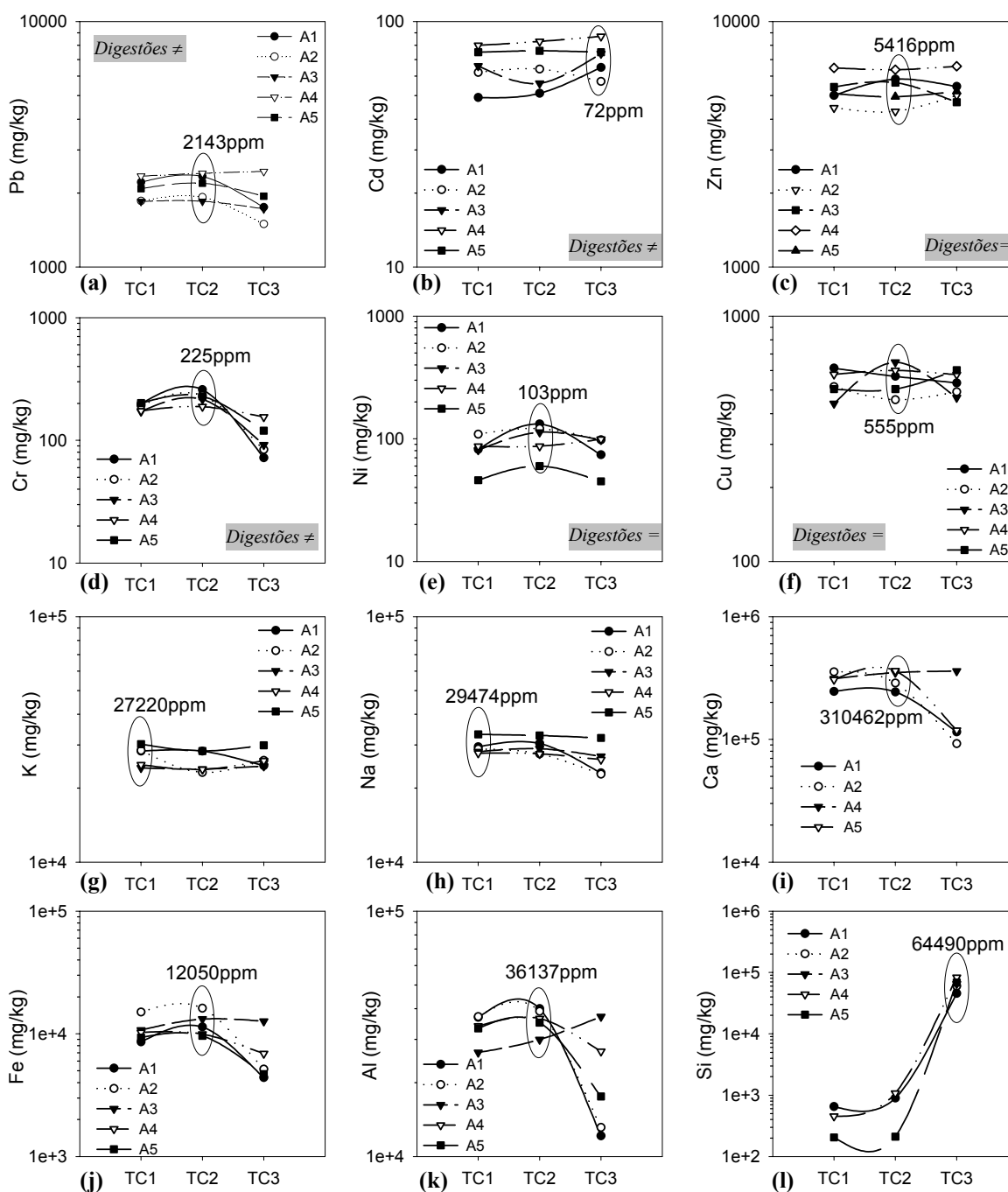


Figura 2.23- Teores totais obtidos através das digestões TC₁, TC₂ e TC₃, para as amostras A1-A5: (a)- Pb; (b)- Cd; (c)-Zn ; (d)-Cr; (e)-Ni; (f)-Cu; (g)-K; (h)-Na; (i)-Ca; (j)-Fe; (k)-Al; (l)-Si.

Com base nas análises ANOVA indicadas nas Tabelas 2.17 a 2.22, e nas Figuras 2.22 e 2.23, é possível destacar as seguintes conclusões:

Pb- as quantidades obtidas nas amostras A1 a A5 são estatisticamente distintas. As digestões TC₁ e TC₂ conduzem a quantidades de Pb idênticas mas distintas das obtidas através de TC₃. Parece haver tendência para se obter menor quantidade de Pb quando se usa HF;

- Cd*- as quantidades obtidas nas amostras A1 a A5 são estatisticamente distintas. As digestões TC₁ e TC₂ conduzem a quantidades de *Cd* idênticas mas distintas das obtidas através de TC₃. Parece existir tendência para obter maior quantidade de *Cd* quando se usa *HF*;
- Zn*- as quantidades obtidas nas amostras A1 a A5 são estatisticamente distintas. As digestões TC₁ a TC₃ conduzem a quantidades de *Zn* idênticas entre si;
- Cr*- as diferenças observadas nos resultados parecem ser mais dependentes do tipo de digestão do que do tipo de amostras. Quando os resultados são analisados em conjunto, as amostras podem ser consideradas idênticas ($p=0,407$). As digestões têm uma forte influência na quantidade de *Cr* extraído, sendo evidente na Figura 2.23(d) que essa quantidade é sempre menor quando se usa *HNO₃+HF* (TC₃). A natureza altamente oxidativa desta mistura pode volatilizar este elemento, através da formação de *CrO₃Cl* e *CrO₂Cl₂* (a quantidade de cloro presente no resíduo é elevada);
- Ni*- a quantidade é idêntica entre as diferentes digestões, e as amostras não são muito distintas entre si, principalmente quando as extracções são feitas através das digestões TC₁ e TC₂;
- Cu*- a análise ANOVA de factor duplo com repetição permite concluir que estatisticamente não há distinção entre amostras nem entre digestões;
- K*- apesar de na Figura 2.23(g) parecer não existir grandes diferenças entre amostras nem entre digestões, estatisticamente essas diferenças existem em ambos os casos ($p<0,05$);
- Na*- as amostras não têm em termos médios a mesma quantidade de *Na*. As digestões TC₁ e TC₂ conduzem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$);
- Ca*- as digestões TC₁ e TC₂ conduzem a resultados semelhantes, não havendo nestes casos distinção entre amostras ($p<0,05$). Parece existir alguma evidência que as digestões com *HF* (TC₃) originam teores inferiores, o que pode estar relacionado com a possibilidade de formarem fluoretos de cálcio insolúveis, podendo não ser totalmente solubilizados através da adição de ácido bórico;
- Fe* e *Al*- os resultados devem ser considerados distintos entre amostras e entre digestões. Contudo, através das digestões TC₁ e TC₂ obtêm-se resultados mais semelhantes do que TC₃, o qual conduz em geral a menores quantidades;
- Si*- este elemento é o que evidencia maior diferença entre os resultados entre digestões ($p=3\times 10^{-19}$). De facto, para TC₁ e TC₂ as quantidades extraídas de *Si* são muito menores do que quando se usa *HF*. As amostras também têm médias distintas entre si ($p=3\times 10^{-6}$).

Os resultados acima mostram que o tipo de digestão usada na determinação de TC pode ter alguma influência nos valores obtidos para alguns elementos, e este facto deve ser tido em conta quando se fazem comparações. A digestão com apenas *HNO₃* (TC₁) sendo a mais fácil de executar laboratorialmente, conduz a resultados satisfatórios. O recurso a *HF* só se justifica para determinar a quantidade de *Si*. A dissolução da matriz de silicatos (com utilização de *HF*) não permitiu aumentar a quantidade dos diversos elementos alvo (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni* e *Cu*), pelo que estes elementos devem encontrar-se sobretudo depositados na superfície das partículas.

As percentagens mássicas totais de *C*, *H*, *N*, *S* e *O* foram determinadas através de análise elementar (*EA 1108 - Fisons*), tendo-se obtido os resultados indicados na Tabela 2.23 e Figura 2.24, onde cada valor é a média de 3 determinações, sendo as réplicas bastante próximas. Os resultados indicados foram obtidos sem qualquer pré-tratamento das amostras, tendo sido observado que a redução do tamanho das partículas para diâmetros <125 µm não tinha influência nos resultados. Em termos médios, a quantidade de carbono total presente nos RCP é 4,9% em massa e a quantidade de enxofre é 1,5%. Devido a limitações logísticas, a percentagem de oxigénio foi determinada apenas para a amostra A5. O oxigénio é um dos elementos maioritários, encontrando-se na gama indicada na literatura (100-400 g/kg) para resíduos análogos [Eighmy *et al.*, 1995]. Na Figura 2.24 observa-se alguma variabilidade entre amostras, principalmente em relação ao *C*, o que pode resultar da heterogeneidade da amostra e das reduzidas quantidades envolvidas nas análises (cerca de 2mg). O efeito da carbonatação (absorção de CO₂ da atmosfera) pode também ter alguma influência no teor de *C*. Em relação ao carbono, é referido na literatura que cerca de 98 a 99% da quantidade de *C* presente

nos RSU é convertida em CO_2 durante a incineração, sendo transferido para as cinzas volantes e RCP apenas 0,1-0,4% [Ferrari *et al.*, 2002]. No caso em estudo, a quantidade de C é incrementada através da adição de carvão activado no *scrubber*.

Tabela 2.23- Quantidade de C, H, N, S e O (%) para as amostras A1- A5.

Amostras						
Elemento	A1	A2	A3	A4	A5	Média
C	2,89	6,55	6,44	5,63	2,84	4,9%
H	0,68	0,72	0,75	1,89	1,51	1,1%
N	nd	nd	nd	nd	nd	---
S	1,47	1,24	1,48	1,19	1,85	1,5%
O	---	---	---	---	19,24	----

nd= não detectado

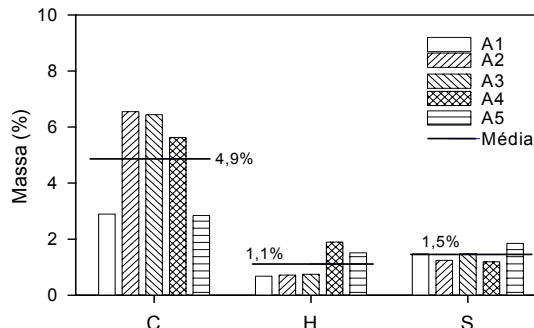


Figura 2.24- Percentagens mássicas de C, H e S para A1 a A5, e respectivos valores médios.

A análise elementar permitiu determinar o valor total de C, não se obtendo qualquer indicação acerca das espécies químicas que estão presentes. Ao nível da literatura, o maior esforço de caracterização tem sido na análise de micropoluentes, tais como as policloro dibenzo-p-dioxinas (PCDD) ou hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH). Apesar de mais de 600 micropoluentes orgânicos já terem sido detectados como fazendo parte dos resíduos de incineração, a soma desses poluentes representa apenas uma massa $\leq 1\%$ do carbono orgânico total (TOC) [Ferrari *et al.*, 2002].

No presente trabalho obteve-se uma estimativa da quantidade de carbono orgânico em relação ao inorgânico, de acordo com a estratégia indicada na Figura 2.25. O carbono total (TC*) e o carbono orgânico total (TOC) foram ambos obtidos através de análise elementar. A determinação do TOC requer um pré-tratamento da amostra com ácido clorídrico (1M), aquecendo a mistura durante 5min, de modo a remover o carbono presente nos carbonatos (CC), que se consideram ser a única forma inorgânica de carbono. Deste modo:

$$TOC = TC^* - CC \tag{2.16}$$

Admite-se que o TOC é a soma do carbono orgânico e do carbono elementar (carvão activado).

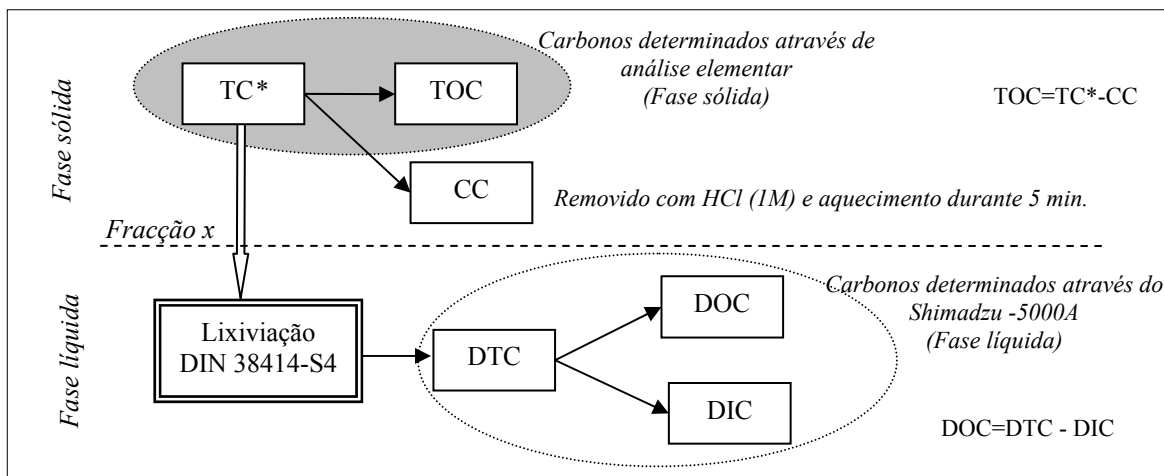


Figura 2.25- Estratégia experimental para determinar os diferentes tipos de carbono presentes nos RCP.

Foi também determinado o carbono orgânico dissolvido (DOC) em água durante os processos de lixiviação (DIN 38414-S4), através do equipamento *5000A-Shimadzu* (Apêndice B). O DOC foi determinado de forma indirecta, medindo o carbono total dissolvido (DTC) e o carbono inorgânico dissolvido (DIC), ou seja, o carbono orgânico dissolvido é medido como TOC no eluato,

$$\text{DOC} = \text{DTC} - \text{DIC} \quad (2.17)$$

O tratamento do resíduo sólido com *HCl* (1M), permitiu concluir que o teor de *C* detectado na amostra por análise elementar tinha sido reduzido para 1,01%, o que corresponde a 35,6% da quantidade inicial. Os resultados obtidos para a mesma amostra (A5) em 5 ensaios de lixiviação encontram-se representados na Figura 2.26, onde se indica também o valor médio.

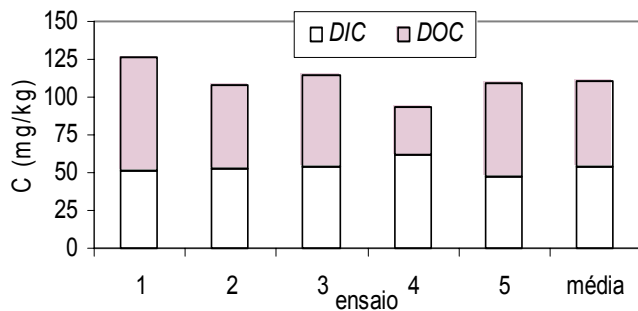


Figura 2.26- Carbono orgânico dissolvido (DOC) e carbono inorgânico dissolvido (DIC) em 5 lixiviações (DIN 38414).

De acordo com a metodologia indicada na Figura 2.25, os resultados obtidos para a amostra A5 foram os seguintes:

<p>Fase sólida: (análise elementar)</p>	}	TC* = 2,84 ± 0,41% (28400 mg/kg)
		TOC = 35,6% × TC* = 1,01% (10110 mg/kg)
<p>Fracção dissolvida, x=0,4%</p>		CC = 64,4% × TC* = 1,83% (18290 mg/kg)
<p>Fase líquida: (5000A-Shimadzu, após DIN 38414)</p>	}	DTC = 110,2 mg/kg
		DOC = 56,9 mg/kg
		DIC = 53,3 mg/kg

Para a amostra A5, o carbono total (TC*) é 2,85%, dos quais 35,6% é orgânico (TOC) e 64,4% é inorgânico (CC), o que significa que a quantidade de TOC estimada é ≈10 g/kg. Hjelm *et al.* (1994) indicam valores de 8 g/kg para resíduos de precipitadores electrostáticos.

Da quantidade total de carbono presente, apenas se dissolvem em água cerca de 110 mg/kg, o que corresponde a uma fracção de 0,4%. Da fracção dissolvida, cerca de 52% é carbono orgânico (DOC) e 48% é carbono inorgânico (DIC). O Decreto-Lei nº 152/2002 estabelece como limites máximos para o TOC ⁽ⁿ⁾ os valores de 400 mg/kg, 1000 mg/kg e 2000 mg/kg, para um resíduo ser classificado como inerte, não perigoso e perigoso, respectivamente. Comparando estes limites com o valor de DOC (56,9 mg/kg), conclui-se que este parâmetro não é problemático em termos ambientais.

Para caracterizar as diversas formas de carbono, podem ser utilizadas estratégias mais complexas, envolvendo técnicas complementares à análise elementar, tais como a análise termogravimétrica, espectroscopia de massa (MS), FTIR, GC-MS [Ferrari *et al.*, 2002]. Alguns estudos referem que alguns dos métodos regularmente aplicados para determinar a matéria orgânica biodegradável (LOI e TOC) sobrestimam aquela quantidade [van der Sloot *et al.*, 2001a].

⁽ⁿ⁾ – o TOC (carbono orgânico total) num eluato é igual ao DOC (carbono orgânico dissolvido).

A Tabela 2.24 permite comparar os valores médios obtidos nos RCP para os diversos elementos com os valores indicados na literatura, podendo concluir-se que há concordância na generalidade dos casos, e que as técnicas de análise e metodologias usadas neste estudo foram adequadas.

Tabela 2.24- Comparação dos conteúdos elementares totais (TC) com valores da literatura (em mg/kg ou %).

	Média de 5 amostras	Van Herck <i>et al.</i> (2000)	Le Forestier <i>et al.</i> (1998)	Alba <i>et al.</i> (1997)	Abe <i>et al.</i> (1996)	Kida <i>et al.</i> (1996)	Eighmy <i>et al.</i> (1995)
Pb	2143	3400	2780	3117	1600	2400	27000
Cd	72	300	126	132	46	40	1660
Zn	5416	12000	8211	11392	4900	5500	104400
Cr	225	600	217	276	400	120	494
Ni	103	200	52	52	(c)	17	70
Cu	555	800	434	465	440	550	2220
K	27×10 ³	65×10 ³	17×10 ³	36×10 ³ (b)	21×10 ³	55×10 ³	109×10 ³
Na	29×10 ³	54×10 ³	15×10 ³	30×10 ³ (b)	21×10 ³	58×10 ³	84×10 ³
Ca	310×10 ³	229×10 ³	274×10 ³	198×10 ³ (b)	137×10 ³	180×10 ³	46×10 ³
Fe	12×10 ³	17×10 ³	8,4×10 ³	10×10 ³ (b)	15×10 ³	11×10 ³	<1,6×10 ³
Al	36×10 ³	107×10 ³	36×10 ³	37×10 ³ (b)	54×10 ³	18×10 ³	21×10 ³
Si	64×10 ³	(c)	56×10 ³	70×10 ³ (b)	113×10 ³	49×10 ³	38×10 ³
Cl	119×10 ³ (a)	54×10 ³	183×10 ³	166×10 ³	103×10 ³	150×10 ³	232×10 ³
Hg	12	300	18	2,9	2,7	0,75	9,8
C	4,87%	(c)	2,15%	(c)	5,9%	(c)	(c)
H	1,11%	(c)	(c)	(c)	0,28%	(c)	(c)
N	ND	(c)	(c)	(c)	<0,01%	(c)	(c)
S	1,45%	(c)	1,11%	(c)	0,56%	(c)	(c)
O	19,2%	(c)	(c)	(c)	4,5%	(c)	(c)
País	Portugal	Bélgica	França	Espanha	Japão	Japão	Canadá
Alimentação	RSU	RSU	RSU	50%RDF+RSU	RSU	RSU	RSU
Digestão	HNO ₃ + HCl	(c)	LiBO ₂ +HNO ₃	HNO ₃ /HF/HClO ₄	(c)	HNO ₃ + HCl	NAA
Resíduo	CV+SDSR+FF	ESP	SDSR	SDSR+ESP	CV	ESP	ESP

(a)- a determinação de Cl é indicada na secção seguinte; (b)- determinado por XRF (fluorescência de raios-x); (c)- não indicado; NAA- *Neutron Activation Analysis*; ND- não detectado; RSU-resíduos sólidos urbanos CV-cinzas volantes; SDRS-resíduo de *scrubber* semi-húmido; FF- filtro de mangas; ESP- precipitadores electrostáticos; RDF- *refused-derived fuel*.

2.4.2- Quantidade potencialmente lixiviável

A quantidade potencialmente lixiviável (TA- *total availability*) é definida como sendo a quantidade máxima de um constituinte que pode ser libertada em condições de lixiviação agressiva (com pH ácido). Em geral, a norma adoptada para determinar este parâmetro é a NEN 7341 (1995), apresentando-se um resumo no Apêndice A, e a Figura 2.27 mostra o equipamento usado neste estudo, que compreende um controlador de pH, uma bomba peristáltica e um agitar magnético. O teste consiste em fazer duas extracções em série a pH 7 e 4, durante 3 h cada, usando uma razão L/S igual a 50 em cada caso, sendo as 2 soluções combinadas antes de serem efectuadas as quantificações. Na extracção com pH=7 são lixiviados sobretudo os oxi-aniões, e quando o pH=4 são os catiões os mais extraídos [Eighmy *et al.*, 1995]. As condições experimentais subjacentes à norma NEN 7341, foram estabelecidas de modo a não haver limitações de solubilidade, mas dependendo dos casos, a quantidade potencialmente lixiviável de um elemento pode ser ou não muito inferior ao conteúdo total. Com a excepção de alguns metais anfotéricos (*e.g. Pb*), a quantidade TA pode ser entendida como a *driving force* para os processos de lixiviação, sendo um parâmetro frequentemente determinado [Fallman, 1997; Mizutani *et al.*, 1996; Eighmy *et al.*, 1995].



Figura 2.27- Equipamento usado na determinação da quantidade potencialmente lixiviável (TA) norma NEN 7341.

Fallman (1997) realizou um estudo detalhado acerca da influência das diversas variáveis a considerar no procedimento da norma NEN 7341, tendo concluído que as principais são o tamanho das partículas, a razão L/S e o tempo da segunda extracção em que o pH é 4. Este teste requer a redução de tamanhos das partículas através de moagem, de modo a que pelo menos 95% em massa tenha um diâmetro inferior a 125 µm. Na Tabela 2.25 indica-se o valor médio da quantidade potencialmente lixiviável (TA) para diversos elementos, tendo sido efectuados no mínimo três ensaios experimentais para cada amostra.

Tabela 2.25 – Quantidade potencialmente lixiviável (TA), para diferentes elementos nas amostras A1-A5.

Elemento		Amostras					Média
		A1	A2	A3	A4	A5	
Pb	TA (mg/kg)	189	104	94	216	108	142
	TA/TC ₂ (%)	8	5	5	9	5	6
Cd	TA (mg/kg)	52	48	57	86	83	65
	TA/TC ₃ (%)	80	84	77	99	100 ^(a)	90
Zn	TA (mg/kg)	2279	1700	3013	4360	3328	2936
	TA/TC ₂ (%)	39	40	53	69	67	54
Cr	TA (mg/kg)	40	25	24	28	45	32
	TA/TC ₂ (%)	15	11	11	15	20	14
Ni	TA (mg/kg)	9	19	25	26	10	18
	TA/TC ₂ (%)	7	16	22	30	17	18
Cu	TA (mg/kg)	136	115	249	288	262	210
	TA/TC ₂ (%)	24	25	38	48	52	38
K	TA (g/kg)	24,9	25,9	23,6	28,6	32,5	27,1
	TA/TC ₁ (%)	88	91	97	100 ^(a)	100 ^(a)	100
Na	TA (g/kg)	23,8	23,5	24,2	28,4	29,3	25,8
	TA/TC ₁ (%)	81	81	86	100 ^(a)	88	88
Fe	TA (mg/kg)	20	35	59	46	17	35
	TA/TC ₂ (%)	0,2	0,2	0,4	0,5	0,2	0,3
Al	TA (mg/kg)	1176	664	1022	1190	1152	1041
	TA/TC ₂ (%)	3	2	3	3	3	3
Si	TA (g/kg)	3,4	3,5	14,8	12,2	8,9	8,6
	TA/TC ₃ (%)	8	6	23	15	13	13
Cl ⁻	TA (g/kg)	118,9	106,4	101,1	131,9	138,3	119,3
	TA/TC (%)	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	≈100
SO ₄ ²⁻	TA (g/kg)	nd	nd	nd	nd	nd	62,4
	TA/TC (%)	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	≈100

(a)- TA/TC são ligeiramente >100%, pelo que fisicamente se admite significar 100% ;(b)- TC não foi determinado; nd- não determinado.

A fracção potencialmente lixiviável é também indicada para cada caso, através da razão entre TA e o valor obtido para o conteúdo elementar total, TC. Tendo sido efectuados diversos tipos de digestão, os valores considerados para cada elemento resultam da digestão do tipo TC₂ para o *Pb*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu*, *Fe* e *Al*; da digestão TC₁ em relação ao *K* e *Na*; e TC₃ para o *Cd* e *Si*. Em relação ao *Cl* não é possível determinar a quantidade total através dos métodos de digestão ácida, uma vez que em condições fortemente oxidantes como é o caso, o cloro tende a evaporar-se na forma de *Cl*₂ [IAWG, 1997]. As técnicas recomendadas para determinar os halogéneos e sulfatos são as que envolvem fusão alcalina [Sawell *et al.*, 1995]. No entanto, como o *Cl* é um elemento muito solúvel, vai considerar-se que a quantidade determinada nos testes NEN 7341 corresponde à quantidade total presente no resíduo, sendo indicada na literatura idêntica estratégia [Marani *et al.*, 2003; Van Herck *et al.*, 2000]. Na Tabela 2.25, os valores médios dão uma indicação dos teores que podem ser libertados para o meio ambiente para cada um dos elementos considerados. Estes resultados foram representados nas Figuras 2.28 onde é indicada a quantidade potencialmente lixiviável (TA) para os diversos elementos considerados mais problemáticos (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu*), indicando-se os valores médios (■) e as determinações individuais (○). Nesta figura inclui-se também o valor médio de TA (recta a tracejado), o valor de TC, e razão TA/TC (através da representação em colunas).

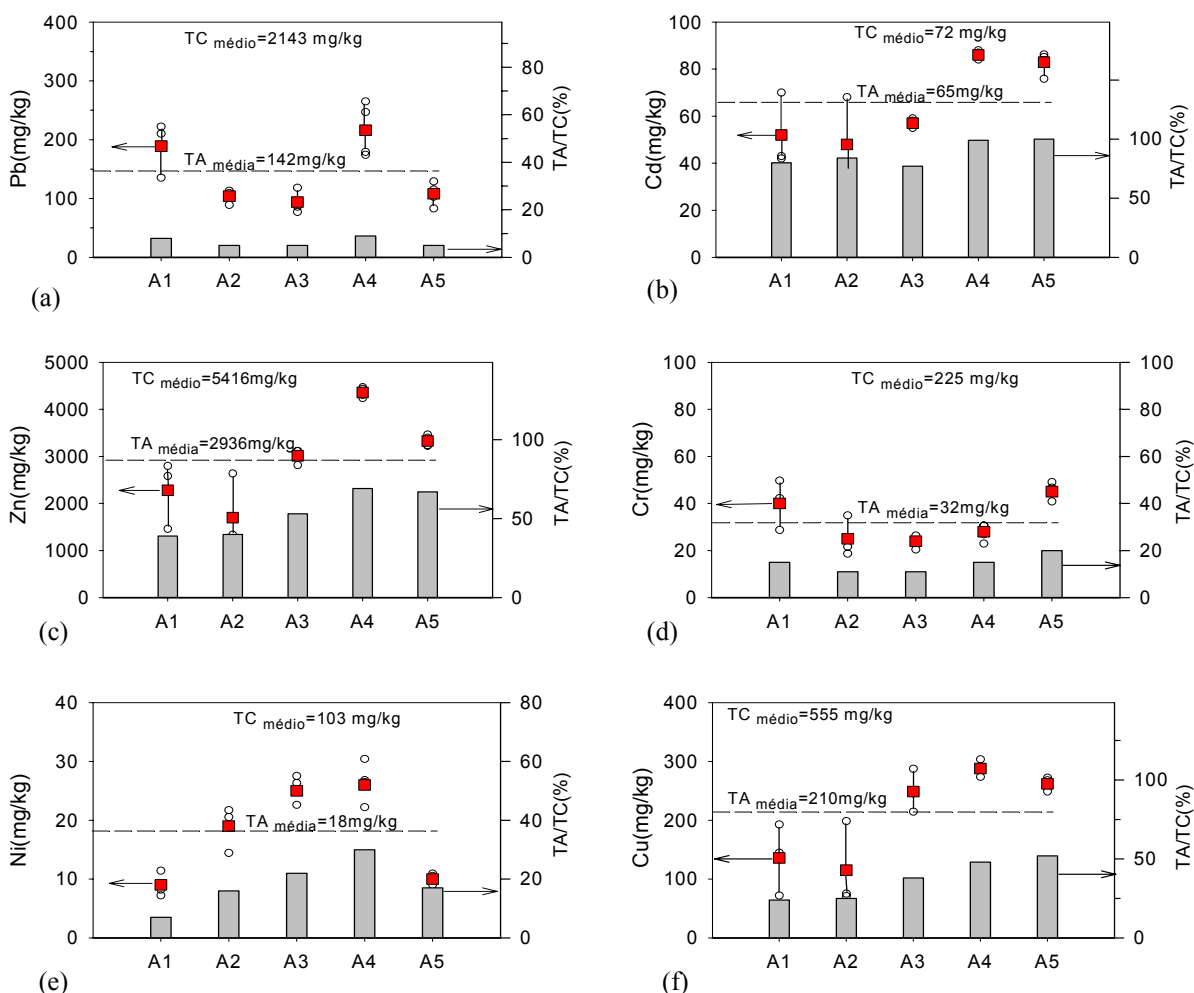


Figura 2.28- Quantidade TA, (■)- valor médio e (○)- valores determinados. Razão TA/TC para (a)- *Pb*; (b)- *Cd*; (c)- *Zn*; (d)- *Cr*; (e)- *Ni*; (f)- *Cu*.

A partir dos pontos obtidos (○) é possível observar a dispersão de valores em cada caso. Neste ensaio (NEN 7341) o pH é mantido próximo dos valores pretendidos com auxílio de um controlador que

adiciona sempre que necessário gota a gota uma solução aquosa de HNO_3 . Quando os RCP são colocados em água, o pH da solução é francamente básico ($pH > 12$) e no início de cada extracção havia alguma dificuldade em manter o pH no valor desejado. Em geral, ocorriam oscilações entre 6,5-7,4 e 3,6-4,3 para a 1ª e 2ª extracções, respectivamente. Estas variações no valor de pH podem justificar de algum modo, parte da dispersão nos resultados obtidos. Para as soluções resultantes deste tipo de ensaios também foi feito controlo interlaboratorial, analisando aleatoriamente algumas soluções, o que permitiu concluir que os resultados são fiáveis, ocorrendo erros máximos na ordem dos 10%.

Na Figura 2.29 indicam-se os valores de TA/TC para todos os elementos, com o objectivo de destacar os diferentes comportamentos.

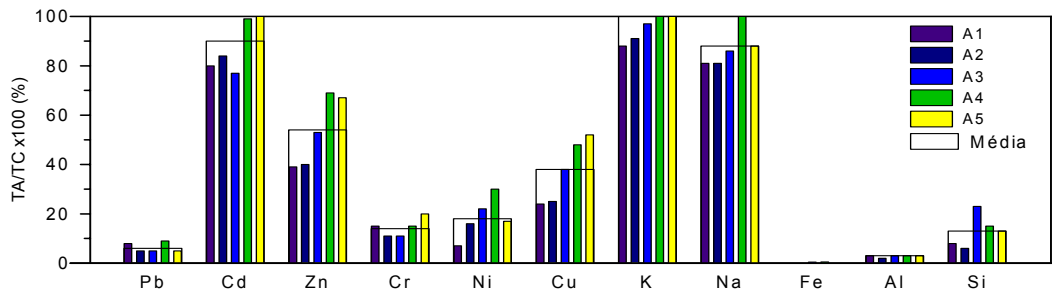


Figura 2.29 - Razão TA/TC (%) para diversos elementos.

Com base nos resultados da Tabela 2.25 e das Figuras 2.28 e 2.29 pode concluir-se:

Pb- apenas 6% da quantidade total presente é extraída nos ensaios *TA*. Idêntico resultado foi obtido noutros estudos, sendo referido que este teste falha para este elemento [Astrup, 2003; Mizutani *et al.*, 1996; Jurkovicová *et al.*, 1994]. Um dos factores que contribui para este resultado tem a ver com o facto de os valores de pH usados no teste (7 e 4) pouco promoverem a lixiviação do *Pb*, uma vez que, tal como será demonstrado nas secções seguintes, este elemento tem um comportamento classificado como anfotérico, ou seja, é solubilizado sobretudo para pH baixo (<4) e para pH elevado (>12);

Cd - é extraído na ordem dos 90%, e tal como será justificado a seguir, a extracção terá lugar em maior extensão quando o $pH=4$;

Zn, *Cu* - a solubilização é em média cerca de 50% e 40%, respectivamente, da quantidade presente no resíduo, pelo que estes elementos podem ser extraídos com alguma facilidade. Este facto pode ter interesse tendo em vista a recuperação destes elementos através de métodos de separação;

Cr, *Ni*- a *driving force* destes elementos para os processos de lixiviação é menor do que 20%;

K e *Na* - normalmente associados a sais solúveis podem ser extraídos quase na totalidade;

Fe, *Al*, *Si*- sendo em geral espécies geologicamente estáveis, são os elementos analisados que lixiviam em menor extensão;

Cl, SO_4^{2-} - admite-se que as quantidades *TA* são idênticas aos teores totais (*TC*), para ambos os aniões. As determinações de sulfatos nas soluções do teste *TA* foram sempre complicadas, uma vez que a coluna usada na cromatografia iónica permitia a separação de cloretos, nitratos e sulfatos, e como o pH era controlado através de uma solução de ácido nítrico, o pico relativo aos nitratos era sempre muito grande, dificultando a detecção correcta do pico dos sulfatos.

As fracções *TA/TC* obtidas são idênticas às indicadas na literatura [IAWG, 1997; Eighmy *et al.*, 1995]. Em particular, Eighmy e colaboradores indicam valores para *TA/TC* muito próximos aos obtidos neste estudo para o *Al*, *Cu*, *Pb*, *Si* e *Zn*, referindo também alguma inconsistência para os resultados do *Ca*, relativamente ao qual indicam fracções de 120%.

Capacidade de neutralização de ácidos

Sendo o pH do líquido em contacto com o resíduo, o factor mais importante no controlo da solubilidade dos diversos metais, a capacidade tampão do resíduo desempenha um papel fundamental na manutenção do pH num determinado valor. O resíduo considerado é altamente alcalino, tendo-se verificado em todos os casos que quando os RCP eram colocados em contacto com água os valores de pH eram sempre superiores a 12. Esta característica deve-se ao excesso de leite de cal (solução de $Ca(OH)_2$) usado para neutralizar os gases ácidos provenientes da câmara de combustão ^(o). Mesmo para as escórias, apesar de não ser adicionada cal, também são os minerais de Ca que determinam a alcalinidade do resíduo [Johnson *et al.*, 1995]. A capacidade de neutralização de ácidos (ANC- *acid neutralization capacity*) ou alcalinidade é uma medida da resistência de um material a variações de pH, provocadas por factores externos, tais como a acidificação, absorção de CO_2 , e oxidação [van der Sloot, 2001]. O ANC depende do equilíbrio estabelecido entre os iões H^+ adsorvidos no sólido e os presentes na solução envolvente [van der Sloot *et al.*, 1997], sendo possível através desta propriedade concluir acerca da estabilidade do material a longo prazo [van der Sloot *et al.*, 2001a; Johnson *et al.*, 1995]. Em termos quantitativos, o ANC de um resíduo é uma medida dos miliequivalentes (ou milimoles) de ácido que são requeridos para reduzir o pH de uma grama de resíduo até um determinado valor (usualmente 4 ou 7). Os testes NEN 7341 podem ser usados para estimar o ANC uma vez que é medida a quantidade de ácido usado para manter o pH no valor 7 e no valor 4. No entanto, os resultados obtidos através deste teste podem estar subestimados devido à sua duração (3 h) não ser suficiente para se atingir o equilíbrio. A alcalinidade total pode ser obtida pela soma dos componentes cationicos principais que estão presentes no resíduo na forma de (hidro)óxidos, silicatos e carbonatos [Johnson *et al.*, 1995].

O valor do ANC (meq/g) para um dado valor de pH (ANC_{pHX}) foi calculado através de:

$$ANC_{pHX} (meq / g) = \frac{C_{HNO_3} (mol / L) \times V_{HNO_3} (mL)}{M (g)} \quad (2.18)$$

onde C_{HNO_3} é a concentração do ácido usado (mol/L), V_{HNO_3} o volume de ácido (ml) e M a massa de resíduo (5,0 g). Na Tabela 2.26 são indicados os valores de ANC, determinados a partir da quantidade de ácido usada para manter o pH=7 (ANC_{pH7}) e pH=4 (ANC_{pH4}), para as amostras A1 a A5. Os valores indicados são os valores médios obtidos para os diversos ensaios realizados para cada amostra. O valor de $ANC_{pH=4}$ varia para este resíduo de 7,6 a 9,3meq/g, o que significa que tem uma capacidade tampão considerável e portanto, se for colocado directamente em contacto com as águas das chuvas haverá uma resistência significativa ao abaixamento do seu pH. Na literatura são indicados valores idênticos para resíduos de incineração análogos [Poletini *et al.* 2001]. A variação deste parâmetro entre amostras, traduz a variação da capacidade tampão com a quantidade de $Ca(OH)_2$ usada no controlo industrial de HCl . Para além da abordagem aqui efectuada, o ANC pode também ser determinado através de curvas de titulação tal como se refere mais à frente.

Tabela 2.26- Valores de ANC obtidos para se manter o pH=7 e pH=4, para as amostras A1 a A5.

Amostra	C_{HNO_3} (M)	pH=7		pH=4	
		V_{HNO_3} (ml)	ANC_{pH7} (meq/g)	V_{HNO_3} (ml)	ANC_{pH4} (meq/g)
A1	3,0	8,0	4,8	12,9	7,7
A2	3,0	7,0	4,2	12,7	7,6
A3	3,0	9,0	5,4	14,0	8,3
A4	3,0	10,9	6,5	15,5	9,3
A5	3,0	10,5	6,3	14,6	8,6
		Média	5,4	Média	8,3

^(o) Obtém-se uma solução saturada de $Ca(OH)_2$ através da dissolução de 0,97 g/L, à qual corresponde um $pH \approx 12,4$. O produto de solubilidade do $Ca(OH)_2$ a 25°C é $9,1 \times 10^{-6}$ [Vogel, 1981].

2.4.3- Avaliação de conformidade

Os testes que permitem avaliar a conformidade de um material com limites legais pré-estabelecidos devem permitir boa reprodutibilidade, versatilidade, simplicidade, baixos custos e adaptabilidade à legislação em vigor. Existem diversas normas para avaliar a conformidade de resíduos granulares de acordo com parâmetros de referência pré-estabelecidos, sendo as mais comumente usadas as normas DIN 38414-S4 (1984), TCLP (1992), AFNOR X 31-210 (1998), NEN 7343 (1995). No Apêndice A são indicadas as principais características relativas a estes testes, sendo os três primeiros do tipo descontínuo e agitado e o último do tipo coluna. Na maior parte dos casos, o tempo de lixiviação é de 24 h, uma vez que estudos experimentais mostraram que ao fim deste tempo o sistema se aproxima das condições de equilíbrio para a maioria dos constituintes, havendo por outro lado comodidade de execução experimental. A maioria dos ensaios foram realizados de acordo com a norma DIN 38414-S4, a qual consiste numa extracção descontínua com agitação, durante 24 h numa razão L/S=10. A preferência desta norma deve-se a que é de simples execução, tendo sido também a que deu origem à EN 12457 (norma Europeia recentemente adoptada para avaliação de conformidade de resíduos). O Decreto-Lei nº152/2002, actualmente em vigor, ao estabelecer os limites legais para deposição em aterro refere esta norma, sendo também uma das mais usadas na literatura [Ibáñez *et al.*, 2000; Chimenos *et al.*, 2000; Alba *et al.*, 1997].

A Tabela 2.27 resume os valores médios obtidos para 5 amostras, tendo-se desprezado as medições que estatisticamente correspondiam a extremos ou *outliers*^(p). Os elementos considerados foram *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu*, *Hg*, *K*, *Na*, *Ca*, *Cl* e SO_4^{2-} , tendo sido sempre registado no final dos testes o pH e a condutividade, tal como requerido pela norma.

Tabela 2.27- Resultados obtidos de acordo com a norma DIN 38414-S4 para as amostras A1 a A5.

	Limite	Amostras					Média
		A1	A2	A3	A4	A5	
Número de ensaios, <i>n</i>		8	10	5	6	6	
pH	4< <i>x</i> <13	12,4 ±0,2	12,5 ±0,2	12,9 ±0,1	12,8 ±0,03	12,5 ±0,02	12,6 ±0,3
Cond.(mS/cm)	100	40,8 ±1,1	37,5 ±0,6	38,0 ±0,5	41,3 ±0,8	39,5 ±0,5	39,4 ±2,1
FS (g/L)	nd	24,6 ^(*)	22,2 ±0,4	22,2 ±0,9	26,1 ±0,7	27,2 ±0,5	24,5 ±2,8
DOC (mg/kg)	2000	nq	nq	nq	nq	56,9±19	56,9
Pb (mg/kg)	20	483 ±59	324 ±48	460 ±45	444 ±9	462 ±72	435 ±79
Cd (mg/kg)	5	0,20^(*)	0,15 ±0,06	0,18 ±0,08	0,20 ±0,07	<LD	0,18 ±0,04
Zn (mg/kg)	100	44,0 ±6,0	50,5 ±3,6	63,0 ±4,7	45,9 ±5,3	43,4 ±3,1	49,4 ±10
Cr total (mg/kg)	50	6,54 ±0,74	5,97 ±1,28	6,21 ±1,00	7,26 ±0,77	5,92 ±0,71	6,4 ±0,7
Ni (mg/kg)	20	2,21 ±0,61	2,54 ±0,31	1,74 ±0,37	2,01 ±0,30	0,10 ±0,09	1,7 ±1,2
Cu (mg/kg)	100	0,86 ±0,32	1,38 ±0,45	1,97 ±0,36	1,24 ±0,11	0,17 ±0,07	1,1 ±0,8
Hg (mg/kg)	1	nq	nq	nq	nq	0,189±0,019	0,189
K (g/kg)	nd	27,0 ±1,4	26,6 ±1,0	23,1 ±0,5	22,7 ±0,5	31,8 ±1,3	26,2 ±4,6
Na (g/kg)	nd	22,2 ±1,4	22,4 ±0,7	20,6 ±0,3	24,8 ±0,4	25,6 ±0,3	23,1 ±2,5
Ca (g/kg)	nd	33,8^(*)	40,9±11	51,3 ±5,7	94,5 ±7,6	96,7±10	63,4 ±37
Cl (g/kg)	100	114,5^(*)	98,4 ±2,1	96,3 ±4,4	110,8±2,4	125,1±1,8	109±1,5
SO₄²⁻ (g/kg)	50	19,2^(*)	20,49 ±2,6	nq	nq	15,3±4,1	18,3 ±6,8

FS- fracção solúvel; nd- não definido; nq- não quantificado; LD – limite de detecção; ^(*) – apenas foi efectuada 1 determinação, pelo que não pode ser calculado o intervalo de confiança a 95%.

^(p) No Apêndice D são indicados os critérios para se classificar um determinado valor como extremo ou *outlier*.

Os limites indicados são os estabelecidos no Decreto-Lei nº152/2002 para se considerar um resíduo perigoso. Para cada valor médio, à excepção dos ensaios em que foi feita apenas uma medição, é também referido o valor do intervalo de confiança da média para um nível de confiança de 95%. Nas soluções obtidas através deste tipo de lixiviação, surgiam frequentemente precipitados, pelo que se ajustava o pH para valores menores que 2 antes de se efectuarem as análises por FAAS. Os resultados obtidos foram também representados nas Figuras 2.30 a 2.32, recorrendo a diagramas de caixa e bigodes, onde as caixas representam a gama de valores entre os percentis 25 e 75, a linha no interior das caixas corresponde à mediana (percentil 50), e os bigodes das caixas indicam os valores experimentais correspondentes ao percentil 10 e 90 (no Apêndice D é detalhada a informação contida nestes diagramas). O pH medido nos eluatos, Figura 2.30(a), é francamente básico para todas as amostras, sempre com valores acima de 12. No entanto, através de uma análise ANOVA, verifica-se que as diferenças neste parâmetro são estatisticamente relevantes para se concluir que as amostras são diferentes (ANOVA: $p=5 \times 10^{-5} < 0,05$). Em relação aos resultados da condutividade, Figura 2.30(b), os valores são próximos de 40 mS/cm para todas as amostras, com um mínimo de 36,3 mS/cm para A2 e um máximo de 42,7 mS/cm para A1. Contudo, estatisticamente (ANOVA: $p=2 \times 10^{-8} < 0,05$) as amostras são também diferentes em relação a este parâmetro.

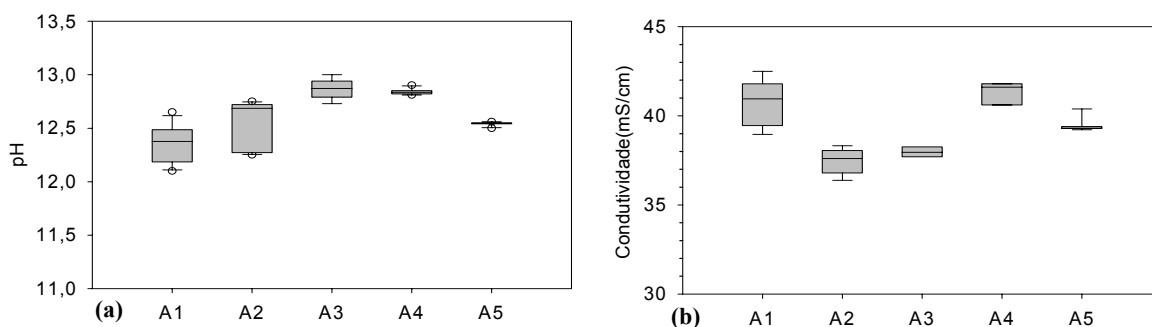


Figura 2.30- (a)- pH; (b)- condutividade nos eluatos dos testes DIN 38414-S4 para as amostras A1 a A5.

Na Figura 2.31(a) indicam-se as fracções solúveis (FS) para as 5 amostras, determinadas de acordo com a norma NF T 90-029 (Apêndice A). Este parâmetro pode também ser designado por sólidos dissolvidos totais (TDS- *Total Dissolved Solids*), e resulta principalmente da dissolução de sais tais como $NaCl$, KCl , $CaSO_4$ e $CaCl_2$ [Abbas *et al.*, 2003; Nzihou e Sharrock, 2002]. Os valores de FS estão compreendidos entre 21,6 g/L para A2 a 26,8 g/L para A4, e em termos médios são libertadas cerca de 24,5 g/L. Uma vez que a fracção solúvel traduz a quantidade de sais em solução, representou-se na Figura 2.31(b) FS em função da condutividade medida nas soluções das diversas amostras, sendo evidente a correlação entre estes parâmetros.

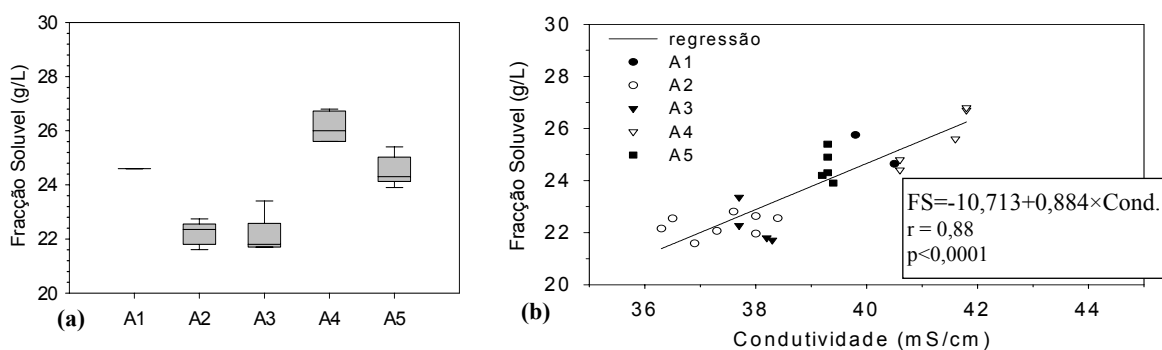


Figura 2.31- Fracção solúvel (a)- para as amostras A1 a A5; (b)- em função da condutividade.

Através de regressão linear, obteve-se a relação indicada na Figura 2.31(b), sendo o coeficiente de correlação, r , igual a 0,88. Apesar deste valor não ser muito elevado, a análise ANOVA associada à regressão conduz a $p < 0,0001$, podendo por isso, concluir-se que a condutividade (variável independente) pode ser usada para prever a FS (variável dependente).

Na Figura 2.32(a)-(j) encontram-se representados os resultados obtidos nos eluatos dos testes DIN 38414 para o Pb , Cd , Zn , Cr , Ni , Cu , K , Na , Ca e Cl . Da análise destes resultados e da Tabela 2.27 pode concluir-se que o Pb e o Cl ultrapassam os limites legais estabelecidos, devendo portanto o resíduo ser considerado perigoso e tratado antes da deposição em aterro. O Pb excede o limite de 20 mg/kg em cerca de 20 vezes, pelo que é considerado o metal pesado mais problemático para este resíduo. O Cl está ligeiramente acima do limite legal, havendo amostras em que a média se situa abaixo (para A2 e A3). Contudo, e tal como já foi referido anteriormente, quando se faz este tipo de comparação, não é o valor médio que se deve comparar mas sim o limite superior do intervalo de confiança. Neste caso, e atendendo aos valores dos intervalos de confiança indicados na Tabela 2.27, deve concluir-se que todas as amostras dão origem a eluatos com valores acima do limite. Em relação aos outros elementos relativamente aos quais a legislação prevê limites (Cd , Zn , Cr , Ni , Cu , Hg , SO_4^{2-}) todos se situam abaixo do valor estabelecido. A quantidade de Cd é cerca de 25× menor que o limite, o Zn 2×, o Cr 8×, o Ni 12×, o Cu 90×, Hg 5× e o SO_4^{2-} 3×, e considerando a dispersão de valores na Figura 2.32, verifica-se que tanto o valor médio como os valores de todas as medições se encontram abaixo dos limites legais. O mesmo se verifica para o Hg e para o SO_4^{2-} , que não foram representados graficamente por existirem poucas determinações experimentais.

As análises interlaboratoriais efectuadas para estas soluções também se revelaram satisfatórias para os elementos considerados, e os resultados obtidos são idênticos aos valores indicados na literatura. Por exemplo, Alba *et al.* (1997) referem que o pH = 12,6 -12,7; TOC = 41-56,9 mg/kg; condutividade = 39,4 - 48,5 mS/cm; Pb = 435 - 480 mg/kg; Zn = 47- 49 mg/kg; Cr = 1,0 - 6,4 mg/kg; Cl = 109 - 155 g/kg; SO_4^{2-} =14,1- 18,3 g/kg; Cd e Ni menores que os limites de detecção.

Através de análises de variância, cujos valores p se indicam na Tabela 2.28, confirma-se que estatisticamente só os teores de Cd e Cr libertados para os eluatos apresentam resultados idênticos para as amostras A1 a A5. Para todos os outros elementos, existe evidência com 95% de confiança, de que as amostras são diferentes.

Tabela 2.28- Resultados ANOVA para os diversos elementos (comparar com $p=0,05$) nas amostras A1-A5.

Elemento	p calculado	Conclusão	Elemento	p calculado	Conclusão
Pb	$8,5 \times 10^{-5}$	Amostras diferentes	K	$1,8 \times 10^{-6}$	Amostras diferentes
Cd	0,74	Amostras idênticas	Na	$1,7 \times 10^{-9}$	"
Zn	$9,3 \times 10^{-5}$	Amostras diferentes	Ca	$3,9 \times 10^{-9}$	"
Cr total	0,45	Amostras idênticas	Cl	$1,5 \times 10^{-13}$	"
Ni	$5,1 \times 10^{-10}$	Amostras diferentes	SO_4^{2-}	0,005	"
Cu	$5,5 \times 10^{-5}$	Amostras diferentes			

Um procedimento de controlo que pode ser introduzido nas análises das soluções que resultam de testes de lixiviação é a determinação do balanço de catiões e aniões, o qual pode ser traduzido matematicamente por:

$$\sum z_i C_{i,pos} = \sum z_i C_{i,neg} \quad (2.19)$$

onde z_i é a carga dos iões (positivos ou negativos), $C_{i,pos}$ a concentração dos iões positivos e $C_{i,neg}$ a concentração dos iões negativos em (mmol/L).

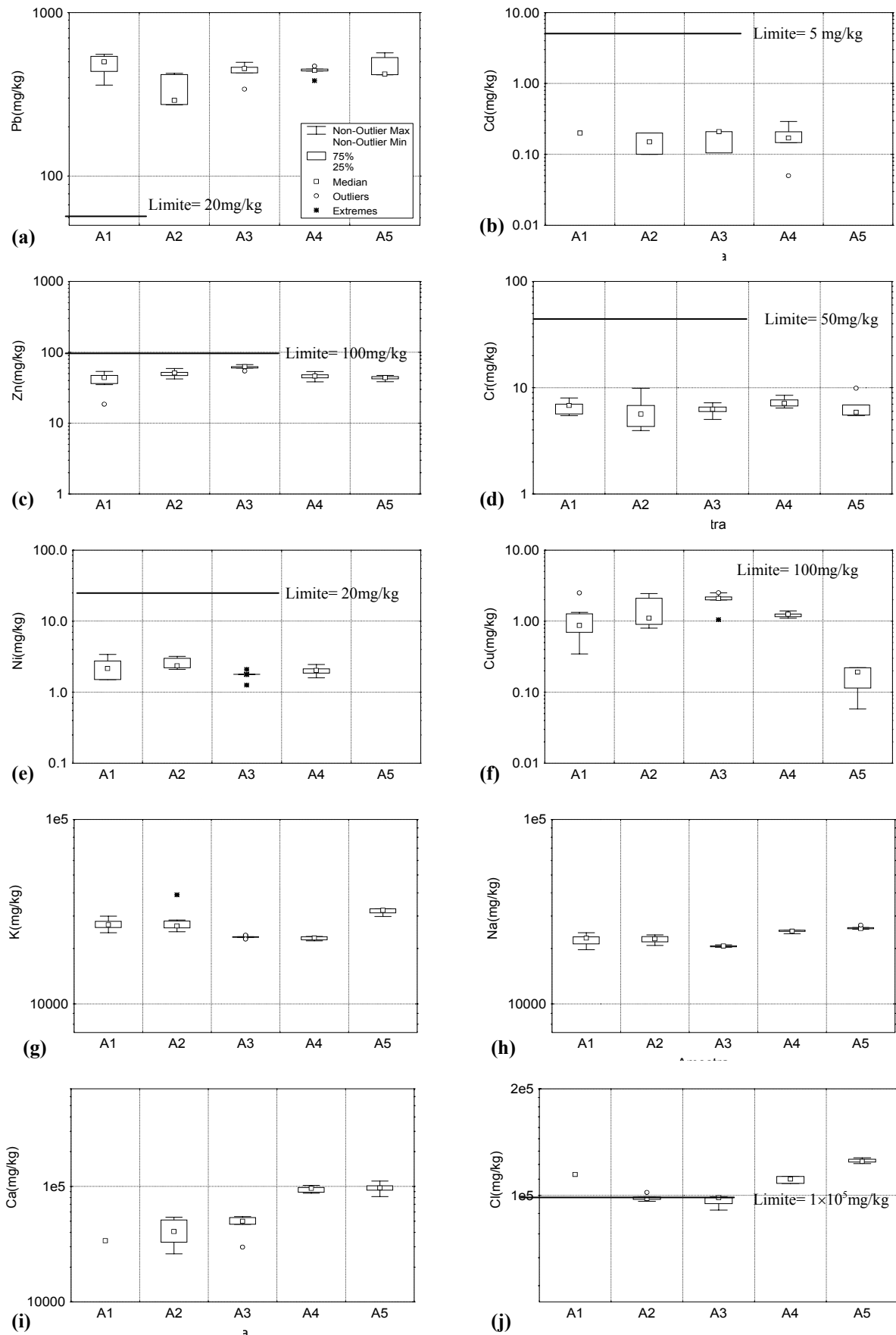


Figura 2.32- Quantidades libertadas nos eluatos dos testes DIN 38414 para (a)- *Pb*; (b)- *Cd*; (c)- *Zn*; (d)- *Cr*; (e)- *Ni*; (f)- *Cu*; (g)- *K*; (h)- *Na*; (i)- *Ca*; (j)- *Cl*.

A soma das cargas positivas deve ser igual à soma das cargas negativas, uma vez que as soluções são electricamente neutras. Os iões positivos presentes em maiores quantidades são o Ca^{2+} , K^+ e Na^+ , e os iões negativos maioritários o Cl^- , SO_4^{2-} e o OH^- , e portanto o balanço virá:

$$2[Ca^{2+}] + [K^+] + [Na^+] = [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad (2.20)$$

Na Figura 2.33 indicam-se os resultados obtidos através da equação (2.20), em relação ao balanço de cátions e aniões para as soluções resultantes dos testes DIN 38414, para as amostras A1 e A2 e para a média das 5 amostras.

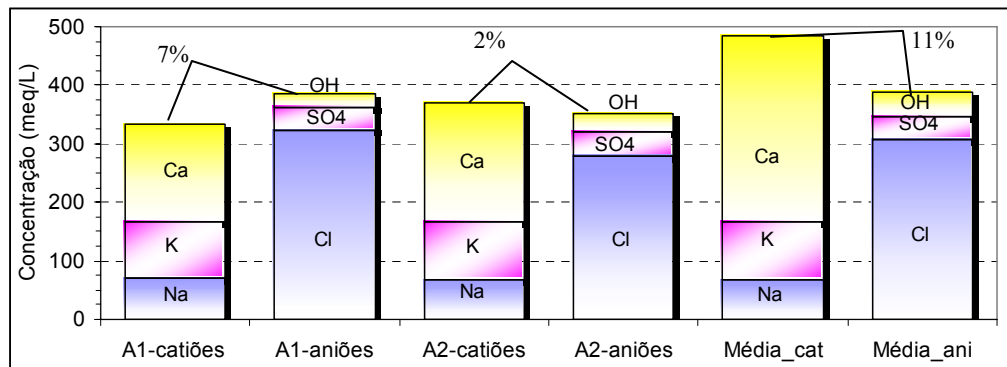


Figura 2.33- Balanço de cátions e aniões para as soluções resultantes dos testes DIN 38414, para as amostras A1 e A2 e para a média das 5 amostras.

Os balanços de cátions e aniões em geral são concordantes, e os valores percentuais da Figura 2.33 correspondem ao erro $[(\sum \text{cátions} - \sum \text{aniões}) / (\sum \text{cátions} + \sum \text{aniões}) \times 100\%]$, o qual é 7% para A1, 2% para A2, e 11% para a média das cinco amostras. Pode então concluir-se que em termos de iões maioritários são quantificados os iões principais. De notar que tanto a espectroscopia de absorção atômica como a cromatografia iónica conduzem a resultados globais, não sendo discriminada a especiação de cada elemento presente em solução. Os resultados mostram ainda que o Cl^- e o Ca^{2+} são as espécies mais abundantes na solução dos testes com água.

A força iónica, I (mol/L) de uma solução é definida matematicamente por:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (2.21)$$

sendo c_i a concentração do ião i (mol/L) e z_i a carga do ião i . Através desta equação e atendendo apenas às moles dos iões maioritários, pode estimar-se o valor de I das soluções em análise. Neste caso, atendendo aos teores médios indicados na Tabela 2.27, às massas molares dos diversos elementos (Apêndice F), e a que se usou a razão $L/S=10$, existem 67 mmol/L de K^+ , 100 mmol/L de Na^+ , 158 mmol/L de Ca^{2+} , 307 mmol/L de Cl^- , 19 mmol/L de SO_4^{2-} e 42 mmol/L de OH^- , pelo que uma estimativa para a força iónica destas soluções é 0,61M. Para obter o valor exacto de I , ter-se-ia de considerar a totalidade dos iões presentes em solução. Nos testes de lixiviação, à medida que L/S diminui, a força iónica aumenta (há mais iões em solução), sendo referido na literatura que para condições específicas, é possível atingir valores de 20M [IAWG, 1997]. De acordo com a força iónica estimada, as equações de Debye-Huckel e de Davies não podem ser usadas para estimar os coeficientes de actividade nas soluções resultantes dos testes DIN 38414, uma vez que têm limites de aplicabilidade de 0,005 e 0,5M, respectivamente.

No Apêndice C indica-se para o caso do Pb , o cálculo da incerteza na medição de concentrações nos eluatos da norma DIN38414-S4, através de absorção atômica com chama, tendo sido demonstrado que para uma quantificação de 638 mg/kg, e com um factor de cobertura $k=2$, a incerteza associada é ± 24 mg/kg. De referir que a calibração e o processo de diluição para análise são as fases que requerem mais cuidado em termos experimentais.

Para a amostra A1, para além da norma DIN 38414, foram também realizados ensaios de acordo com as normas TCLP, AFNOR X 31-210, e os resultados são indicados na Tabela 2.29 e na Figura 2.34. Mais uma vez se observa que o *Pb* excede os limites legais estabelecidos em todos os casos. As quantidades obtidas através dos testes DIN 38414 e AFNOR X 31-210 são idênticas, o que era esperado, devido à semelhança da metodologia experimental. Em relação aos resultados obtidos através da norma TCLP as diferenças são evidentes para a generalidade dos elementos, devido a que o líquido de lixiviação é agora uma solução de ácido acético, em vez de água como nos casos anteriores. Para o *Pb*, comparando os valores obtidos nos eluatos dos 3 tipos de normas com a quantidade potencialmente lixiviável (TA- norma NEN 7341), pode verificar-se que em qualquer dos testes esta quantidade é excedida. Este facto permite reafirmar que o teste através do qual se obtém TA falha para o caso do *Pb*. Para os outros elementos, a quantidade extraída nestes testes de conformidade é bastante inferior àquela que pode vir a ser libertada para o meio ambiente e que foi determinada pela norma NEN 7341. Refira-se o caso do *Zn*, relativamente ao qual podem ser libertados mais de 2000 mg/kg, e nos eluatos dos 3 testes de conformidade são extraídos menos de 60 mg/kg.

Tabela 2.29- Quantidades libertadas (mg/kg) nos testes DIN 38414, X 31-210 e TCLP, para a amostra A1.

	n	Pb		Zn		Cr		Ni		Cu	
		medido	limite	medido	limite	medido	limite	medido	limite	medido	limite
DIN 38414	8	483	20	44,0	100	6,5	50	2,2	20	0,9	100
AFNOR X 31-210	4	521	33	55,5	166	3,0	3	1,8	33	0,9	---
TCLP	5	209	100	32,4	---	10,0	---	5,3	---	2,5	---
TA	3	189		2279		40		9		136	

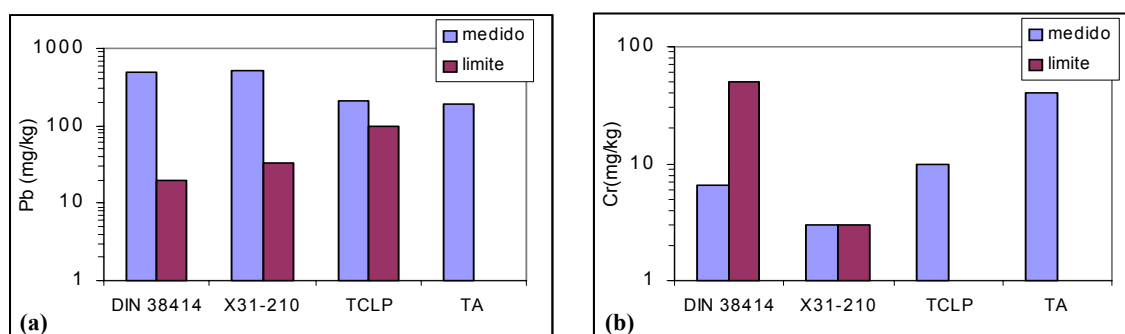


Figura 2.34- Quantidades libertadas através das normas DIN 38414, AFNOR X 31-210 e TCLP e respectivos limites legais; quantidade potencialmente lixiviável (TA) para (a)- *Pb*; (b)- *Cr*.

Em relação ao *Cr*, a Figura 2.34(b) mostra que o limite relativo à norma DIN para o *Cr total* não é excedido. Para a norma AFNOR X 31-210, o limite é relativo ao *Cr (VI)*, e a quantidade medida é relativa ao *Cr total*. Deste modo, se todo o crómio estiver no estado de oxidação *VI* este elemento poderá ser problemático. A norma TCLP não estabelece limite para este elemento. Apesar de terem sido medidos, não se indicam os resultados relativos aos elementos maioritários (*K*, *Na*, *Ca*, *Cl*) porque qualquer que seja o teste, as quantidades lixiviadas são sempre idênticas às anteriormente apresentadas.

Foram também realizados testes através da norma NEN 7343, a qual permite avaliar a conformidade de um material. Contudo, por se tratar de uma metodologia substancialmente diferente das aqui consideradas, os resultados experimentais serão apresentados e analisados mais à frente.

2.4.4- Especificação química e constituição mineralógica

A especificação química pode ser entendida como sendo a identificação e quantificação de diferentes espécies químicas, formas ou fases em que os elementos químicos ocorrem [Tack e Verloo, 1995a]. Este conceito é muito importante uma vez que as características e a toxicidade dos materiais não dependem apenas da concentração dos elementos poluentes, mas também da especificação desses poluentes. Na verdade, a toxicidade dos metais depende *i)*- das constantes de estabilidade relativa dos vários ligandos aos metais; *ii)*- da afinidade dos organismos aos metais; *iii)*- da libertação dos metais com ligandos através de degradação biológica; *iv)*- das condições fisiológicas e da viabilidade dos organismos; *v)*- da acção competitiva entre iões. Este tipo de análise assume importância, nomeadamente quando se pretende avaliar o impacto de metais no meio ambiente. A natureza das fases sólidas determina o comportamento de lixiviação de um material, bem como o tipo de gestão e de tratamento mais adequados. Por exemplo, o crómio hexavalente é mais tóxico que o trivalente, e o $ZnCl_2$ é muito mais solúvel que o $ZnCO_3$ [Le Forestier e Libourel, 1998]. Para conhecer a natureza das fases sólidas deve determinar-se a morfologia, a mineralogia, as associações elementares e os estados de valência das diferentes espécies químicas. Esta caracterização pode envolver pré-tratamento das amostras sólidas, sendo usual o recurso à secagem, redução do tamanho de partículas e separação magnética e/ou por densidades. Estas operações devem ser efectuadas com o maior cuidado uma vez que podem interferir na caracterização subsequente, pelo que a determinação da especificação química deve ser realizada através de técnicas e métodos complementares. Neste sentido podem distinguir-se duas metodologias distintas: *(i)*- dissolução selectiva; *(ii)*- análise directa das fases sólidas. O método de dissolução selectiva de fases é bastante usado para determinar algumas das espécies mais comuns [Kirk *et al.*, 2002; Korolewicz *et al.*, 2001; Van Herck *et al.*, 2000, 2001; Wunsch *et al.* 1996; Tack e Verloo, 1995a,b; Kirby e Rimstidt, 1993; Fraser e Lum, 1983]. O procedimento mais conhecido é o método de Tessier, o qual apesar de ter sido desenvolvido para solos e sedimentos, pode ser usado para outros materiais, nomeadamente para análise de *Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn* através de absorção atómica [Tessier *et al.*, 1979].

A análise sem desintegração da fase sólida pode ser efectuada através do uso de inúmeras técnicas, as quais podem envolver alguma complexidade na interpretação dos resultados. Na Tabela 2.30 são classificadas diversas técnicas (no Apêndice B são descritas o XRD, XRF, DTA e SEM) que permitem avaliar a especificação química nas partículas sem qualquer pré-tratamento ou em secções finas, junto à superfície ou ao nível da camada atómica superficial [IAWG, 1997].

Tabela 2.30- Métodos de análise para determinar a especificação química de sólidos.^(a)

Localização dos elementos	Tipo de Análise			
	morfologia	mineralogia	associação de elementos/ composição	ligação entre elementos e valência
<i>Bulk</i> (partículas intactas)	TLM; SEM	XRD; DTA	SEM/XRM; XRF	NMR
<i>Bulk</i> (partículas seccionadas)	Petrografia	Petrografia	SEM/XRM; STEM/XRM; XRF	FTIR; RS
Junto à superfície			AES; XPS; SIMS	FTIR; RS
Camada atómica superficial	STM			EXAFS

Em estudos exaustivos, Eighmy e colaboradores usaram diversas destas técnicas para determinar a especificação em amostras de precipitadores electrostático (ESP) e de escórias de incineração de RSU [Eighmy *et al.*, 1994,1995]. Os trabalhos envolveram XRPD, SEM/XRM, AES, SIMS, XPS, HPLC e SEM, sendo referido que são os minerais maioritários que determinam por

^(a) TLM- *Transmitted Light Microscopy*; SEM- *Scanning Electron Microscopy*; STM- *Scanning Tunnelling Microscopy*; XRD- *X-Ray powder Diffraction*; DTA- *Differential Thermal Analysis*; SEM/XRM- *Scanning Electron Microscopy/X-ray Microprobe Analysis*; XRF- *X-Ray Fluorescence Spectroscopy*; STEM/XRM- *Scanning-Transmission Electron Microscopy/X-ray Microprobe Analysis*; AES- *Auger Electron Spectroscopy*; XPS- *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; SIMS- *Secondary Ion Mass Spectroscopy*; NMR – *Nuclear Magnetic Resonance*; FTIR- *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; RS – *Raman Spectroscopy*; EXAFS- *Extended X-Ray Adsorption Fine Structure*.

dissolução e reprecipitação as características principais do líquido de lixiviação tais como pH, E_h e força iónica. O comportamento de lixiviação dos elementos traço é muitas vezes determinado por processos de adsorção. De acordo com Forestier e Libourel (1998), a complexa mineralogia dos resíduos de incineração resulta dos diversos processos que ocorrem durante a combustão dos RSU e tratamento dos gases, sendo os mais importantes a volatilização, fusão, cristalização, vitrificação, condensação e precipitação. A maioria dos elementos litofílicos surge nas partículas grandes. Por outro lado, os elementos com elevado ponto de ebulição, como *W*, *Mo*, *Zr*, *Ti*, *Co*, *Al*, *Si*, *Ba* e *Sr*, não volatilizam durante a combustão, mas fundem. Os elementos alcalinos (também litofílicos), tais como *Na* e *K*, sofrem em geral volatilização seguida de condensação.

No presente estudo, das técnicas de análise referidas na Tabela 2.30, foram usadas SEM, XRF, XRD, DTA. Os resultados de SEM foram analisados anteriormente na secção 2.3.1 no âmbito da determinação da morfologia das partículas. As análises através XRF foram apresentadas na secção 2.4.1, tendo sido identificados cerca de 20 elementos presentes nos RCP. Contudo, através desta técnica não foram realizadas quantificações em termos de óxidos presentes, uma vez que não se possuíam padrões adequados. As análises térmicas (DTA) serão examinadas mais à frente no Capítulo 5, tendo sido possível concluir que os carbonatos de cálcio podem constituir uma importante fracção do resíduo. Assim, apresenta-se nesta secção apenas a discussão dos resultados obtidos por XRD (Philips PW1710), para as amostras A2 e A5, tendo-se obtido os espectros das Figuras 2.35 e 2.36. A identificação dos minerais foi efectuada com o auxílio da base de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Tal como se previa, a mineralogia dos RCP é bastante complexa, tendo sido possível contudo, classificar a generalidade dos picos das Figura 2.35 e 2.36. Foram identificados 9 minerais como fazendo parte do resíduo: halite (*NaCl*); silvite (*KCl*); calcite (*CaCO₃*); anidrite (*CaSO₄*); quartzo (*SiO₂*); gelenite (*Ca₂Al(AlSiO₇)*); hematite (*Fe₂O₃*); portlandite (*Ca(OH)₂*) e hidroxiclreto de cálcio (*CaOHCl*). Como se pode verificar da Figura 2.36, as duas amostras A2 e A5 são bastante semelhantes em termos mineralógicos.

Com o objectivo de comparar estes resultados (XRD) com os anteriormente obtidos por digestão ácida e através dos testes para a quantidade potencialmente lixiviável (TA), foi resumida a informação da Tabela 2.31. Com base nas alturas dos picos presentes na Figura 2.36, foi atribuída uma classificação de (+) ou (-) às fases presentes nos espectros, que representam uma indicação das quantidades relativas das diferentes espécies nas amostras A2 e A5, significando a designação (~) que não é claro quais são as fases com picos mais altos. A partir dos resultados de XRD pode concluir-se que as fases *KCl*, *NaCl* e *CaOHCl* estão presentes em maiores quantidades na amostra A5 do que na A2, estando os teores totais, TC, em concordância com este facto (maiores quantidades de *Na* e *K* para A5, Tabela 2.31). Os resultados relativos à quantidade potencialmente disponível, TA (Tabela 2.31), confirmam as conclusões em relação ao *K* e ao *Na*, bem como em relação a *Cl*. As previsões dos espectros de XRD relativamente aos sulfatos são confirmados através dos teores calculados em TA, estando o anião em maior quantidade na amostra A5. Em relação à quantidade de *Ca*, as conclusões são dificultadas pelo facto deste elemento estar presente em vários compostos (*CaCO₃*, *CaSO₄*, *Ca(OH)₂*, *Ca₂Al(AlSiO₇)*, *CaOHCl*). As quantidades de *Ca* determinadas por digestão são superiores em A5 (Tabela 2.31). Com base nos resultados XRD pode apenas dizer-se que a portlandite (*Ca(OH)₂*) está presente em maiores quantidades para a amostra A5, e o conteúdo em calcite é superior na amostra A2. Este facto pode estar relacionado com a absorção de *CO₂* por parte desta amostra A2, a qual sendo mais antiga esteve mais sujeita a reacções de envelhecimento [Chimenes *et al.*, 2000].

Os resultados que aparentam discordância são relativos ao quartzo, *SiO₂*, em que os espectros de XRD prevêem maior quantidade em A2 do que em A5, e as digestões totais indicam maior teor de *Si* em A5 do que em A2. Contudo, mais uma vez, o que pode estar em causa são as reacções de envelhecimento, as quais podem aumentar a cristalinidade deste mineral. Saliente-se que a difracção de raios-x apenas permite detectar as fases cristalinas. Em relação aos minerais que contêm ferro esta análise não é conclusiva. De qualquer modo, deve referir-se que a combinação de estratégias distintas é sempre vantajosa para validar os resultados experimentais obtidos.

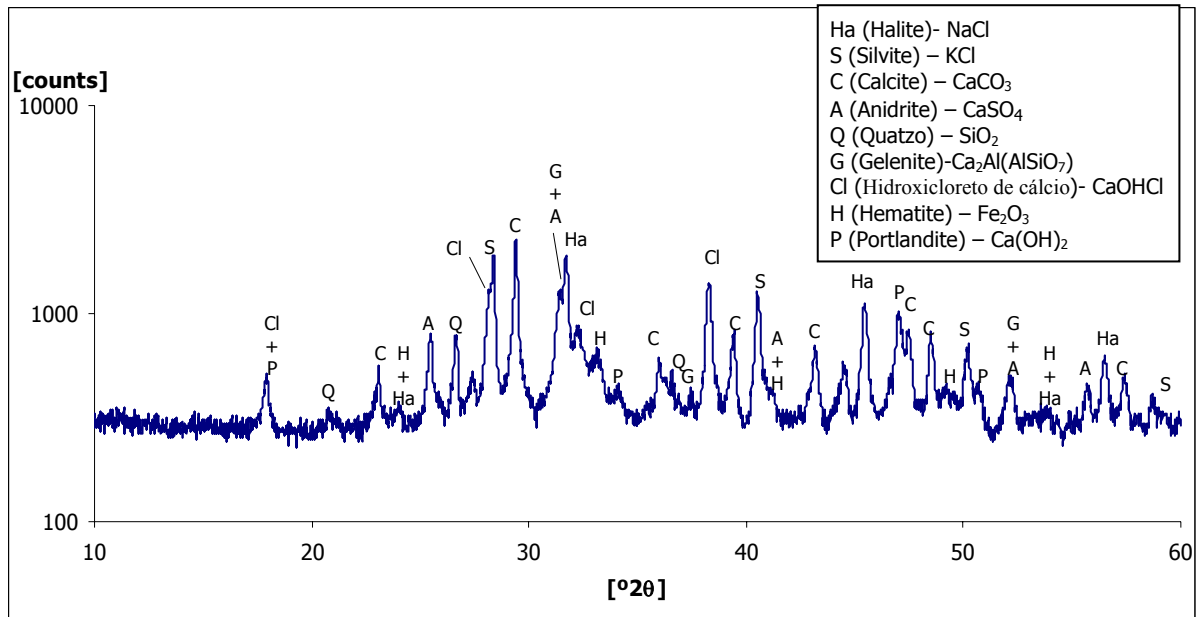


Figura 2.35- Espectro obtido por difração de raios x (XRD) para a amostra A2.

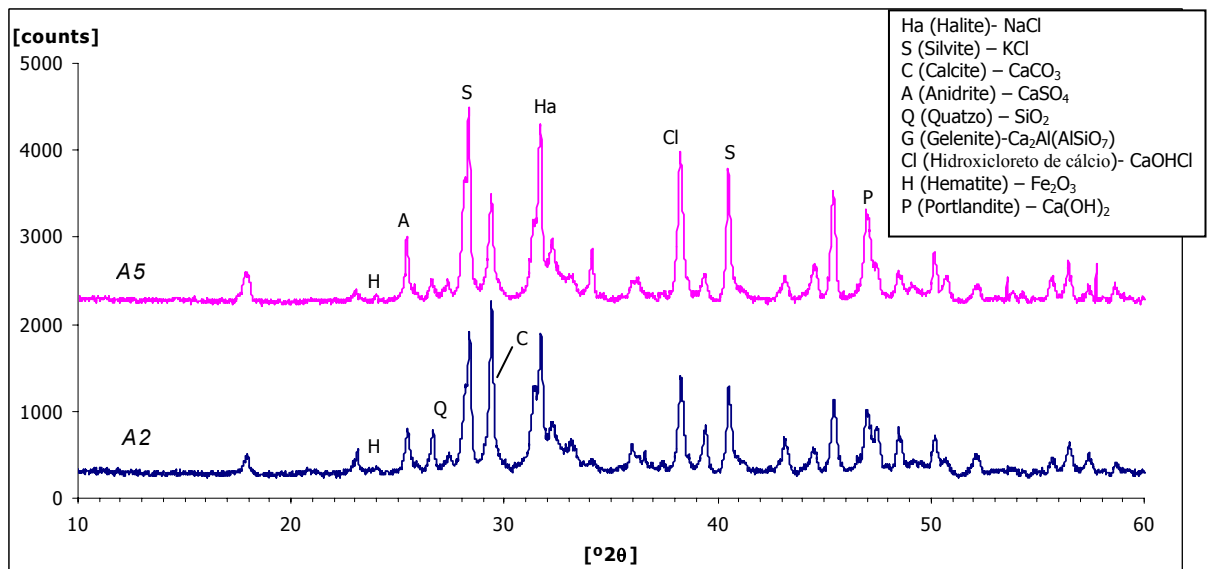


Figura 2.36- Comparação dos resultados de XRD para as amostras A2 e A5.

Tabela 2.31- Resultados obtidos por XRD, digestão (TC) e quantidade lixiviável (TA), para as amostras A2 e A5.

XRD			espécies	TC		TA	
fases	A2	A5		A2	A5	A2	A5
KCl	-	+	K	(-) 28,5 g/kg	(+) 30,2 g/kg	(-) 25,9 g/kg	(+) 32,5 g/kg
NaCl	-	+	Na	(-) 28,9 g/kg	(+) 33,1 g/kg	(-) 23,5 g/kg	(+) 29,3 g/kg
Ca(OH) ₂	-	+	Ca	(-) 354 g/kg	(+) 362 g/kg		
Ca(CO) ₃	+	-					
CaOHCl	-	+	Cl ⁻	nd	nd	(-) 106,4 g/kg	(+) 138,3 g/kg
CaSO ₄	-	+	SO ₄ ²⁻	nd	nd	(-) 52,5 g/kg	(+) 72,2 g/kg
SiO ₂	+	-	Si	(-) 59,9 g/kg	(+) 68,5 g/kg	(-) 3,5 g/kg	(+) 8,9 g/kg
Fe ₂ O ₃	~	~	Fe	16,1 g/kg	9,6 g/kg	0,035 g/kg	0,017 g/kg
Ca ₂ Al(AlSiO ₇)	~	~	Al	39,1 g/kg	35,1 g/kg	0,6 g/kg	1,2 g/kg

nd- não determinado.

Por uma questão de simplicidade, na Figura 2.36 foram referenciados apenas os picos que correspondem às maiores quantidades (+), ou seja, a amostra A5 é mais rica em *NaCl*, *KCl*, *CaSO₄*, *CaOHCl* e *Ca(OH)₂*. A fase *Fe₂O₃* é referida para as duas amostras (A2 e A5) porque não é claro qual contém maior quantidade.

Os minerais identificados como fazendo parte dos RCP foram também identificados noutros estudos onde foram analisados resíduos análogos [Bodéman e Deniard, 2003; Piantone *et al.* 2003; Abbas *et al.*, 2003; Huang e Chu, 2003; Nzihou e Sharrock, 2002; Rémond *et al.*, 2002a; Hernández-Crespo e Rincón, 2001; Le Forestier e Libourel, 1998; Alba *et al.*, 1997; Eighmy *et al.*, 1995]. Em particular, os resultados aqui obtidos são muito idênticos aos apresentados por Bodéman e Deniard (2003), os quais identificaram todas as fases indicadas na Figura 2.35, com a exceção da gellenite (*Ca₂Al(AlSiO₇)*) e da hematite (*Fe₂O₃*).

Como já foi referido anteriormente, quando os RCP são colocados em contacto com água numa razão L/S=10, mais de 20% da sua massa é solubilizada. Para a amostra A2 solubilizou-se em média 22% e para a amostra A5 cerca de 27%. Esta solubilidade elevada, aliada aos estudos relativos à incorporação de RCP em materiais cerâmicos, apresentados mais à frente no Capítulo 5, levou a que também se analisassem através de XRD, os resíduos após um processo de lavagem (Figura 2.37).

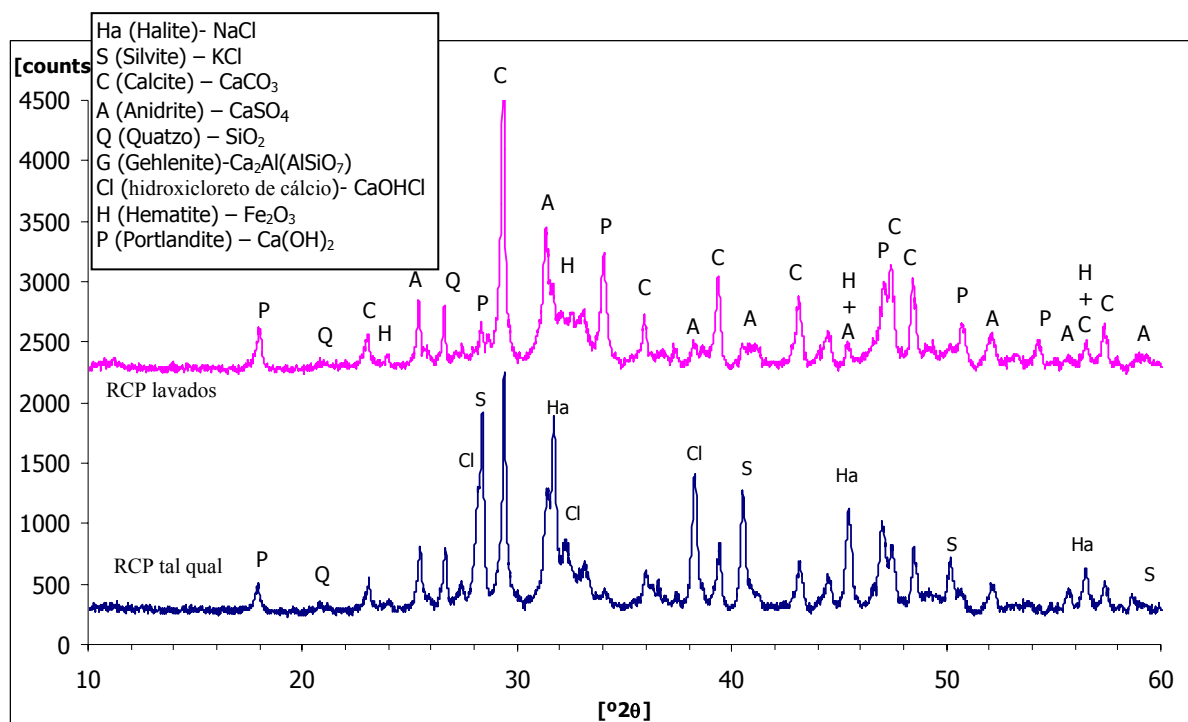


Figura 2.37 - Espectros de XRD para a amostra A2 tal qual e após lavagem.

A lavagem consistiu em colocar uma determinada quantidade de RCP em contacto com 10 vezes mais água (L/S=10), promovendo agitação com auxílio de um magnete durante cerca de 10 min. A suspensão foi filtrada, e os sólidos recuperados e secos a 105°C durante 24 h. Comparando com os resultados obtidos neste caso e para os RCP tal qual (Figura 2.37), verifica-se que a halite (*NaCl*), a silvite (*KCl*) e o hidroxicloreto de cálcio (*CaOHCl*), sendo inicialmente das fases mais visíveis, deixam agora de ser detectadas (foram solubilizadas), pelo que se existirem serão quantidades vestigiais. Por outro lado, fases como a portlandite, calcite e anidrite, passaram a ter uma maior predominância. Conclusões idênticas foram obtidas noutros trabalhos após processos de lavagem de resíduos análogos [Abbas *et al.*, 2003, 2001; Hernández-Crespo e Rincón, 2001, Magialardi *et al.* 1999].

Tal como foi referido atrás, apenas as fases cristalinas podem ser detectadas através de XRD, não sendo possível analisar por esta via os elementos que estão em fases amorfas. Uma estimativa da fracção amorfa pode ser obtida através do método de Rietveld, tendo sido obtidos valores entre 33 a 49% para resíduos idênticos ao considerado neste estudo [Bodéman e Deniard, 2003]. Através deste método foi confirmado que a fase cristalina principal será $CaOHCl$, podendo parte deste composto estar em fase amorfa. Le Forestier e Libourel (1998) referem que resíduos de precipitadores electrostáticos (ESP) contêm cerca de 40% de fase vítrea e 60% de fases cristalinas, enquanto que resíduos de *scrubber* semi-húmido (SDSR) podem apresentar cerca de 20% de fases vítreas e 80% de fases cristalinas, e os compostos de cloro atingir os 50%. A principal diferença entre estes dois tipos de resíduos está na quantidade de compostos de Ca e Cl , a qual é muito maior nos resíduos SDSR.

Tal como foi referido anteriormente, os métodos de dissolução selectiva também permitem conhecer algumas características da especiação química. Um método muito usado é o método de Tessier^(t), no qual são efectuadas 5 extracções sucessivas para determinar a *fracção solúvel*, a *fracção solúvel em ácidos associada a carbonatos ou minerais especificamente adsorvidos*, a *fracção redutível associada a óxidos de ferro ou magnésio*, a *fracção oxidável relativa à matéria orgânica ou sulfuretos* e a *fracção residual*. A maior crítica a este método é a não-selectividade dos agentes lixiviantes e a redistribuição dos elementos traço durante as sucessivas extracções [Tack e Verloo, 1995a].

No presente trabalho foi também possível estimar a fracção solúvel em água, a fracção solúvel em ácido e a fracção residual (Tabela 2.32). A quantidade solúvel em água para cada elemento (*fracção A*) foi determinada como a razão entre os resultados médios obtidos nos testes DIN 38414-S4 (L/S=10, 24 h de agitação, $pH_{final} \approx 12,5$) e o conteúdo total médio. As quantidades relativas à *fracção B* foram obtidas a partir dos valores determinados para a amostra A4 nos testes em que se estudou a influência do pH nas quantidades lixiviadas (resultados apresentados na secção seguinte), sendo o pH no final de 48h de 3,95. O valor de referência para o cálculo percentual foi o conteúdo elementar total, TC, também relativo à amostra A4 e incluído na Tabela 2.32. A fracção residual (*C*) foi obtida de modo que $B+C=100\%$, uma vez que se admite que as quantidades que se extraem com ácido nítrico, incluem a fracção que lixivia em água. A selecção dos resultados obtidos com $pH=3,95$ deve-se a que este será uma situação limite de condições ambientalmente agressivas. Os resultados obtidos permitem concluir que podem libertar-se cerca de 20% de Pb se o resíduo contactar com água (L/S=10), e que no máximo ocorrerá uma libertação de 37%. Os restantes 63 % de Pb estarão em formas químicas estáveis, sendo baixa a probabilidade de ocorrer a sua libertação. O Cd é um elemento muito pouco solúvel em água, pelo menos para os valores de pH da ordem de 12 (pH natural do resíduo).

Tabela 2.32- Fracção de resíduo solúvel em água, em solução ácida e fracção residual.

Fracção	Tipo de extracção	Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Cu	Hg	Na	K	Ca
A	Solúvel em H_2O (%)	20	0,3	0,9	2,8	1,7	0,2	1,6	80	97	20,5
B	Solúvel em ácido (%)	37	92	83	5,7	24	18	nd	~100	~100	nd
C	Residual (%)	63	8	17	94	76	82	nd	~0	~0	nd
Conteúdo Total médio (ppm)		2143	72	5416	225	103	555	12	$2,90 \times 10^4$	$2,70 \times 10^4$	$3,10 \times 10^5$
Conteúdo Total A4 (ppm)		2408	83	6367	188	87	600	15	$2,4 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$	$3,5 \times 10^5$

nd- não determinado

^(t) O método de Tessier compreende 5 extracções sequenciais para determinar:

- (i)- *fracção solúvel (exchangeable)* - 1g de sólido é extraída com $MgCl_2$ 1M (pH=7), a 20°C e 1h de agitação;
- (ii)- *fracção solúvel em ácidos* - acetato de sódio 1M + ácido acético (até pH=5), a 20°C;
- (iii)- *fracção redutível* - $NH_2OH.HCl$ 0,04M + ácido acético 25% (pH=2), a 96°C;
- (iv)- *fracção oxidável* - H_2O_2 30% + HNO_3 0,02M (pH=2), a 85°C; acetato de amónio 3,2M + HNO_3 20%;
- (v)- *fracção residual* - digestão com $HF-HClO_4$.

No entanto, para pH francamente ácido, este elemento estará em formas susceptíveis de serem libertadas para o meio ambiente na sua quase totalidade. O conteúdo elementar de *Zn* é relativamente elevado nos RCP (>5000 ppm), mas estará em formas pouco solúveis em água, e muito solúveis em ácidos. A fracção residual é baixa, tanto para o *Zn* como para o *Cd*. Para as condições testadas, o *Cr* está presente no resíduo em formas pouco solúveis quer em água quer em ácido, e como tal a percentagem residual é elevada (94%). Contudo, se houver mudanças no potencial redox, Eh, o comportamento pode ser significativamente afectado. O *Ni* e o *Cu* têm comportamento análogo, estando ambos presentes em formas pouco solúveis em água, moderadamente solúveis em solução ácida e apresentando uma fracção residual próxima de 80%. Alguns estudos destacam as dificuldades que existem em conhecer a especiação de metais como *Cd*, *Ni* e *Cr*, devido à sua baixa concentração nos resíduos de incineração [Le Forestier e Libourel, 1998]. Ainda assim, contrariamente ao *Cd* e *Ni*, a especiação do *Cr* tem sido objecto de estudo em diversos contextos [Cai *et al.*, 2003; Astrup e Christensen, 2003; Chen *et al.*, 2003; Kirk *et al.*, 2002; Abbas *et al.*, 2001; Kersten *et al.*, 1998; Zachara *et al.*, 1996; Sperling *et al.*, 1992].

O *Hg* é um dos metais pesados mais tóxicos e está presente neste resíduo em cerca de 12 ppm, sendo solúvel em água menos de 2% desta quantidade. Nos eluatos da norma DIN 38414 foi obtido um valor médio de 18,9 µg *Hg*/L, o qual é inferior ao limite para considerar o resíduo perigoso (100 µg/L), mas superior ao limite da água potável (1,0 µg *Hg*/L). Quanto à fracção solúvel de *Hg* em ácido, não dispomos de determinações que nos permitam fazer uma avaliação. Os elementos associados aos sais solúveis, *Na* e *K*, são fortemente libertados no seu contacto com água e sê-lo-ão na totalidade em soluções ácidas. Os minerais de *Ca* são cerca de 20% solúveis em água, sendo estes que determinam o pH natural do resíduo (sempre superior a 12). A *fracção B* não foi calculada porque as quantificações nos testes com pH=3,95 não foram conclusivas.

Com base nos resultados indicados acima e na literatura, pode admitir-se que as fases mais prováveis para os elementos maioritários (*Ca*, *Na*, *Cl*, *K*, *S*) e para os elementos potencialmente tóxicos (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr* e *Cu*) são as indicadas na Tabela 2.33.

Tabela 2.33- Compostos mais prováveis presentes no resíduo e sólidos que controlam as quantidades lixiviadas.

Elemento	Minerais mais prováveis no resíduo	Fases que limitam a solubilidade na lixiviação	Elemento	Minerais mais prováveis no resíduo	Fases que limitam a solubilidade na lixiviação
Ca	CaOHCl CaCO ₃ Ca(OH) ₂ CaSO ₄ Aluminosilicatos	Ca(OH) ₂ CaSO ₄ CaCO ₃ Aluminosilicatos	Pb	PbCl ₂ PbO PbSO ₄ Pb ⁰ Aluminosilicatos	Pb(OH) ₂ PbSO ₄ PbCO ₃
K	KCl K ₂ SO ₄	solúveis	Cd	CdO	Cd(OH) ₂ CdCO ₃
Cl	CaOHCl KCl NaCl	solúveis	Zn	ZnCl ₂ ZnO Zn ⁰ Aluminosilicatos	ZnCO ₃ ZnO.SiO ₃ Zn(OH) ₂
Na	NaCl Aluminosilicatos	solúveis	Cu	CuO	Cu(OH) ₃ Cu ₂ S
S	CaSO ₄	CaSO ₄	Cr	Cr ₂ O ₃	PbCrO ₄

Para além dos compostos referidos podem estar presentes nos RCP outras formas em baixas quantidades, as quais contribuirão também para o conteúdo total de cada elemento. Na Tabela 2.33 são indicadas as fases que provavelmente controlam as quantidades lixiviadas dos diversos elementos, e à excepção dos sais solúveis (*Na*, *K* e *Cl*), os demais elementos têm a concentração limitada pela baixa solubilidade dos hidróxidos, sulfatos e carbonatos, sendo a sua dominância dependente da gama de pH presente em solução.

2.5 - Influência do pH e da razão líquido/sólido nos processos de lixiviação

Sendo diversas as variáveis que podem influenciar o comportamento de lixiviação, de seguida vai considerar-se em particular a influência do pH e da razão líquido sólido (L/S), nas quantidades que são extraídas em relação aos diversos elementos metálicos e a alguns aniões de interesse.

2.5.1- Influência do pH nos processos de lixiviação

O pH é a variável que mais condiciona a solubilidade da maioria dos elementos, especialmente dos metais presentes em quantidades vestigiais, existindo inúmeros estudos que sublinham esta importância [Jing *et al.*, 2004; Sabbas *et al.*, 2003; van der Sloot, 2002; Kosson *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2001; Chimenos *et al.*, 2000; Van Herck *et al.*, 2000; van der Sloot *et al.*, 1999,1997; Van der Bruggen *et al.*, 1998; IAWG, 1997; Chen *et al.*, 1997; Kida *et al.*, 1996; Mizutani *et al.*, 1996; Sawell *et al.*, 1995; Eighmy *et al.*, 1995, Laethem *et al.*, 1994]. De acordo com Figura 1.20 da secção 1.5, esta influência deve-se a que o pH condiciona sobretudo as reacções de dissolução/precipitação dos metais, a especiação das espécies inorgânicas e as reacções de sorção. O estudo do comportamento de lixiviação em função do valor de pH é especialmente útil quando existe controlo por solubilidade^(s). Em muitos dos ensaios realizados neste trabalho o pH não foi condicionado, sendo o seu valor estabelecido pelo material que está a ser testado (designado por pH natural). A influência desta variável é melhor avaliada através de testes fechados à atmosfera, para evitar a absorção de CO_2 ^(t) o qual provoca reacções de carbonatação^(u).

Este parâmetro foi medido através de medidores potenciométricos, calibrados com 2 soluções comerciais de $pH \approx 4$ e $pH \approx 7$ ou com $pH \approx 7$ e $pH \approx 10$. Os testes realizados para estudar a influência do pH consistiram em duas metodologias:

Método 1- controlo do pH da solução num valor pré-estabelecido e durante um determinado intervalo de tempo, através da adição de HNO_3 e em sistema aberto;

Método 2- seguiu-se a pré-norma prEN 14429 (descrita no Apêndice A) que envolve a adição de uma determinada quantidade de ácido na solução lixiviante, e registo do pH final após 48 h (equilíbrio), em sistema fechado à atmosfera.

A Figura 2.38(a) mostra um exemplo genérico da variação temporal de pH de acordo com o *Método 1*, e a Figura 2.38(b) de acordo com o *Método 2*, sendo o objectivo em ambos os casos, que o pH da solução se mantenha próximo de 5.

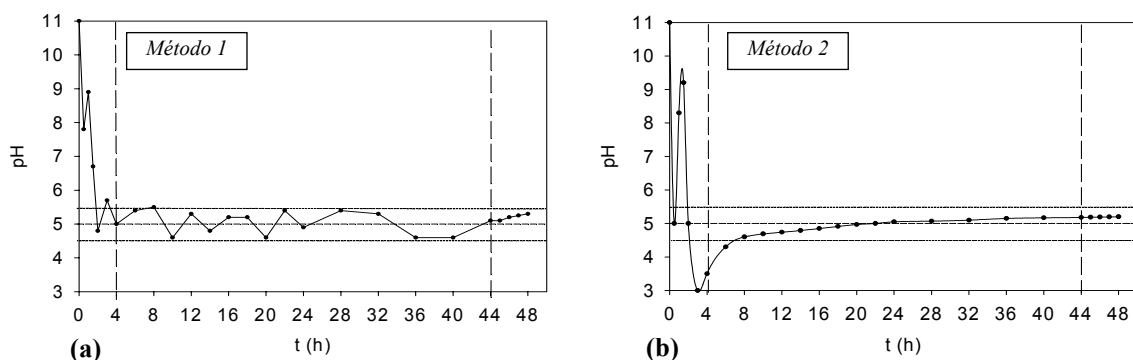


Figura 2.38- Evolução do pH em função do tempo para (a)- *Método 1* e (b)- *Método 2*.

^(s) O controlo por solubilidade ocorre quando no equilíbrio a quantidade solubilizada é menor do que a quantidade total disponível no sólido.

^(t) Uma reacção possível é: $CO_2 (g) + 2H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$

^(u) Reacção de carbonatação: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

O *Método 2* foi o mais usado, uma vez que permite várias determinações simultâneas ao fim de 48 h, traduzindo-se numa grande economia de tempo. O *Método 1* foi utilizado apenas na fase inicial do trabalho, antes de se dispor da norma prEN 14429. De facto, existindo apenas um controlador de pH (*HI 8711E Hanna instruments*), o *Método 1* requer 32 dias úteis para efectuar 16 ensaios de 48 h, enquanto com o *Método 2* são necessários apenas 2 dias. Quando não se conhecem as características do material a testar, o *Método 2* tem a desvantagem de ser difícil prever à prior a quantidade de ácido a adicionar para se atingir o pH final pretendido. No presente estudo conheciam-se alguns valores para a capacidade de neutralização de ácidos a pH=7 (ANC_{pH7}) e a pH=4 (ANC_{pH4}), sendo por isso possível estimar o volume de ácido a adicionar em cada ensaio, V_{ac} (ml), através da equação:

$$V_{ac} = \frac{ANC_{pHX} \times M_i}{N_a} \quad (2.22)$$

onde ANC_{pHX} é a capacidade de neutralização de ácidos (meq de ácido/g) para pH=X, M_i a massa de sólido a usar no teste (g) e N_a a normalidade do ácido seleccionado. Tratando-se de HNO_3 (ácido monoprótico) os meq são iguais ao número de mmol. A razão L/S pretendida é 10 L/kg, e como tal, ao volume V_{ac} é necessário adicionar uma quantidade de água, de modo a garantir aquela razão. Nos ensaios realizados foi usada uma massa de sólido de 25 g, pelo que o líquido total adicionado foi 250 ml (razão L/S=10), sendo uma parte ácido (V_{ac}) e a outra parte água.

Os resultados obtidos através do *Método 2* podem ser representados graficamente de diferentes formas, permitindo retirar informação diversa:

- i)- pH final vs quantidade de ácido adicionada em mol ou meq de ácido/kg de matéria seca;
- ii)- Concentração dos elementos nos eluatos, mg/L, em escala logarítmica vs pH final;
- iii)- Concentração dos elementos nos eluatos, mg/L, em escala linear vs meq ácido/kg;
- iv)- Concentração dos elementos, mg/kg sólido, em escala logarítmica vs pH final;

Na Tabela 2.34 indicam-se os testes realizados para cada amostra, as condições correspondentes e os objectivos que se pretenderam atingir em cada caso.

Tabela 2.34- Testes realizados para cada amostra (A1-A5) para estudar a influência do pH.

Amostra	Tipo de teste
A1	<i>Método 1</i> - controlo de pH em valores preestabelecidos, razão L/S=100, 3 h, aberto à atmosfera.
A2	<i>Método 1</i> - controlo de pH em valores preestabelecidos durante 3 h. Retirou-se uma pequena quantidade de solução e prosseguiu-se até às 24 h, razão L/S=100 e aberto à atmosfera. <i>Método 2</i> - razão L/S=10 e fechado à atmosfera.
A3, A4 e A5	<i>Método 2</i> - razão L/S=10 e fechado à atmosfera.

Na Figura 2.39(a) representou-se o pH medido através do *Método 2* (prEN 14429) em diversos tempos (4, 22, 44 e 48 h) em função do volume de ácido adicionado, para a amostra A4. Neste teste, usou-se L/S=10 e uma massa de RCP de 25 g, tendo sido preparadas várias soluções com um volume total de 250 ml, dos quais x ml de HNO_3 (3M) e 250-x ml de água desmineralizada, correspondendo o volume de ácido indicado em abcissas, V_{ac} , aos valores x. Estes resultados mostram que ao fim de 4 h o equilíbrio ainda não foi atingido em todo o domínio, verificando-se que o tempo que demora a atingir-se o equilíbrio não é igual para todas as quantidades de ácido adicionado, Figura 2.39(b). Para baixas quantidades de ácido (x= 0-30 ml) os valores medidos ao fim de 4 h já correspondem aos valores de equilíbrio, e dado que o pH é superior a 12,4 a solução estará saturada em relação aos compostos de Ca tais como $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ e $CaOHCl$, sendo estes minerais que dominam a solução. Para V_{ac} igual a 37 e 43 ml, o pH diminui com o tempo, sendo para esta gama de pH, a lenta dissolução de silicatos de cálcio que dominam a dinâmica da solução [Johnson *et al.*, 1995].

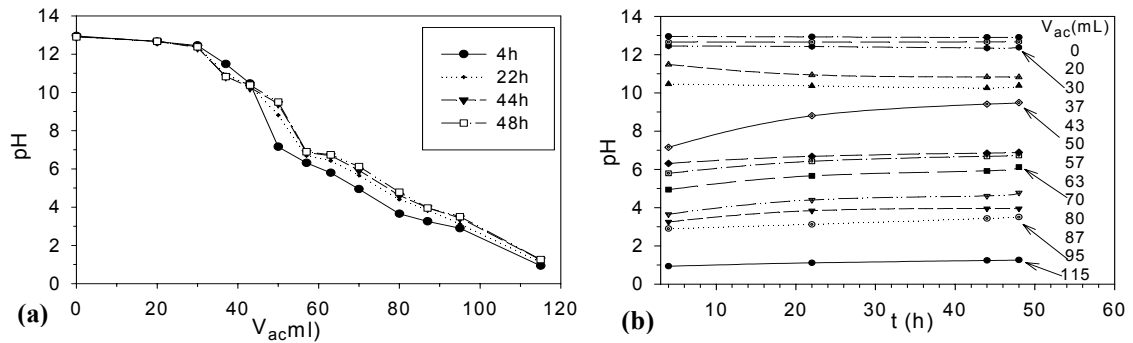


Figura 2.39- pH em função (a)- do volume de ácido adicionado; (b)- do tempo do ensaio, para os diversos volumes de ácido adicionado (HNO_3 3M).

O maior gradiente observa-se para $V_{HNO_3} = 50$ ml, o qual originou um aumento de pH superior a 2 unidades (pH= 7,2 ao fim de 4 h e pH= 9,5 às 48 h), podendo este comportamento estar relacionado com as reacções que envolvem o $CaCO_3$. Para as quantidades maiores de ácido ($V_{ac} = 57, 63, 70 - 115$ ml) o comportamento observado é idêntico, ou seja, ocorre um ligeiro aumento do pH com o tempo, sendo possível nesta gama de pH, dissolver-se ou precipitar um conjunto elevado de compostos.

A Figura 2.40 mostra as curvas de titulação para as amostras A2 a A5 em função dos meq de ácido adicionados por grama de resíduo, obtidas através do Método 2. Estas curvas traduzem a capacidade tampão do resíduo, designando-se a quantidade de meq de ácido necessária para se atingir um determinado valor de pH por capacidade de neutralização de ácidos (ANC) ou alcalinidade. Este conceito foi introduzido anteriormente, aquando da determinação da quantidade potencialmente lixiviável (TA), tendo sido obtidos 2 pontos da curva de titulação, para pH=7 e pH=4. Aqueles testes tinham uma duração de 3 h em cada extracção, o que se verifica agora ser um tempo insuficiente para atingir o equilíbrio, principalmente na gama de pH=7. As estimativas anteriores em termos médios eram $ANC_{pH7} = 5,4$ meq/g e $ANC_{pH7} = 8,3$ meq/g (Tabela 2.26). As gamas para o ANC_{pH7} e para o ANC_{pH4} agora determinadas (assinaladas na Figura 2.40 como zona ① e zona ②), são 6,2-6,8 meq/g e 10,1-11,6 meq/g respectivamente. Na literatura são indicados valores idênticos, sendo referido que este parâmetro é muito dependente da tecnologia envolvida no controlo das emissões gasosas [Polettini *et al.*, 2001].

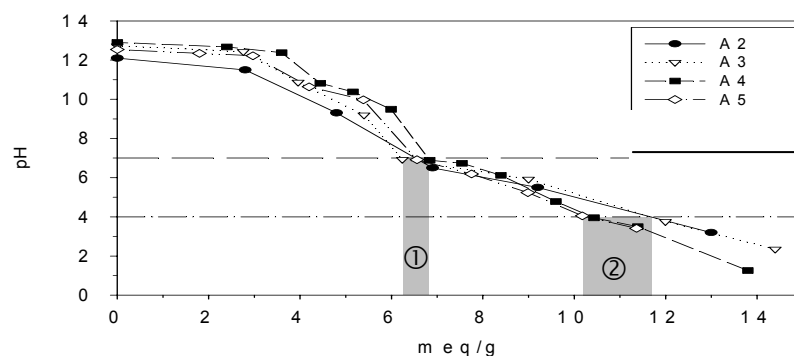


Figura 2.40- pH em função dos meq ácido por grama de RCP para as amostras A2, A3, A4 e A5;

A Figura 2.40 mostra que existem zonas com comportamento distinto, observando-se um patamar nos perfis de pH para valores acima de 12. Esta característica pode ser benéfica em relação a metais com baixa lixiviação para este valor de pH (*e.g.* Cd) e maléfica em relação aos que são muito dissolvidos nesta gama (*e.g.* Pb). Durante a realização destes testes verificou-se que ocorre uma libertação considerável de gases ao adicionar o ácido, sendo os gases formados sobretudo por H_2

(proveniente da reacção com os metais no estado elementar, em particular com o $Al^{(v)}$) e eventualmente CO_2 (da solubilização dos carbonatos). A libertação de H_2 é referida em vários estudos, onde é dado particular ênfase ao perigo que este gás pode representar, uma vez que forma misturas explosivas com o ar [Sabbas *et al.*, 2003; Pera *et al.*, 1997; IAWG,1997].

Na Figura 2.41 estão representados os resultados experimentais obtidos para a amostra A4 em relação ao Pb , ilustrando-se vários tipos de representações possíveis: mg/kg vs pH, mg/L vs pH e mg/kg vs V_{ac} . A evolução das duas curvas em função do pH é a mesma para a representação em mg/kg e mg/L, existindo apenas uma translação vertical, dado que os valores em mg/kg se obtêm dos valores em mg/L multiplicando por 10 (razão L/S=10). Dependendo das características do resíduo, a representação dos resultados em função do volume de ácido adicionado pode ou não exibir grandes diferenças em relação à representação com o pH. No presente caso, existem diferenças significativas na gama de pH elevado (>9), as quais resultam do facto de que a adição de 30 ml de ácido 3 M a 25 g de resíduo, praticamente não provoca variação no pH (patamar na Figura 2.40), o que traduz que o pH de equilíbrio não é uma função linear com o volume de ácido adicionado.

Na Figura 2.42 comparam-se os resultados obtidos através do *Método 1*, no qual se controlou o pH num determinado valor durante 24 h, tendo-se retirado também uma amostra para análise às 3 h, com os do *Método 2*, para o qual a extracção ocorre num reservatório fechado durante 48 h. As curvas relativas ao *Método 1* permitem concluir que há alguma variação temporal na quantidade de Pb presente em solução, observando-se em geral um ligeiro decréscimo ao fim de 24 h. Os resultados obtidos ao fim das 48 h estão relativamente concordantes em toda a gama, pelo que para este elemento os resultados dos dois métodos são comparáveis.

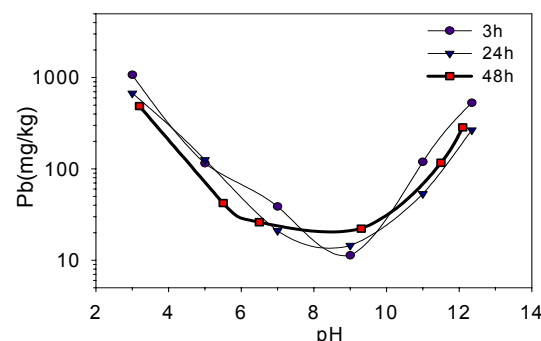
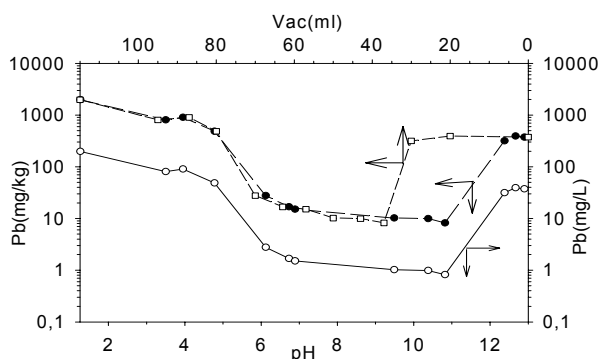


Figura 2.41- Quantidade lixiviada de Pb em mg/kg e em mg/L em função do pH e do volume de ácido, para a amostra A4.

Figura 2.42- Quantidade de Pb lixiviada em função do pH para tempos de lixiviação de 3 h, 24 h e 48 h, para a amostra A2.

Far-se-á de seguida a discussão da influência de pH nas quantidades (mg/kg) lixiviadas de Pb , Cd , Zn , Cr , Ni , Cu , K , Na , Ca , Cl e SO_4^{2-} , representando-se nas Figuras 2.43 a 2.51 os comportamentos observados. Nestas figuras são também indicadas as gamas de valores para o conteúdo total (TC), para a quantidade potencialmente lixiviável (TA), e os limites legais relativos à norma DIN 38414. Efectuou-se ainda um ajuste polinomial, para Pb , Cd , Zn , Cr , Ni e Cu , de modo a ser possível estimar a quantidade lixiviada para cada elemento conhecendo apenas o pH da solução. O ajuste teve por base o polinómio indicado na equação (2.23), sugerido na referência IAWG (1997), tendo-se obtido os coeficientes da Tabela 2.35, após aplicação de logaritmos aos valores das concentrações.

$$\log(Conc) = a_a + a_1pH + a_2pH^2 + a_3pH^3 + a_4pH^4 + a_5pH^5 + a_6pH^6 \quad (2.23)$$

^(v) $2Al^0 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3(s) + 3H_2(g)$

Tabela 2.35- Coeficientes polinomiais do ajuste dos resultados em função do pH - equação (2.23).

Coefficiente	Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Cu
a_0	3,3850	1,8095	6,5334	2,2157	1,7626	2,7442
a_1	-0,0265	-0,0889	-3,6345	$-2,7468 \times 10^{-8}$	-0,0969	$-1,3927 \times 10^{-8}$
a_2	$1,9130 \times 10^{-9}$	0,0701	1,3447	-0,0547		0,0260
a_3	-0,0227	-0,0134	-0,1670	-0,0258		-0,0540
a_4	$3,3614 \times 10^{-3}$	$5,642 \times 10^{-4}$	$1,3378 \times 10^{-10}$	$8,9148 \times 10^{-3}$		0,0114
a_5	$-1,4385 \times 10^{-4}$		$1,0783 \times 10^{-3}$	$-8,5171 \times 10^{-4}$		$-8,9502 \times 10^{-4}$
a_6	$1,5148 \times 10^{-6}$		$-4,5192 \times 10^{-5}$	$2,6198 \times 10^{-5}$		$2,4355 \times 10^{-5}$
r	0,9350	0,968	0,983	0,792	0,874	0,917
p	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
n	58	42	44	58	52	48

r - coeficiente de correlação; p - significância do ajuste; n - número de pontos experimentais usados no ajuste.

As curvas assim obtidas são designadas na literatura por “curvas de solubilidade de pH unificado” (*unified pH solubility curves*) [van der Sloot *et al.*, 1999; IAWG, 1997], permitindo as previsões correspondentes interpretar os resultados dos vários testes de conformidade (DIN 38414-S4, TCLP, AFNOR X 31-210, etc.), comparar o efeito das variáveis processuais mais relevantes e interpretar o comportamento de lixiviação em termos das fases que controlam o equilíbrio. Estas curvas podem também ser usadas nos sistemas de controlo e em estudos de modelação [Tiruta-Barna *et al.*, 2001].

Na Figura 2.43 indicam-se os resultados obtidos para o *Pb*, para as diversas amostras (A1-A5) através do *Método 1* (A1-A2) e *Método 2* (A2-A5), sendo o carácter anfotérico deste elemento identificado através da elevada lixiviação para pH baixo e pH elevado, ou seja, caracterizado por lixiviação em “V”, podendo as quantidades variar algumas ordens de magnitude.

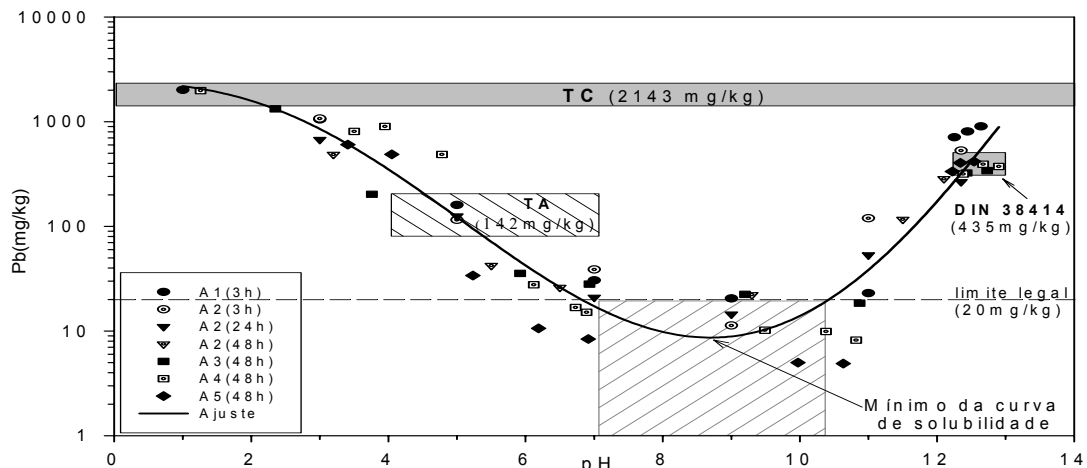


Figura 2.43- Quantidade de *Pb* lixiviada em função do pH, para A1 a A5. Conteúdo elementar total (TC), quantidade potencialmente lixiviável (TA) e limite legal (norma DIN 38414).

Apresentando este elemento um comportamento de lixiviação nitidamente controlado por solubilidade, a quantidade de *Pb* presente em solução será limitada por diferentes minerais, dependendo da gama do pH da solução lixiviante. Dos estudos apresentados atrás, pode referir-se que a quantidade de *Pb* total presente no resíduo (TC) é em média 2143 ppm, sendo a quantidade potencialmente lixiviável (TA) muito menor (em média 142 ppm). Os resultados obtidos através dos testes de conformidade segundo a norma DIN 38414-S4 (Tabela 2.27) são superiores a TA, o que

revela que o teste NEN 7341 (usado para determinar TA) falha para este elemento, devido ao seu carácter anfotérico. As lixiviações através da norma DIN 38414-S4 são realizadas a pH natural (>12), sendo libertadas em média 435 mg/kg; de acordo com a norma NEN 7341 são realizadas duas extracções com pH= 7 e pH= 4, com lixiviações médias de 142 mg/kg. Deste modo, atendendo à curva de solubilidade da Figura 2.43, é evidente que as quantidades extraídas em cada um dos testes estão concordantes com o seu posicionamento na curva de solubilidade. O limite legal estabelecido para este elemento (20 mg/kg), assinalado pela recta a tracejado, só não é ultrapassado no caso do líquido de lixiviação ter pH entre 7 e 10,5 (zona assinalada na Figura 2.43). No entanto, uma vez que o pH natural do resíduo é sempre superior a 12, o resíduo deverá ser classificado como perigoso em relação ao *Pb*, sendo este o elemento mais problemático para o ambiente, excedendo francamente o limite legal (mais de 20 vezes). Quando o pH é menor do que 2, a quantidade extraída de *Pb* aproxima-se de TC, pelo que para se determinar o conteúdo elementar total deste elemento, uma extracção fortemente ácida pode ser suficiente. Os resultados obtidos para o *Pb*, bem como para os restantes elementos, são muito concordantes com os indicados na literatura para resíduos similares [Pereira *et al.*, 2001; van Herck *et al.*, 2000; van der Bruggen *et al.*, 1998; IAWG, 1997; Mizutani *et al.*, 1996; Eighmy *et al.*, 1995]. É possível observar o carácter anfotérico do *Pb* para outros resíduos ou materiais, sendo este comportamento bem característico deste elemento [van der Sloot, 1997].

Na Figura 2.44 indicam-se as quantidades de *Cd* (mg/kg) libertadas em função do pH, para as amostras A1 a A5, em que o comportamento é substancialmente diferente do *Pb*, não havendo evidência de carácter anfotérico. O *Cd* é lixiviável na sua quase totalidade para pH<6, e para pH >7 apresenta um decréscimo de cerca de 3 ordens de magnitude. A forma da curva de solubilidade do *Cd* condiciona bastante a quantificação deste elemento para o pH natural (>12), uma vez que as concentrações são muitas vezes inferiores aos limites de quantificação da absorção atómica com chama (FAAS). A baixa solubilidade observada para o pH natural, tem como consequência que o elemento não constitua perigo para o meio ambiente. Contudo se o pH da solução decrescer, facilmente o limite legal (5 mg/kg) é excedido (e pode sê-lo em quase 20 vezes). A dispersão de valores para a gama elevada de pH está relacionada com o facto de a concentração estar próxima do limite de quantificação da FAAS (LQ=0,022 mg/L), podendo os erros associados ser significativos. Um aspecto frequentemente referido na literatura é a possibilidade de ocorrer complexação do *Cd* com cloretos, principalmente para pH>7 (zona assinalada pelas setas) [IAWG, 1997]. Esta característica é determinante na forma da curva de solubilidade do *Cd*, e atendendo aos teores elevados de *Cl* presentes em solução é provável que a curva esteja acima da que se observaria no caso de existirem baixas concentrações de cloretos (curva *Y* – relativa a uma situação hipotética). O comportamento de solubilidade obtido para o *Cd* está concordante com a literatura [van der Sloot *et al.*, 2001b].

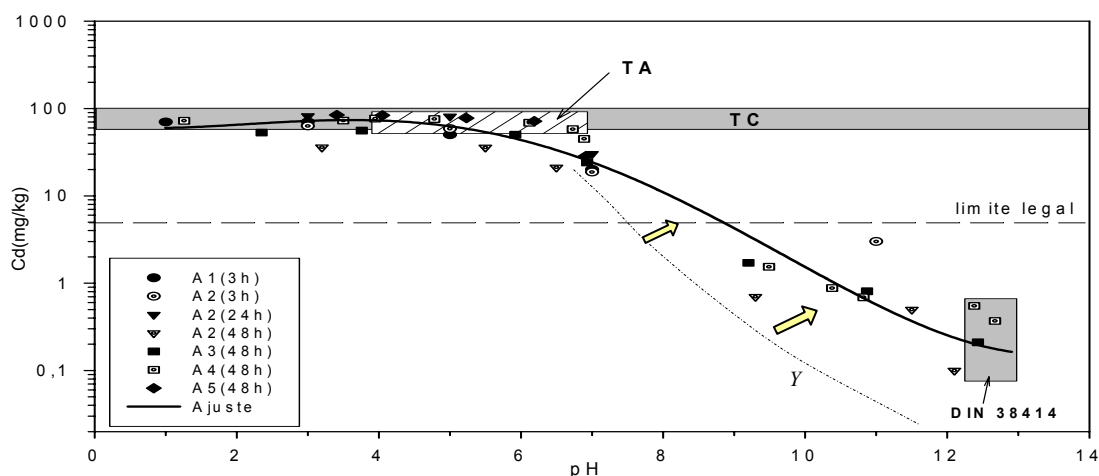


Figura 2.44- Quantidade de *Cd* lixiviada em função do pH, para A1 a A5. Conteúdo elementar total (TC), quantidade potencialmente lixiviável (TA) e limite legal (norma DIN 38414).

Na Figura 2.45 indicam-se os resultados para o *Zn*, que apresentam também um comportamento marcadamente anfotérico, com variação de 4 ordens de magnitude para a concentração, em consequência do controlo por solubilidade. Para o *Zn* a quantidade libertada no pH natural está abaixo do limite estabelecido para a norma DIN 38414 (100 mg/kg), pelo que o resíduo cumpre o critério de conformidade para este elemento. Quando o pH decresce para valores menores que 7, aquele limite é excedido e de acordo com os valores da TA, podem ser libertadas para o meio ambiente ≈ 3000 mg/kg, o que corresponde a 30 vezes mais do que o permitido. Deve notar-se que a curva relativa ao ajuste polinomial, cujos coeficientes se indicaram na Tabela 2.35, apresenta algumas dificuldades de ajuste para $\text{pH} < 3$ (zona assinalado pela seta), sendo esta característica também referida na literatura [IAWG, 1997]. As análises deste elemento através de absorção atómica foram bastante morosas, dado que a quantidade presente é muito variável e a gama de linearidade é baixa (0-1 mg/L). Para valores de pH baixos, quando se obtêm quantidades elevadas, foi necessário efectuar diluições superiores a 500 vezes, o que pode introduzir alguns erros na quantificação. De acordo com a curva de solubilidade, a determinação do TC pode ser obtida através de extracções com pH fortemente ácido, não sendo necessário recorrer a ácidos concentrados. Uma vez que TA está sobre a curva de solubilidade, pode afirmar-se que o resultado da norma NEN 7341 está concordante com os resultados agora obtidos.

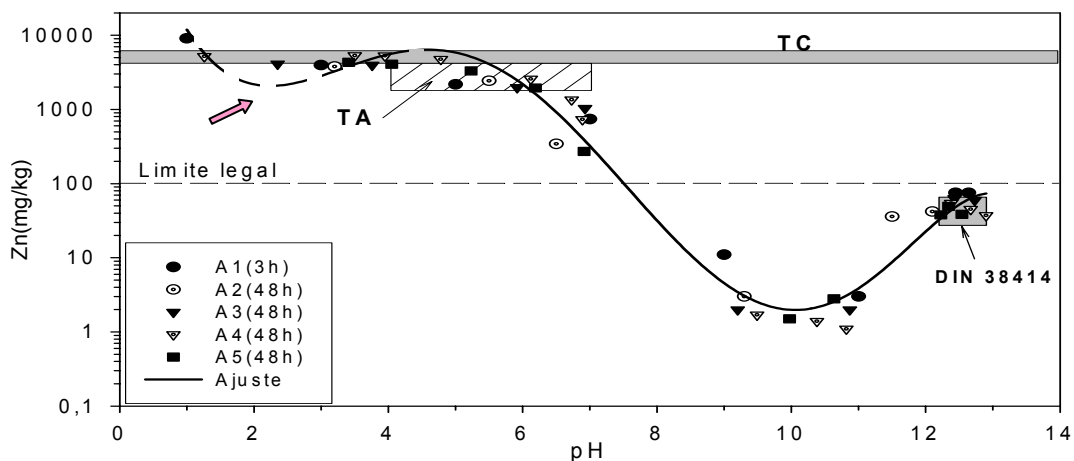


Figura 2.45- Quantidade de *Zn* lixiviada em função do pH, para A1 a A5. Conteúdos totais (TC), quantidades potencialmente lixiviáveis (TA) e limite legal (norma DIN 38414).

A Figura 2.46 põe em evidência a influência do pH nos resultados de lixiviação do *Cr*-total, para as amostras A1 a A5. Este elemento tem a particularidade de poder mudar de estado de oxidação (as formas mais estáveis são o *Cr(III)* e o *Cr(VI)*), reflectindo a curva de lixiviação a contribuição das duas formas. O Decreto-Lei nº152/2002 estabelece para limite legal do *Cr*-total o valor de 50 mg/kg e para o *Cr(VI)* o limite de 5 mg/kg. Atendendo aos valores libertados durante a lixiviação DIN 38414 (Tabela 2.27), e comparando os valores libertados com o limite para o *Cr*-total, a conclusão seria que este elemento não constitui problema ambiental. Contudo, o crómio na forma oxidada, *Cr(VI)*, para além de ser mais tóxico é também mais solúvel, sendo as formas químicas mais prováveis o oxi-anião CrO_4^{2-} se o $\text{pH} > 7$ e HCrO_4^- se o $\text{pH} < 6$. O *Cr(III)* é relativamente insolúvel para $\text{pH} > 5$. Deste modo, para se afirmar que os limites de conformidade são cumpridos, era necessário que se quantificasse também o *Cr(VI)* e se comparassem os teores obtidos com o limite de 5 mg/kg.

Para o *Cr*, a quantidade TA determinada está acima da curva de solubilidade, o que mostra a importância do ensaio ser conduzido em condições abertas ou fechadas à atmosfera. As diferenças fundamentais entre o teste de pH (pEN 14429) e o teste para determinar TA (NEN 7341) residem em dois aspectos: o teste de pH é efectuado em condições fechadas à atmosfera e com uma razão L/S=10; o teste TA é realizado aberto à atmosfera (com agitação magnética) e com L/S=50 em cada extracção.

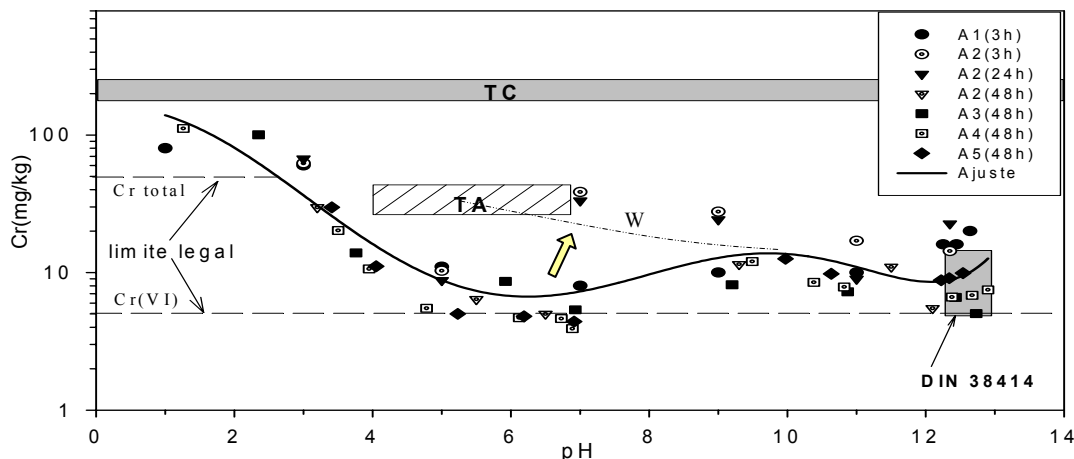


Figura 2.46- Quantidade de *Cr* lixiviada em função do pH, para A1 a A5. Conteúdo elementar total (TC), quantidade potencialmente lixiviável (TA) e limite legal (norma DIN38414).

Como será demonstrado a seguir, a quantidade de *Cr* libertada é tanto maior quanto maior for a razão L/S. Contudo, o aumento não justifica a diferença observada, pelo que o factor dominante será o facto de no teste TA ao existir forte agitação as condições são francamente oxidantes e como tal mais *Cr* pode ser solubilizado. Se o teste de pH fosse conduzido em condições oxidantes a curva de solubilidade seria deslocada na vertical, tal como se pretende ilustrar genericamente com a curva W. Deve salientar-se que os resultados obtidos estão em concordância com os indicados na literatura [IAWG, 1997]. As formas químicas que predominam para este elemento quando o estado de oxidação é *Cr(VI)* são CrO_4^{2-} se o $pH > 7$ e $HCrO_4^-$ se o $pH < 6$ [Sperling *et al.*, 1992]. Para valores de pH baixos, se a concentração de *Cr(VI)* for maior que $10^{-2.1}M$ também é possível a presença de espécies como $HCr_2O_7^-$ ou $Cr_2O_7^{2-}$. A forma de *Cr(III)* é relativamente insolúvel para $pH > 5$. Os principais agentes redutores do *Cr* são o *Fe(II)*, matéria orgânica, sulfuretos e MnO_2 . Na literatura é referido que os iões cromato são estáveis em pH e Eh elevados, ou seja, é possível que nos lixiviados dos resíduos de incineração esta forma seja dominante (Abbas *et al.*, 2001). Sabbas *et al.* (2003) referem que em condições alcalinas, o *Cr(III)* pode ser rapidamente oxidado pelo O_2 a *Cr(VI)*.

Na Figura 2.47 apresentam-se as quantidades de *Ni* lixiviadas, quando se faz variar o pH da solução lixiviante entre 1 e o pH natural ($\approx 12,5$). O limite legal para este elemento dificilmente será excedido, pelo que este elemento não será problemático em termos ambientais. A quantidade TA está coerente com a curva de solubilidade em função do pH, pelo que neste caso, o potencial redox da solução não é importante.

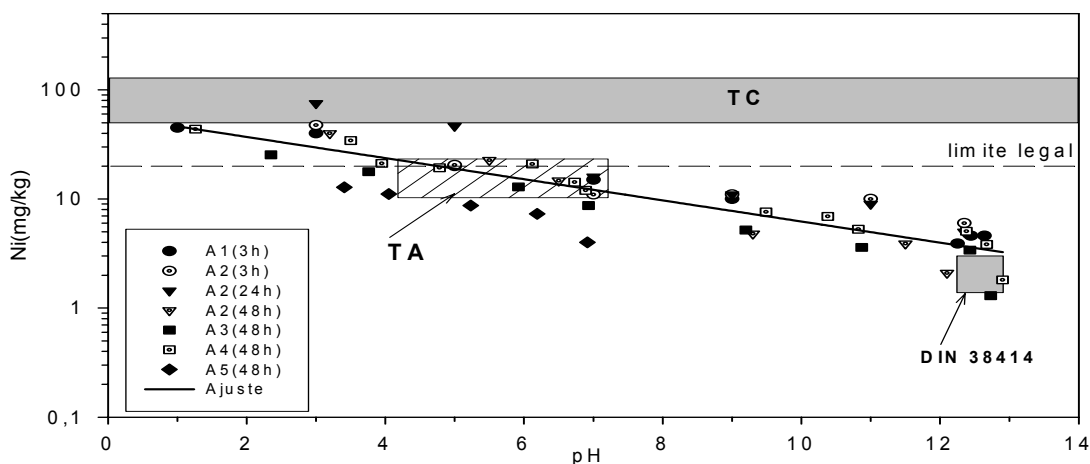


Figura 2.47- Quantidade de *Ni* lixiviada em função do pH, para A1 a A5. Conteúdo elementar total (TC), quantidade potencialmente lixiviável (TA) e limite legal (norma DIN 38414).

O comportamento do *Cu* para as diversas amostras, em função do pH da solução é indicado na Figura 2.48, e a curva de solubilidade permite concluir que o limite relativo à norma DIN38414 (100 mg/kg), só seria ultrapassado se o pH da solução fosse menor do que 4, o que em termos ambientais é pouco provável que se verifique. O valor obtido através de digestões com ácidos concentrados (TC) pode ser neste caso alcançado através de soluções ácidas. Está bem estabelecido na literatura que a quantidade de *Cu* extraído pode ser incrementada através da presença de matéria orgânica em solução, principalmente na gama de pH básico, podendo a curva ser deslocada na direcção da curva Z [van der Sloot *et al.*, 1997].

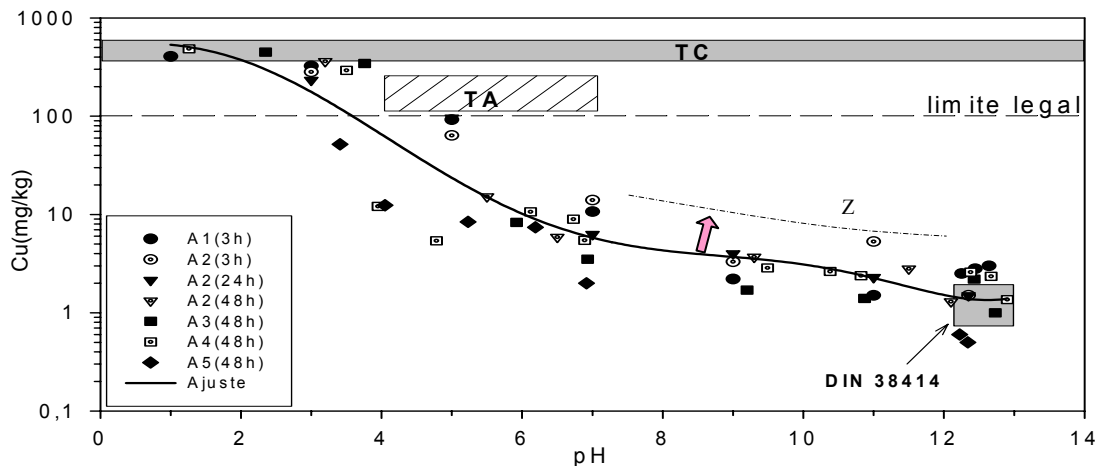


Figura 2.48- Quantidade de *Cu* lixiviada em função do pH, para A1 a A5. Conteúdo elementar total (TC), quantidade potencialmente lixiviável (TA) e limite legal (norma DIN 38414).

Na Figura 2.49 indicam-se os resultados obtidos para o *Ca*, que apesar de não ser considerado tóxico está presente em grandes quantidades no resíduo (elemento maioritário), condicionando as propriedades da solução lixiviante, as quais têm por sua vez uma forte influência nos elementos tóxicos anteriormente analisados.

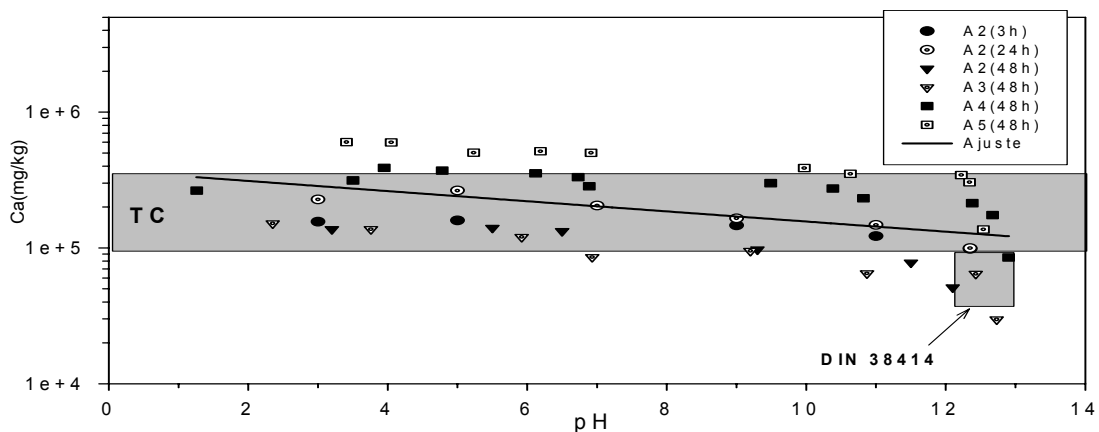


Figura 2.49- Quantidade de *Ca* lixiviada em função do pH, para A2-A5. Conteúdo elementar total (TC).

Apesar da dispersão de valores entre amostras, a quantidade de *Ca* presente em solução aumenta quando o pH diminui. No âmbito da caracterização por XRD, apresentada na secção anterior, foram identificados alguns compostos de *Ca* como fazendo parte dos RCP ($Ca(OH)_2$, $CaOHCl$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca_2Al_2SiO_7$) e com a excepção do $CaSO_4$, caracterizado por uma solubilidade praticamente independente do pH, a generalidade dos outros compostos depende do pH [Kida *et al.*, 1997]. À medida que o pH decresce para 9-10, o *Ca* pode aumentar em solução devido à dissolução de silicatos

de cálcio [Kida *et al.*, 1996]. Quando o pH se aproxima de 8, o aumento da concentração de *Ca* resulta da dissolução do $CaCO_3$. Assim, o comportamento observado é o resultado de reacções de precipitação/dissolução dos inúmeros compostos de *Ca* presentes no resíduo.

Nas Figura 2.50 (a)-(b) indica-se o comportamento do *K* e do *Na* em função do pH, os quais são também analisados por serem elementos maioritários. Como era de esperar, as concentrações destes elementos são independentes do pH da solução dado tratar-se de metais alcalinos normalmente associados a sais muito solúveis. Em relação ao *Na* parece notar-se um ligeiro aumento da concentração quando o pH decresce, o que pode estar relacionado com a dissolução de alguns silicatos que incorporam *Na* na sua estrutura. Para estes elementos verifica-se coincidência entre o teor total, TC, a quantidade potencialmente lixiviável, TA, e a quantidade extraída qualquer que seja o pH, não havendo portanto, controlo por solubilidade. A quantidade libertada, depende neste caso, apenas da quantidade que existe no sólido.

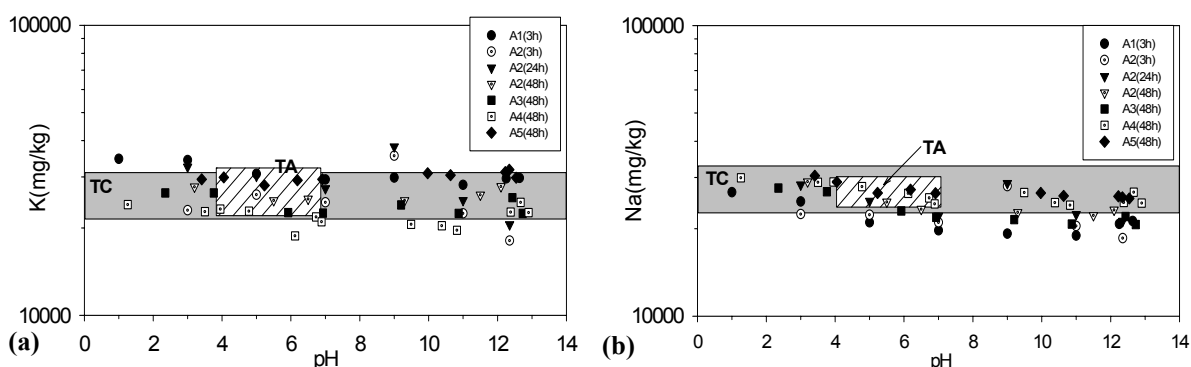


Figura 2.50- Quantidade de (a)- *K*; (b)- *Na* em função do pH, para A1 a A5. Conteúdo elementar total (TC) e quantidade potencialmente lixiviável (TA).

Na Figura 2.51(a)-(b) indicam-se os comportamentos de lixiviação dos aniões mais significativos dos resíduos de controlo de poluição, o Cl^- e o SO_4^{2-} . O cloro é um elemento maioritário com quantidades superiores a 100 g/kg (>10%), e encontra-se normalmente combinado com metais alcalinos e alcalino-terrosos (*Na*, *K* e *Ca*), na forma de sais muito solúveis. A lixiviação deste elemento também não apresenta qualquer dependência do pH da solução (não há controlo por solubilidade), estando presente em quantidades superiores ao limite legal (100000 ppm), o que limita muito as aplicações deste resíduo no que respeita à sua utilização como material secundário. Em relação ao SO_4^{2-} , só em alguns casos foi possível quantificar a sua concentração através de cromatografia iónica, e uma vez que o mineral mais provável que controla a solubilidade para este ião é o $CaSO_4$, observa-se baixa dependência com o pH. Em termos ambientais, também existe limite para os sulfatos (50000 ppm), verificando-se que para o pH natural do resíduo ($\approx 12,5$) a quantidade lixiviada está muito abaixo deste valor (menos de metade do limite legal).

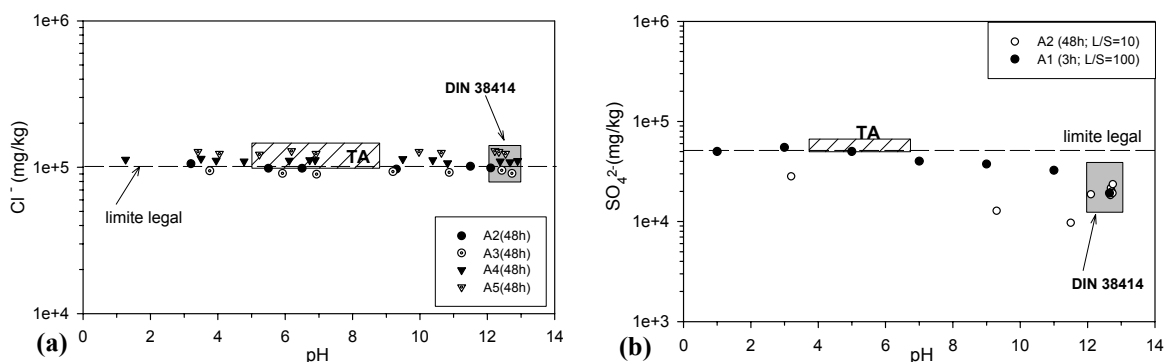
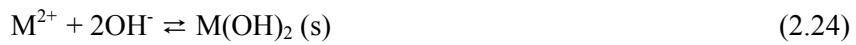


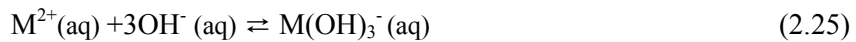
Figura 2.51- Quantidade de (a)- Cl^- ; (b)- SO_4^{2-} em função do pH, para algumas amostras.

Contudo se houver contacto do resíduo com soluções ácidas este anião pode aproximar-se e/ou ultrapassar o limite legal. A diferença entre os teores indicados para as amostras A1 e A2 podem neste caso estar relacionadas com o facto da razão L/S ser 100 e 10 respectivamente, e como será analisada mais à frente este parâmetro tem alguma influência nas quantidades extraídas.

Como se acaba de analisar, o comportamento de lixiviação em função do pH varia substancialmente de elemento para elemento, sendo no entanto possível, estabelecer a seguinte classificação [Sabbas *et al.*, 2003]: *i*- espécies que formam catiões (*e.g.* *Cd*); *ii*- metais anfotéricos (*e.g.* *Pb*, *Zn*); *iii*- elementos que formam oxi-aniões (*e.g.* *Cr*). Para além destes comportamentos que são típicos de lixiviações controladas por solubilidade, existem elementos cujo comportamento não depende do pH, tal como os associados a sais solúveis (*Na*, *K*). As quantidades lixiviadas são em cada caso o resultado dum complexo sistema de cinéticas e equilíbrios químicos em competição, em que a presença de iões comuns pode alterar significativamente as concentrações calculadas teoricamente para soluções aquosas. De acordo com Mizutani *et al.* (1996) os metais com carga +2 (*Cd*, *Cu*, *Zn*, *Pb*, *Ni*) podem precipitar em meio básico de acordo com a equação:



A Figura 2.52 mostra a variação da solubilidade de alguns dos hidróxidos de metais em função do pH, sendo bem evidentes os mínimos de solubilidade, cuja localização apesar de poder variar consoante os elementos, está em geral compreendida entre 9-11. O aumento de solubilidade dos metais anfotéricos (*e.g.* *Pb*, *Zn*) para pH elevado está sobretudo relacionado com a possibilidade de se formarem iões complexos, como por exemplo:



Para além dos hidróxidos de metais, também os carbonatos e os sulfatos podem ter uma influência importante no controlo da solubilidade dos metais, pelo que as curvas de equilíbrio sólido-líquido podem ser muito diferentes das indicadas na Figura 2.52 [Eighmy *et al.*, 1995].

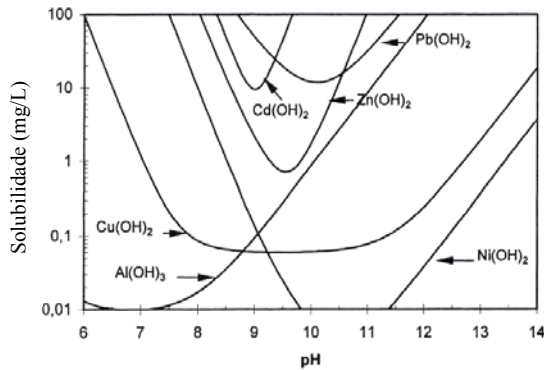


Figura 2.52- Solubilidade de hidróxidos de metais em função do pH [Chimeno *et al.*, 2000].

Na Figura 2.53(a)-(d) ilustra-se a variação da solubilidade em função do pH para o $Pb(OH)_2(s)$, $PbSO_4(s)$, $PbCO_3(s)$ e de uma mistura de $PbSO_4(s)$ com $PbCO_3(s)$.

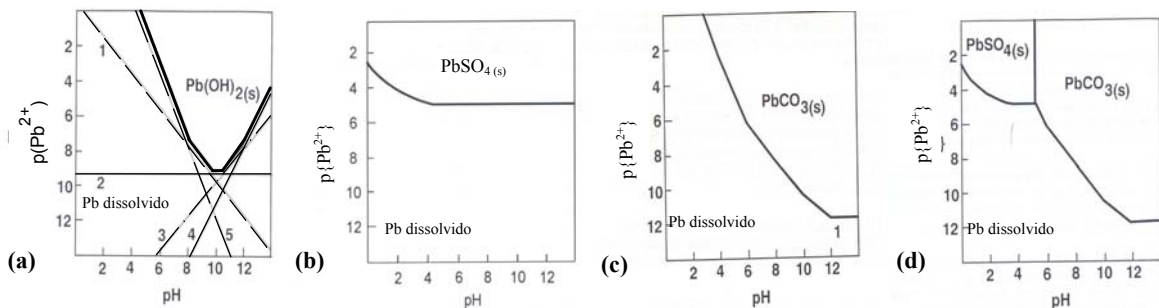
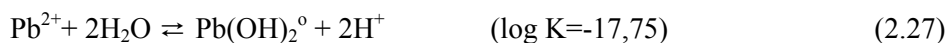


Figura 2.53- Curvas de solubilidade em função do pH para (a)- $Pb(OH)_2(s)$; (b)- $PbSO_4(s)$; (c)- $PbCO_3(s)$; (d)-mistura de $PbSO_4(s)$ e $PbCO_3(s)$ [IAWG,1997].

Dos sólidos acima referidos, o que tem um comportamento mais complexo em solução é o $Pb(OH)_2(s)$, Figura 2.53(a), o qual pode estar em equilíbrio com diversas espécies através das seguintes reacções [IAWG, 1997]:



Dependendo da gama de pH o $Pb(OH)_2(s)$ está em equilíbrio com Pb^{2+} para $0 < \text{pH} < 8$ (curva 5, Figura 2.53); $Pb(OH)^+$ para $8 < \text{pH} < 10$ (curva 1); $Pb(OH)_2^0$ para $\text{pH}=10$ (curva 2); $Pb(OH)_4^{2-}$ para $10 < \text{pH} < 12$ (curva 3); e com $Pb(OH)_3^-$ para $12 < \text{pH} < 14$ (curva 4). As reacções indicadas nas equações (2.26) a (2.29) ocorrem em fase aquosa e a (2.30) corresponde a uma reacção de precipitação/dissolução. Uma vez que $Pb(OH)_2(s)$ é solúvel em meio ácido e básico, este sólido pode classificar-se como anfotérico, com uma solubilidade mínima para $\text{pH}=10$. Para além das reacções dos hidróxidos, também algumas reacções de complexação com a superfície (S) das partículas pode ter algum significado, equação (2.30), bem como reacções envolvendo carbonatos [Jing *et al.*, 2004].



Tendo o Pb sido identificado como o elemento mais problemático dos RCP, iremos de seguida interpretar o comportamento da sua solubilidade em função do pH, indicado na Figura 2.43. Em primeiro lugar avalia-se se o $Pb(OH)_2(s)$, equação(2.30), pode descrever o comportamento do Pb em solução para $\text{pH} < 8$. Considerando a definição de produto de solubilidade para $Pb(OH)_2$:

$$K_{sp} = [Pb^{2+}]/[H^+]^2 \Leftrightarrow [Pb^{2+}] \leq K_{sp} [H^+]^2 \quad (2.37)$$

Apesar de na equação (2.30) se indicar que $K_{sp}=10^{8,16}$, este valor só é válido quando o sólido $Pb(OH)_2$ sofreu reacções de envelhecimento. Para precipitados frescos, como é o caso, o valor a usar deve ser $\log K_{sp}=12,69$ [Geysen *et al.*, 2004a]. Atendendo a que $[H^+]=10^{-\text{pH}}$, ao novo valor de K_{sp} , e à massa molar do Pb ($207,2 \times 10^3$ mg/mol), resulta que:

$$Pb(\text{ppm}) \leq 1,015 \times 10^{(18-2\text{pH})} \quad (2.38)$$

Representando o resultado desta relação juntamente com os valores obtidos experimentalmente para o Pb , obtêm-se a recta (5) da Figura 2.54. Efectuando o mesmo procedimento para os equilíbrios descritos nas equações (2.26) a (2.29) obtêm-se as rectas (1), (2), (3) e (4). Considerando a intersecção das 5 rectas, a zona controlada pela solubilidade de $Pb(OH)_2$ é a assinalada com **C** (Figura 2.54). Comparando a linha que define esta zona com os pontos experimentais ou a curva do ajuste polinomial, pode concluir-se que este sólido apenas explica o controlo de solubilidade na zona de $\text{pH} > 10$. Com base em resultados da literatura, obtidos através do código computacional Visual Minteq para um resíduo semelhante ao estudado, foram representadas na Figura 2.54 as zonas **A**, **B** e **D** (delimitadas globalmente pela linha referida de “literatura”), as quais correspondem respectivamente a $Pb_2(CO_3)Cl_2$, $PbOHCl$ e $Pb_4(OH)_6SO_4$ [Geysen *et al.*, 2004a]. Apesar da curva experimental de solubilidade do Pb (mg/L) ser razoavelmente descrita pelo conjunto das zonas **A** a **D**, quando o pH da solução é ácido, a curva de solubilidade determinada está abaixo da correspondente às regiões **A** e **B**.

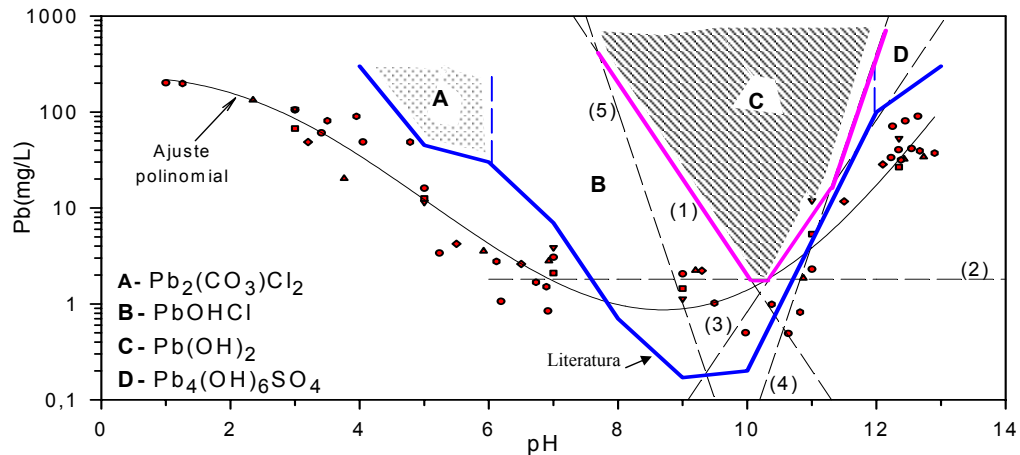


Figura 2.54- Concentração do *Pb* em função do pH - análise dos sólidos que controlam a sua solubilidade.

Para além de poder haver eventualmente outros sólidos a controlar a solubilidade, outras contribuições possíveis são as reacções de adsorção, as quais tenderão a diminuir a quantidade dissolvida na zona de pH ácido.

Em relação ao *Cd*, representam-se na Figura 2.55 os resultados experimentais e a curva de ajuste polinomial anteriormente indicados na Figura 2.44, conjuntamente com as zonas de controlo de solubilidade obtidas na literatura através de simulação computacional – MINTEQA2 [Van Herck *et al.*, 2000]. De notar que os resultados experimentais foram convertidos para valores percentuais em relação ao teor elementar total de *Cd*, que em termos médios é 72 mg/kg.

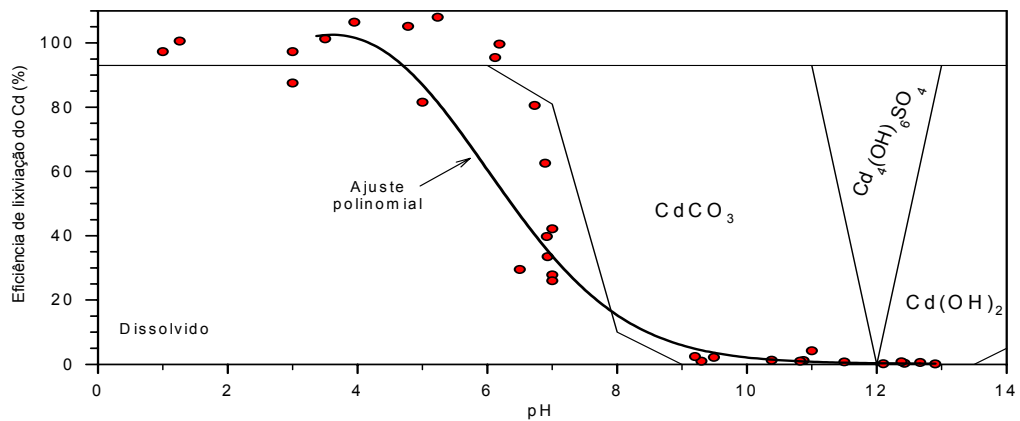


Figura 2.55- Concentração do *Cd* em função do pH - análise dos sólidos que controlam a sua solubilidade.

O sólido responsável pela diminuição acentuada da solubilidade do *Cd* na gama de pH=7 é o *CdCO*₃ (octavite), podendo a formação de *Cd(OH)*₂ controlar a solubilidade para valores de pH maiores que 12. Para além de Van Herck *et al.* (2000), a importância da octavite no controlo da solubilidade do *Cd* é sublinhada noutros estudos [Van der Bruggen *et al.*, 1998; Eighmy *et al.*, 1995].

A quantidade de cloro presente em solução pode também ter alguma influência na solubilidade de *Cd*, através de efeitos de complexação.

A lixiviação do *Zn* em função do pH (Figura 2.56) é interpretada através de um procedimento análogo ao utilizado para o *Cd*, sendo os resultados experimentais confrontados com zonas de controlo de solubilidade propostas na literatura [Van Herck *et al.*, 2000].

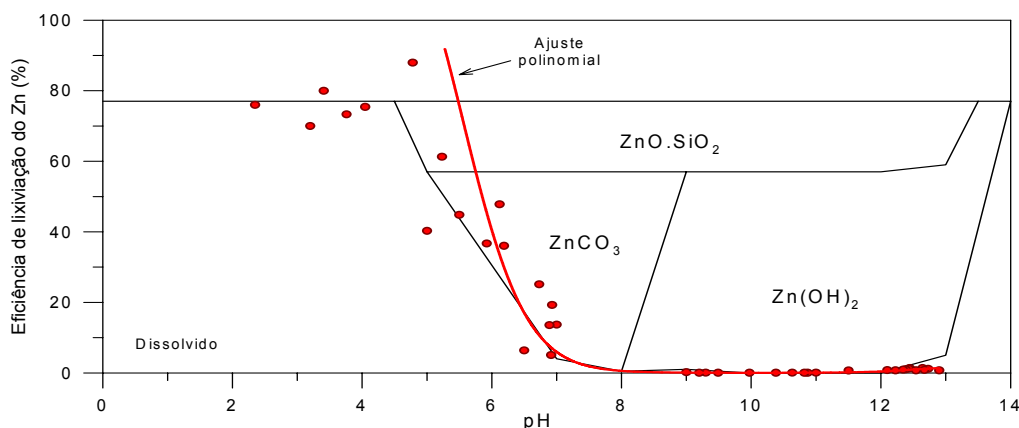


Figura 2.56- Concentração do Zn em função do pH - análise dos sólidos que controlam a sua solubilidade.

Os resultados obtidos foram também convertidos para percentagens de lixiviação, tendo sido utilizado o valor médio do teor elementar de Zn de 5416 mg/kg. Os sólidos que determinam a solubilidade do Zn são o $ZnO.SiO_2$, $ZnCO_3$ e o $Zn(OH)_2$, sendo alguns destes sólidos também referidos por Eighmy *et al.* (1995). Da Figura 2.56 conclui-se que os resultados experimentais são concordantes com as zonas de controlo de solubilidade determinadas por Van Herck *et al.* (2000).

O hidróxido de zinco pode ter uma influência para pH desde 8 a 13, e permite que nesta gama o elemento exiba o já referido comportamento anfotérico.

Também Reich *et al.* (2002) referem o comportamento dos metais em função do pH, salientando que no mínimo da solubilidade (vértice de V), a forma de hidróxido de metal sem carga [$M(OH)_2^0$] é em geral predominante em solução.

2.5.2- Influência da razão líquido/sólido nos processos de lixiviação

A razão líquido sólido (L/S) é definida como o quociente entre a quantidade de líquido e a quantidade de sólido que são colocados em contacto, com o objectivo de lixiviar o sólido. Deste modo, L/S pode ser expressa em (i)- volume de líquido/massa de sólido; (ii)- massa de líquido/massa de sólido; (iii)- volume de líquido/área de superfície do sólido [Environment Canada, 1990]. Neste estudo, L/S refere-se à razão entre o volume de líquido e a massa de sólido em base seca (L/kg), muito embora os resultados não sejam muito afectados considerando a massa tal qual, dado que a humidade dos RCP é baixa ($\approx 1\%$). Por razões de ordem prática (facilidade de agitação, filtração e obtenção da quantidade adequada de líquido para análise) o valor mais frequentemente usado para este parâmetro é 10. No entanto, L/S pode tomar outros valores dependendo dos objectivos a atingir, da solubilidade e limites de detecção dos elementos de interesse [van der Sloot *et al.*, 1997]. A influência deste parâmetro nos processos de lixiviação tem sido frequentemente estudada, uma vez que permite avaliar as características de libertação dos poluentes ao longo do tempo [van der Sloot *et al.* 2001b; Mizutani *et al.* 2000; Fallman, 1997; Mizutani *et al.*, 1996]. Em determinadas condições, conhecendo a situação hidráulica e as dimensões do local onde o resíduo está depositado, é possível converter a razão L/S numa escala de tempo através da equação:

$$t-t_0 = (L/S).\rho.h.10^3/I_a \quad (2.39)$$

onde t é o tempo (anos), L o volume do lixiviado produzido até ao tempo t (L), S a massa de sólido em base seca depositada no aterro (kg), t_0 o tempo que decorre até surgir o primeiro lixiviado (anos), ρ a massa específica dos sólido no aterro (kg/L), h a altura média do aterro (m), e I_a a taxa líquida de

infiltração anual de chuva (mm/ano) e 10^3 é um factor de conversão de unidades. Considerando por exemplo, $H=10$ m, $\rho=1$ kg/L, mostram-se na Tabela 2.36 os tempos calculados através da equação (2.39), para vários valores de taxas de infiltração (mm/ano).

Tabela 2.36- Conversão de L/S em tempo, para várias taxas de infiltração [I_a (mm/ano)].

L/S (L/kg)	t(anos)			
	$I_a=200$	$I_a=500$	$I_a=1000$	$I_a=1500$
0,1	5	2	1	0,7
1	50	20	10	6,7
10	500	200	100	67
100	5000	2000	1000	667

Os testes de lixiviação com $L/S=10$ podem corresponder a um horizonte temporal de 67 a 500 anos (se $I_a=1500$ mm/ano ou $I_a=200$ mm/ano), ou seja, são previsões de médio a longo prazo. Para obter no laboratório estimativas para o curto prazo é necessário usar L/S da ordem de 0,1 (traduzindo 0,7 - 5 anos), sendo nestas circunstâncias necessário o recurso a testes em coluna, uma vez que os testes descontínuos não são exequíveis experimentalmente para razões L/S tão baixas (não se consegue promover

eficazmente a agitação). De acordo com dados do Instituto de Meteorologia de Portugal, por exemplo para Lisboa, a média anual de precipitação desde 1871 é de 751 mm, tendo havido um máximo de 1424 mm e um mínimo de 328 mm. No ano de 2002/2003, a precipitação anual para Lisboa foi de 1004 mm, tendo-se observado em Portugal o valor máximo de 2227 mm nas Penhas Douradas. Contudo, a taxa de infiltração pode ser igual ou inferior à taxa de precipitação, dependendo de factores como o tamanho das partículas que constituem o sólido, da impermeabilização, etc.

Alguns aspectos relevantes relacionados com a interpretação da informação obtida a partir dos resultados em função de L/S foram anteriormente indicados no Capítulo 1, de entre os quais se destacam os 6 tipos de comportamento observados em testes de coluna (Figura 1.22). Foi referido que a libertação de poluentes pode ocorrer de forma rápida, com uma velocidade intermédia ou lenta, sendo ainda possível observar padrões de libertação que se alteram ao longo do tempo, consoante as condições no sistema.

Para estudar a influência deste parâmetro, L/S , foram levados a cabo dois tipos de testes, descontínuos e contínuos, que serão discutidos a seguir. Os testes descontínuos, Figura 2.57(a), envolvem lixiviações num sistema agitado mecanicamente, durante 24 h. Para os testes contínuos, Figura 2.57(b), o resíduo é colocado em colunas, promovendo-se a percolação com o agente lixiviante e recolhendo à saída das colunas, em tempos predefinidos, amostras de líquido para análise.

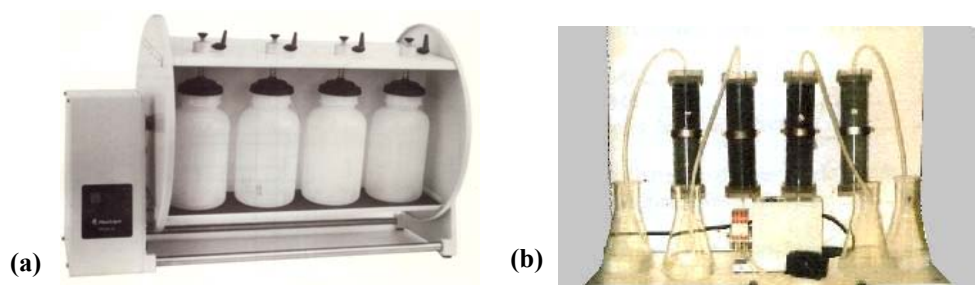


Figura 2.57- (a) Agitador usado nos ensaios descontínuos; (b)- Montagem experimental usada nos ensaios em coluna.

2.5.2.1. Testes descontínuos

Os testes descontínuos realizados para estudar o efeito da razão L/S tiveram por base o procedimento descrito na norma DIN 38414, em que o parâmetro L/S foi fixado em diversos valores. O agitador usado nestes testes, Figura 2.57(a), permite realizar 8 ensaios em paralelo, e foi utilizado com uma velocidade de agitação de 16 rpm. Na Tabela 2.37 indica-se o conjunto de testes efectuados.

Tabela 2.37- Testes descontínuos para estudar a influência da razão L/S.

Amostra	Conjunto de ensaios realizados	Razões L/S testadas
A1	2 [A1(a) e A1(b)]	L/S=2; 10; 50; 100; 200 e 500.
A2, A4 e A5	1	L/S=5; 10; 50; 100; 200 e 500.

A razão L/S=2 foi testada apenas para a amostra A1, uma vez que a filtração a vácuo era bastante difícil nestas condições. Para as amostras A2, A4 e A5 a menor razão L/S testada foi 5.

A Figura 2.58(a) mostra o pH em função de L/S, no final das 24 h de agitação, e na Figura 2.58(b) indica-se a condutividade também em função de L/S, em escala linear e logarítmica.

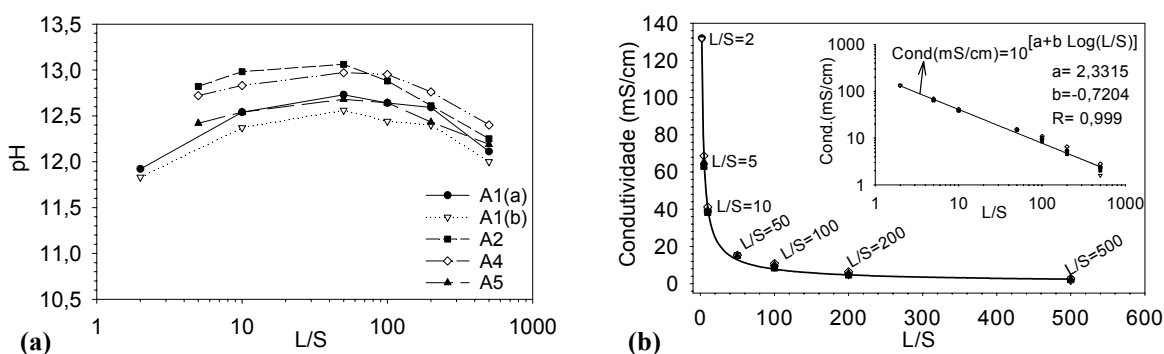


Figura 2.58 - (a)- pH; (b)- condutividade em função de L/S, para as amostras A1, A2, A4 e A5.

O pH aumenta até cerca de L/S=50, valor para o qual se atinge um máximo, seguido de uma ligeira diminuição, sendo o pH sempre fortemente básico. Para razões L/S superiores a 50, os valores de equilíbrio começam a ser determinados pela solução. Apesar do resíduo ter um excesso de cal e o pH esperado ser superior a 12,3 (solução saturada de $Ca(OH)_2$), o pH das soluções obtidas para baixos valores de L/S é inferior, como consequência das condições de solubilidade com elevada força iónica [IAWG, 1997]^(w). Mizutani *et al.* (2000) salientam que a evolução do pH em função de L/S pode ser diferente consoante se tratar de sistemas abertos ou fechados, observando-se em geral um decréscimo nos sistemas abertos (devido à absorção de CO_2). A condutividade é uma função não linear de L/S, mas em escala logarítmica, é possível observar um comportamento aproximadamente linear, tendo-se procedido ao ajuste incluído na figura. Por exemplo, para L/S=10, a condutividade prevista é 40,8 mS/cm, que é 3,8% superior ao valor médio de 39,3 mS/cm obtido em 35 ensaios (com L/S=10).

Um dos parâmetros críticos para este resíduo é a fracção solúvel (FS) a qual foi determinada de acordo com a norma NF T 90-029 (Apêndice A), tendo os resultados sido expressos em g/L, Figura 2.59(a), e % mássica, Figura 2.59(b). A condutividade é proporcional à fracção solúvel (mg/L), e uma vez que a primeira pode ser facilmente medida, a relação incluída na Figura 2.59(a) tem particular interesse para controlo de qualidade/conformidade. A percentagem mássica solubilizada, FS(%) aumenta com L/S, sendo possível solubilizar uma elevada percentagem dos sólidos, podendo atingir-se valores superiores a 50%. Deve salientar-se que para L/S=500 a concentração de sólidos dissolvidos

^(w) Por definição: $pH = -\text{Log } a_{H^+}$, e a actividade do H^+ , a_{H^+} , relaciona-se com a concentração através do coeficiente de actividade, γ_i , pelo que $a_{H^+} = \gamma_i [H^+]$.

- para soluções diluídas: $\gamma_i \rightarrow 1$ à medida que a força iónica da solução, $I \rightarrow 0$; e γ_i diminui à medida que I aumenta;

- para soluções muito concentradas (I muito elevado), γ_i aumenta de novo, podendo os coeficientes de actividade tornar-se superiores a 1 (efeito *salting out*). Nestas circunstâncias, a actividade para o ião H^+ aumenta, o que se traduz num pH menor. Assim, para o mesmo número de moles de H^+ , uma solução com uma elevada quantidade de sais tem um pH menor do que uma solução com baixa quantidade de sais.

no eluato é baixa, e portanto, o erro associado a estas determinações é maior do para L/S mais baixas. A relação entre FS (%) e FS (g/L) é dada pela equação:

$$FS(\%) = FS(g/L) \times 10^{-3} \times \frac{L}{S} \times 100 \quad (2.40)$$

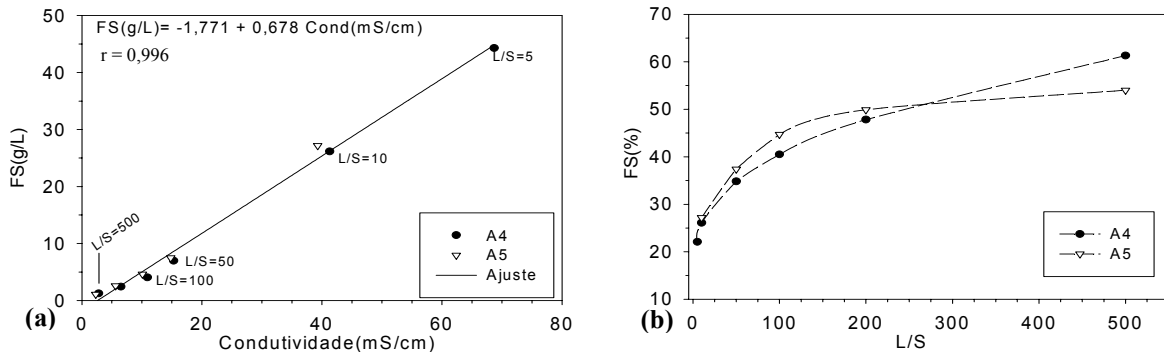


Figura 2.59- (a)- Fracção solúvel (g/L) em função da condutividade; (b)- Fracção solúvel (%) em função de L/S, para as amostras A4 e A5.

Apesar da classificação dos padrões de libertação para os diferentes elementos ser feita na secção seguinte, poder-se-ão já evidenciar algumas conclusões para a gama de L/S testada nos ensaios do tipo descontínuos. A classificação tem por base a hipótese de se verificar equilíbrio químico nos lixiviados (24 h de agitação) e a não existência de resistências à transferência de massa. De acordo com a Figura 2.60, a lixiviação pode ser classificada atendendo aos mecanismos que controlam a quantidade libertada:

- *controlo por solubilidade (S)* - a quantidade libertada (mg/L) é aproximadamente constante quando L/S aumenta e se os resultados forem expressos em (mg/kg) observa-se um comportamento linear com L/S (declive 1 em escala logarítmica), Figura 2.60(a);
- *controlo pela quantidade disponível para lixiviação (D)* - à medida que L/S aumenta a quantidade libertada (mg/L) diminui (com declive -1 em escala logarítmica), mas se os resultados forem expressos em (mg/kg) a quantidade libertada é aproximadamente constante, Figura 2.60(b).

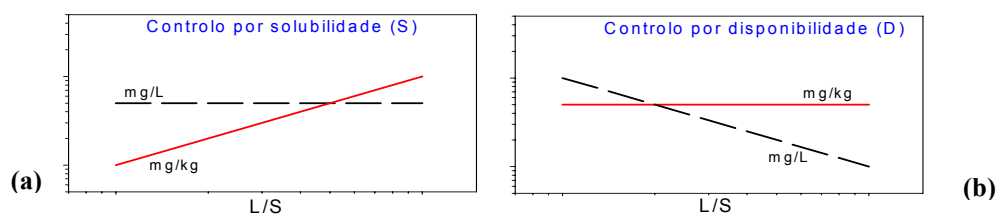


Figura 2.60- Tipos de controlo nos processos de lixiviação em equilíbrio (a)- solubilidade; (b)- disponibilidade.^(x)

Recorde-se a Figura 1.23 do Capítulo 1, na qual foram indicados dois exemplos da literatura cuja quantidade libertada por lixiviação é controlada por solubilidade (S_i) e por disponibilidade (C_i).

^(x) Justificação do valor dos declives nesta representação:

-*controlo por solubilidade*: a quantidade libertada (mg/L) é constante: $Y' (mg/L) = K_1$ (recta horizontal)
 a conversão para mg/kg é: $Y (mg/kg) = Y' (mg/L) \times (L/S)$. Aplicando logaritmos:
 $\text{Log } Y = \text{Log } K_1 + \text{Log } (L/S)$ (recta com declive 1).

-*controlo por disponibilidade*: a quantidade libertada (mg/kg) é constante: $Y (mg/kg) = K_2$ (recta horizontal)
 a conversão para mg/L é: $Y' (mg/L) = Y (mg/kg) / (L/S)$. Aplicando logaritmos:
 $\text{Log } Y' = \text{Log } K_2 - \text{Log } (L/S)$ (recta com declive -1).

A Figura 2.61(a)-(j) mostra os resultados experimentais obtidos para os elementos minoritários e vestigiais em mg/L e em mg/kg (*Pb*, *Zn*, *Cr*, *Ni* e *Cu*), e a Figura 2.62(a)-(j) para os elementos majoritários (*K*, *Na*, *Ca*, *Cl* e SO_4^{2-}). Nestas figuras indicam-se rectas com declive 0, 1 ou -1, consoante se considera mais adequado, com o objectivo de inferir o tipo de controlo para cada elemento. Quando os resultados se expressam em mg/kg, incluiu-se também o valor do TC e TA, com o objectivo de mostrar se a libertação em água está próxima ou afastada daqueles parâmetros.

Na Tabela 2.38 resume-se a análise de regressão linear dos resultados em mg/L e em mg/kg, no sentido de concluir acerca do tipo de controlo que pode governar a libertação dos diversos elementos, com base nas Figuras 2.61 e 2.62, quando L/S varia de 2 a 500. Por exemplo, ao efectuar uma regressão aos resultados do *Pb* em mg/L, obteve-se uma recta com declive -0,9 (com um coeficiente de correlação $R=0,98$) e ao analisar os resultados em mg/kg admitindo uma concentração constante, a média dos resultados é próxima de 600 mg/kg. A conclusão é que existe provavelmente controlo por disponibilidade (D) para a lixiviação. Igual análise foi efectuada para as outras espécies químicas, tendo em alguns casos (e.g. *Cr*) sido testado o ajuste ao controlo por solubilidade (S) e por disponibilidade (D).

Tabela 2.38- Classificação do comportamento de lixiviação dos diversos elementos com base nos testes descontínuos.

Elemento	Quantidade libertada		Provável tipo de controlo
	mg/L	mg/kg	
<i>Pb</i>	<i>Ajuste:</i> $\text{Log}[Pb]=2,6-0,9\text{Log}(L/S)$; $r=0,98$ Libertação linear com declive ≈ -1	declive ≈ 0 Libertação \approx constante	D
<i>Zn</i>	-1 < declive < 0	<i>Ajuste:</i> $\text{Log}[Zn]=1,1+0,5\text{Log}(L/S)$; $r=0,91$ 0 < declive < 1	S (?)
<i>Cr</i>	L/S < 50: declive ≈ 0 L/S > 50: -1 < declive < 0	L/S < 50: 0 < Declive < 1 L/S > 50: declive ≈ 0	L/S < 50: S (?) L/S > 50: D (?)
<i>Ni</i>	<i>Ajuste:</i> $\text{Log}[Ni]=0,1-0,8\text{Log}(L/S)$; $r=0,97$ Libertação linear com declive ≈ -1	declive ≈ 0 Libertação \approx constante	D
<i>Cu</i>	declive ≈ 0 Libertação \approx constante	<i>Ajuste:</i> $\text{Log}[Cu]=-0,7+0,6\text{Log}(L/S)$; $r=0,91$ Libertação com declive < 1	S (?)
<i>K</i>	<i>Ajuste:</i> $\text{Log}[K]=4,47-1,0\text{Log}(L/S)$; $r=0,99$ Libertação linear com declive ≈ -1	declive ≈ 0 Libertação \approx constante	D
<i>Na</i>	<i>Ajuste:</i> $\text{Log}[Na]=4,36-0,99\text{Log}(L/S)$; $r=0,99$ Libertação linear com declive ≈ -1	declive ≈ 0 Libertação \approx constante	D
<i>Ca</i>	L/S < 50: -1 < declive < 0 L/S \geq 50: $\text{Log}[Ca]=5,2-0,94\text{Log}(L/S)$; $r=0,98$ Libertação linear com declive ≈ -1	L/S < 50: 0 < Declive < 1 L/S \geq 50: Libertação \approx constante	L/S < 50: S (?) L/S \geq 50: D
<i>Cl</i>	<i>Ajuste:</i> $\text{Log}[Cl]=4,95-0,9\text{Log}(L/S)$; $r=0,99$; Libertação linear com declive ≈ -1	declive ≈ 0 Libertação \approx constante	D
SO_4^{2-}	L/S < 50: declive ≈ 0 L/S \geq 50: $\text{Log}[SO_4]=4,25-0,9\text{Log}(L/S)$; $r=0,95$	L/S < 50: $\text{Log}[SO_4]=3,4+0,9\text{Log}(L/S)$; $r=0,9$ L/S \geq 50: Declive ≈ 0	L/S < 50: S L/S \geq 50: D

(?)- Nestes casos há grande incerteza quanto ao tipo de controlo da quantidade libertada por lixiviação.

Podem ser associadas libertações limitadas por disponibilidade para o *Pb*, *Ni*, *K*, *Na* e *Cl*, e para uma parte do domínio de *Cr*, *Ca*, SO_4^{2-} . O controlo por solubilidade não foi identificado com certeza para nenhum dos elementos, com a excepção do ião SO_4^{2-} , para L/S < 50 (declive=0,92), observando-se depois uma transição para controlo por disponibilidade. Para o *Zn*, *Cr* (para L/S < 50) e *Cu* há indícios de controlo por solubilidade, estando contudo os declives afastados dos valores característicos. Ao classificar *K*, *Na* e *Cl* como controlados por disponibilidade, significa que praticamente toda a quantidade inicial é libertada para qualquer valor de L/S. Pelo contrário, para o *Pb* e *Ni*, o controlo por disponibilidade não significa libertação do conteúdo total, mas sim da fracção que está disponível para lixiviação.

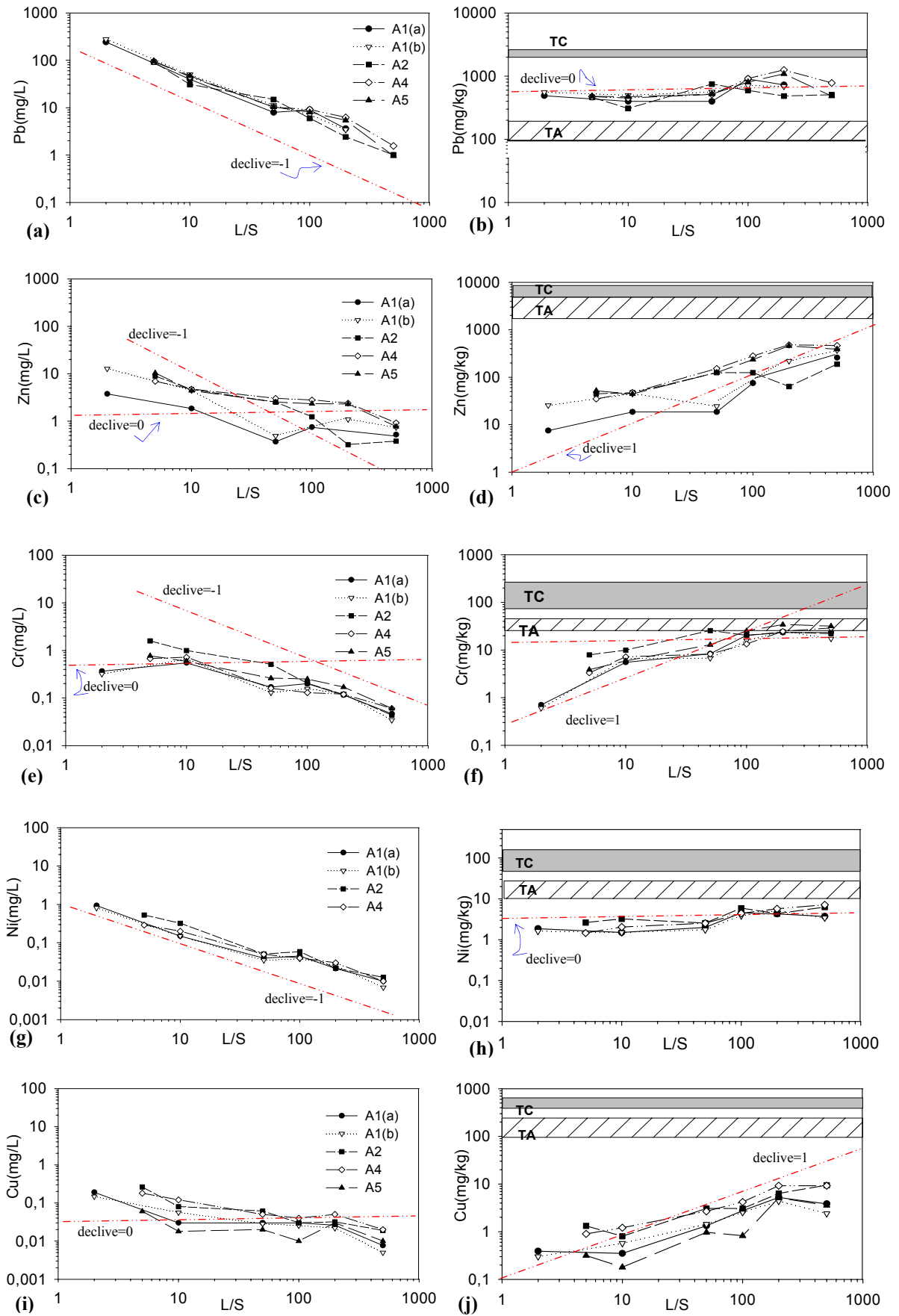


Figura 2.61- Quantidades libertadas de Pb, Zn, Cr, Ni e Cu em função da razão L/S em mg/L- (a); (c); (e); (g); (i) e em mg/kg - (b); (d); (f); (h); (j).

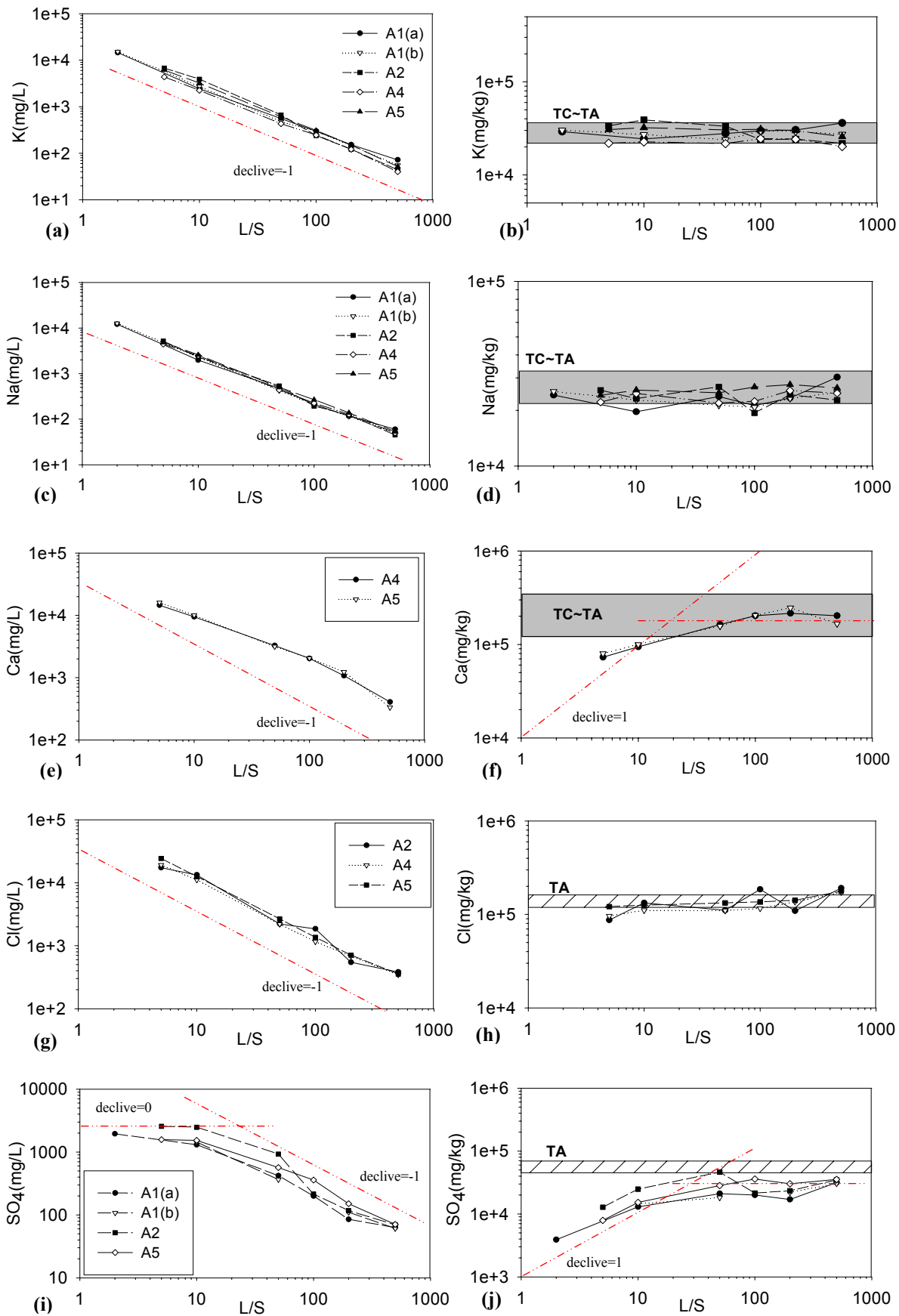


Figura 2.62- Quantidades libertadas de K , Na , Ca , Cl , SO_4^{2-} em função da razão L/S em mg/L- (a); (c); (e); (g); (i) e em mg/kg -(b); (d); (f); (h); (j).

As quantificações analíticas foram por vezes complicadas neste tipo de ensaios. Quando as razões L/S utilizadas são baixas, as concentrações observadas são elevadas, tendo sido necessário nalguns casos proceder a diluições consideráveis. Para L/S elevadas, os problemas surgiram ao nível dos limites de detecção. Em relação aos metais, foi sempre usada a absorção atômica com chama, e as quantificações decorreram dentro da normalidade. Para os aniões e principalmente para baixas concentrações, a técnica de referência é a cromatografia iónica, a qual apesar de morosa tem elevado rigor. Quando as concentrações são elevadas, o procedimento clássico de análise de cloretos é a titulação com nitrato de prata, o qual é expedito e rigoroso se for cumprido o procedimento indicado no Apêndice B. A quantificação de cloretos através de cromatografia é pouco adequada quando L/S é baixa, uma vez que neste caso o teor de cloretos é próximo de 20000 mg/L, o que requer diluições até cerca de 30 mg/L (factores de diluição superiores a 500). A Figura 2.63 permite comparar os resultados das quantificações obtidos para a amostra A2 pelas duas metodologias, em eluatos de um ensaio em coluna, podendo concluir-se que os resultados são bastante concordantes através das duas técnicas. Assim, as quantificações dos cloretos foram com frequência efectuadas por titulação, dado tratar-se de um método mais expedito. Quando L/S=500, as quantificações por cromatografia são consideradas mais rigorosas, tendo sido este método o seleccionado nestes casos.

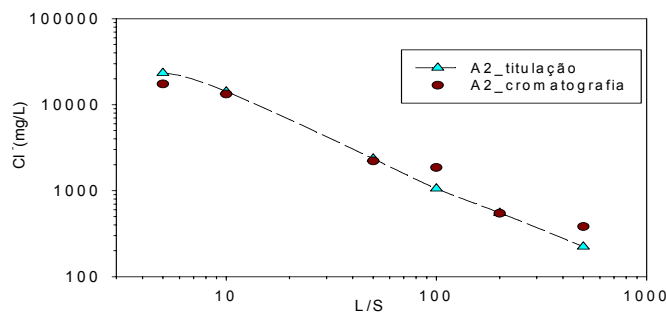


Figura 2.63- Concentração de Cl^- determinada por titulação e por cromatografia iónica.

2.5.2.2. Testes dinâmicos

A libertação de poluentes foi também analisada de acordo com a norma NEN 7343, a qual estabelece um teste de lixiviação com a configuração em coluna (Apêndice A). A Figura 2.64(a)-(c) mostra de forma esquemática a instalação descrita naquela norma, a qual foi implementada no laboratório com a possibilidade de realizar 4 ensaios em paralelo (Figura 2.65).

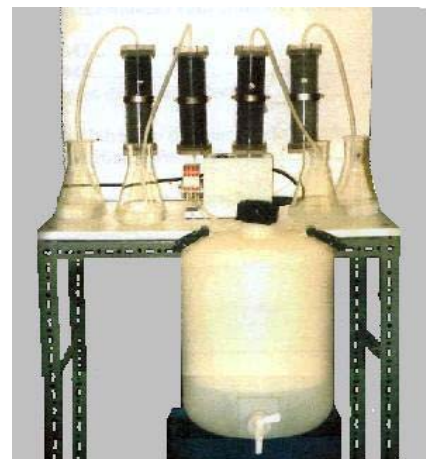
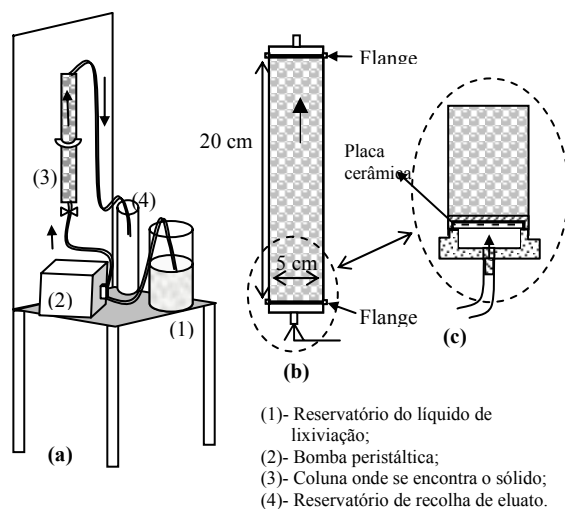


Figura 2.64 (a)- Instalação de acordo com a norma NEN 7343; (b)- configuração da coluna; (c)- fundo da coluna.

Figura 2.65- Montagem laboratorial com 4 colunas (norma NEN 7343).

O resíduo é colocado na coluna de forma a evitar escoamento preferencial, fazendo-se passar um caudal muito baixo de água acidificada (com pH=4) no sentido ascendente durante cerca de 21 dias. Sendo o caudal requerido extremamente baixo, usou-se uma bomba peristáltica com 4 linhas em paralelo (uma por coluna). Ao longo dos 21 dias foram recolhidas 7 fracções de eluato, de modo a corresponderem a razões L/S teóricas e cumulativas iguais a 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 e 10. Se o caudal se mantiver constante, a recolha das fracções não é igualmente espaçada no tempo, mas tem de ser a adequada para garantir os valores de L/S pretendidos. Este teste tem particular relevância para estudar a libertação de poluentes para baixas razões L/S, sendo esta situação a que mais se aproxima das condições observadas no meio ambiente, devido à pluviosidade. De facto, apesar de ser um teste moroso, tem a vantagem de permitir avaliar as lixiviações para razões de L/S tão baixas como 0,1, as quais nunca seriam possíveis através de ensaios descontínuos e agitados (analisados na secção anterior). Devido aos baixos caudais envolvidos, de acordo com a norma NEN 7343, pode admitir-se que em cada momento no interior da coluna se verifica equilíbrio químico.

A Tabela 2.39 resume alguns dos principais registos efectuados durante os ensaios experimentais nas colunas, os quais consistiram em dois testes para a amostra A2 e um para A4. Ao nível da execução, para além destes ensaios serem morosos, houve algumas dificuldades na previsão dos tempos de recolha das amostras, durante os 21 dias do teste. A primeira dificuldade surgiu na estimativa do tempo de ocorrência do primeiro lixiviado (saturação da coluna). Por exemplo para a amostra A4, só ao fim de 34 h a totalidade do resíduo se encontrava molhado, mas ainda não tinha ocorrido nenhum lixiviado. Passadas 8 h já haviam sido colectados 45,5 ml (L/S= 0,13), ou seja, um pouco mais do valor teórico pretendido (L/S=0,1). Na Tabela 2.39 indica-se o caudal médio global para a amostra A2 e o caudal médio de cada fracção para A4.

Tabela 2.39- Registos laboratoriais dos ensaios em coluna (norma NEN 7343), para as amostras A2 e A4.

Amostra	Observações	Resultados								
		fracção	L/S teórico	Parâmetros	pH	T(°C)	Cond(mS/cm)	V(ml)	L/S _{exp}	L/S _{cumul}
A2	A2(a)-ensaio com duração de 20,5 dias. Massa de resíduo 365 g	1k	0,1	Q _{médio} = 0,12 ml/min =7,44 ml/h ε=0,5 θ _{médio} =27 h	10,7	18	202	31	0,08	0,08
		2k	0,2		10,9	17	267	33	0,09	0,17
		3k	0,5		11,3	17	227	100	0,27	0,45
		4k	1,0		12,0	17	148	162	0,44	0,89
		5k	2,0		12,3	17	29,1	325	0,89	1,78
		6k	5,0		12,5	18	14,0	1049	2,87	4,66
		7k	10,0		12,5	18	21,9	1972	5,40	10,1
	A2(b)-ensaio com duração de 19,9 dias. Massa de resíduo 366 g	1k	0,1	Q _{médio} = 0,13 ml/min =7,86 ml/h ε=0,5 θ _{médio} =25 h	10,8	16	221	39	0,11	0,11
		2k	0,2		11,7	16	315	37	0,10	0,21
		3k	0,5		12,6	17	110	110	0,30	0,51
		4k	1,0		12,7	17	38,8	201	0,55	1,06
		5k	2,0		12,8	17	12,0	366	1,00	2,06
		6k	5,0		12,9	18	11,5	1090	2,98	5,04
		7k	10,0		12,6	21	8,01	1904	5,20	10,2
A4 -ensaio com duração de 21 dias. Massa de resíduo 365 g	1k	0,1	0,12 ml/min	11,2	16	224	45,5	0,13	0,13	
	2k	0,2	0,13 ml/min	11,6	17	205	33,0	0,09	0,22	
	3k	0,5	0,09 ml/min	12,0	15	173	102	0,28	0,50	
	4k	1,0	0,10 ml/min	12,2	16	120	280	0,77	1,26	
	5k	2,0	0,11 ml/min	12,5	16	27,7	312	0,86	2,12	
	6k	5,0	0,11 ml/min	12,9	16	9,37	994	2,72	4,84	
	7k	10,0	0,15 ml/min	12,9	11	8,15	1871	5,13	9,97	
Q _{médio} = 0,12 ml/min e θ _{médio} =27 h										

Na norma NEN 7343 é requerido que o caudal seja ≤ 0,15 ml/min, para garantir condições de equilíbrio, e que a duração máxima seja 21 dias. Nos ensaios A2(a) e A2(b), não se fizeram registos parciais, e o caudal médio foi 0,12 e 0,13 ml/min. No ensaio com a amostra A4, registaram-se os caudais parciais (Tabela 2.39) os quais correspondem a um valor médio de 0,12 ml/min. O requisito de

não ser ultrapassado o valor 0,15 ml/min foi assim garantido nestes ensaios. As fracções recolhidas correspondem aos valores indicados na Tabela 2.39 (L/S_{exp}) havendo algumas diferenças em relação aos valores de L/S teóricos ($L/S_{teórico}$). O tempo de residência médio do fluido na coluna, $\theta_{médio}$, foi estimado a partir da equação:

$$\theta_{médio} = \frac{\varepsilon V_{coluna}}{Q} \quad (2.41)$$

onde ε é a porosidade do leito, V_{coluna} o volume da coluna (ml) e Q o caudal (ml/min). Foi calculado anteriormente que a porosidade de um leito de partículas, ε_b , é 0,31. Contudo, à medida que o fluido passa através da coluna, ocorre solubilização parcial do sólido, o que tenderá a aumentar a porosidade. Assim, considerando que ε pode aumentar até 0,5 e que o volume da coluna é 393 ml, o tempo de residência médio em cada caso, será 25-27 h. Este tempo pode ser usado como uma estimativa do tempo de enchimento.

Nas figuras seguintes confrontam-se os resultados obtidos através dos testes em coluna e dos testes descontínuos (analisados anteriormente). Na Figura 2.66 e 2.67 indica-se o pH e a condutividade em função de L/S . Na Figura 2.66, as curvas com referência Col_A2(a) a Col_A4, representam a evolução do pH à saída da coluna, se todo o líquido estivesse a ser recolhido numa única fracção, e a curva Col_Dif_A4 mostra os valores de pH medidos em cada fracção recolhida (1k a 7k, Tabela 2.39). A representação Col_Dif_A4 tem um significado físico mais relevante porque mostra os valores de pH do líquido que está a ser lixiviado da coluna em cada instante. Comparando a curva diferencial do teste em coluna (Col_Dif_A4) com o descontínuo (Desc_A4), verifica-se que há concordância entre ambos, quando $L/S=10$.

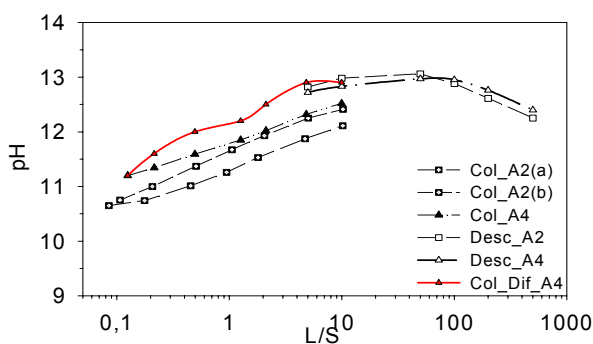


Figura 2.66- pH em função de L/S , para testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4.

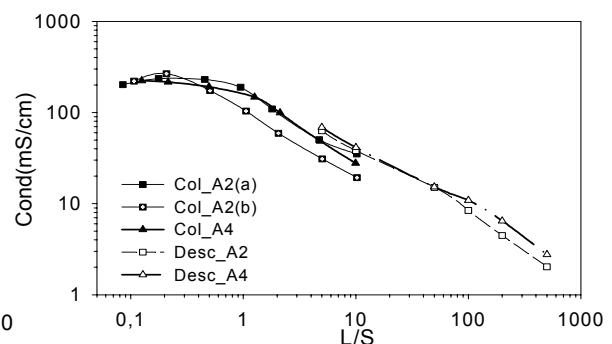


Figura 2.67- Condutividade em função de L/S , para testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4.

Apesar de para as fracções iniciais (L/S baixo) dos testes em coluna ser esperado um pH superior a 12,3 (solução saturada de $Ca(OH)_2$), o valor registado é consideravelmente menor. Este comportamento é referido na literatura, onde se coloca a hipótese de poder existir um revestimento de carbonatos sobre os hidróxidos. À medida que L/S aumenta, a “camada” de carbonatos solubiliza-se e só depois se dissolvem os hidróxidos, observando-se como consequência um aumento de pH [IAWG, 1997]. Esta variação de pH pode ter influência nas quantidades lixiviadas, principalmente em relação aos elementos cuja solubilidade é fortemente dependente do pH. De notar que o pH permanece em valores elevados até razões L/S muito elevadas, observando-se uma tendência de diminuição apenas para $L/S > 50$. Em relação à condutividade, Figura 2.67, os valores registados nas soluções do teste em coluna para L/S igual a 5 e 10, são idênticos mas ligeiramente inferiores aos das soluções dos testes descontínuos. Este facto permite antever que as quantidades em termos cumulativos dos elementos que mais contribuem para a condutividade (Ca , K , Na e Cl) terão também um comportamento idêntico. A taxa de libertação dos iões maioritários decresce acentuadamente para $L/S > 1$ (esgotamento

dos sais), ou seja, a maior parte dos sais são libertados até $L/S=1$. Para razões L/S baixas (0,1-0,2) as soluções podem apresentar condutividades > 200 mS/cm e forças iónicas muito elevadas, o que causa fortes desvios da idealidade para estas soluções.

Na Figura 2.68(a) indicam-se para a amostra A4, os valores obtidos para a fracção solúvel, FS, em função da condutividade, para um ensaio em coluna e nos testes descontínuos. Apesar de no teste em coluna ocorrer o fenómeno de “esgotamento” (ou *wash out*), mais uma vez é evidente a forte correlação entre FS e a condutividade. Na Figura 2.68(b) indicam-se os resultados do ajuste, sendo a curva obtida considerando os resultados como um todo (teste em coluna e testes descontínuos). A equação incluída na Figura 2.68(b) permite determinar a quantidade de sólidos solubilizados para o resíduo em estudo, a partir da medição de condutividade. Na Figura 2.69 mostram-se os resultados cumulativos e diferenciais de um teste em coluna e de testes descontínuos (amostra A4), em função de L/S . Para a razão $L/S=10$, a quantidade solubilizada no teste em coluna é 25,9%, sendo também idêntica à obtida no teste descontínuo (26%). A velocidade de solubilização até $L/S=1$ é significativamente superior à obtida para valores de L/S superiores (os resultados diferenciais mostram que para $L/S=2$ se solubiliza uma quantidade reduzida de resíduo, ou seja, menos de 2%).

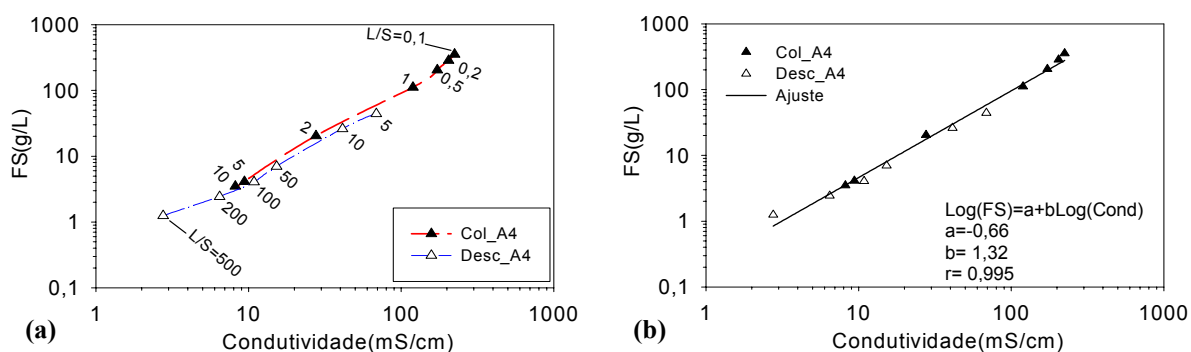


Figura 2.68- Fracção solúvel em função da condutividade medida nos eluatos, para a amostra A4 (a)- num teste em coluna (Col_A4) e em descontínuo (Desc_A4); (b)- ajuste linear global.

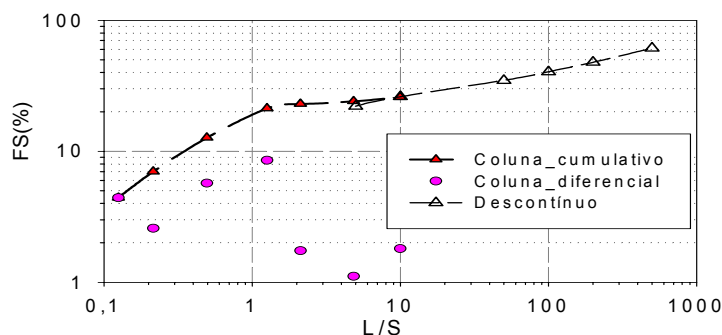


Figura 2.69- Fracção solúvel, FS(%) em função L/S , para testes em coluna e descontínuos.

Verificou-se ainda que enquanto que os testes em coluna pareciam indicar que a fracção solúvel estaria a atingir um patamar, os testes descontínuos revelaram um aumento de FS até valores superiores a 60% (quando $L/S=500$). Esta elevada fracção solubilizada está relacionada com os compostos de Ca , os quais estão limitados por solubilidade para razões L/S baixas.

Nas Figuras 2.70 a 2.81 confrontam-se os resultados obtidos para os diversos elementos através dos testes em coluna e dos testes descontínuos. Nestas figuras são incluídos também os valores dos conteúdos totais (TC) para cada elemento, e os limites legais (quando existem) relativos à norma NEN 7343, os quais devem ser comparados com as quantidades relativas a $L/S=1$. Esta razão L/S é indicada na legislação para reflectir baixas taxas de infiltração (pressupondo que os aterros deverão ter

cobertura), admitindo-se nestas circunstâncias que para atingir uma taxa de 1 L/kg de infiltração serão necessários 1000 anos [van der Sloot, 1996a]. Na Tabela 2.36 (pg 133) foi indicado que, para uma taxa de infiltração de 200 mm/ano (sem cobertura), uma razão L/S=1 simularia um cenário real de apenas 50 anos. Recorde-se que a norma NEN 7343 (teste em coluna) pode ser usada como teste de conformidade, tendo sido os limites legais referidos na secção 1.7.

Na Figura 2.70(a) representam-se os resultados relativos ao *Pb* (mg/L), sendo bem evidente o desfaseamento entre as quantidades lixiviadas nos testes em coluna e as obtidas nos testes descontínuos. Apesar das diferenças, os resultados exibem uma diminuição com um declive -1, o qual já foi referido anteriormente (no âmbito dos testes descontínuos) que é característico de controlo por disponibilidade (D), ou seja, a quantidade que está disponível para lixiviar é de facto extraída não havendo limitações de solubilidade. Na Figura 2.70(b) indicam-se os resultados expressos em mg/kg, sendo também clara a diferença de previsão através dos ensaios descontínuos e das lixiviações em coluna. Por exemplo, para a amostra A4 e quando L/S=10, os resultados da coluna indicam uma extracção de 71 mg/kg de *Pb*, enquanto que nos testes descontínuos se prevê uma libertação de 450 mg/kg, ou seja, uma quantidade 6 vezes superior. Mesmo assim, a comparação dos resultados com os limites legais (relativos a L/S=1) permite concluir que o resíduo deve ser classificado na categoria C2, uma vez que é excedido o limite de 25 mg/kg, tanto para a amostra A2 como para A4. Tal como indicado na secção 1.7, a categoria C2 corresponde a aterros com impermeabilização máxima, de forma a evitar a percolação através do material (devendo o material ser previamente tratado).

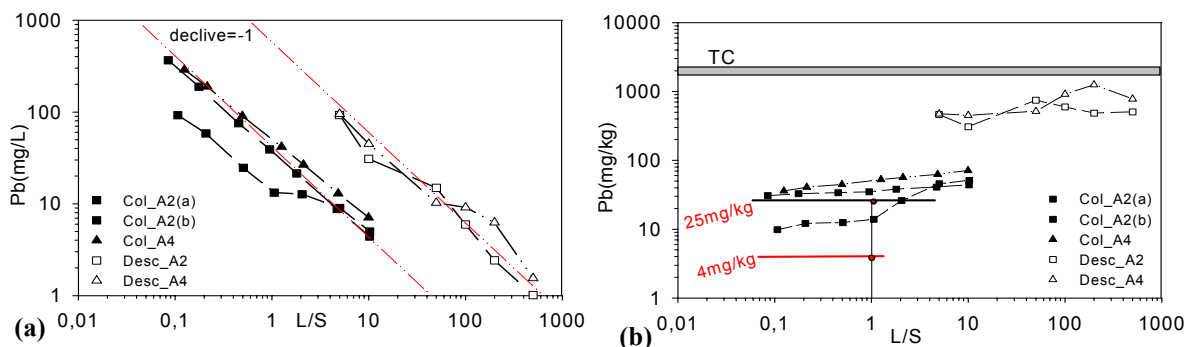


Figura 2.70- Quantidade de *Pb* libertado nos testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4 (a)- mg/L;(b)- mg/kg.

Na literatura há referência a resultados idênticos em relação ao *Pb*, aquando da comparação dos dois tipos de testes, não sendo contudo indicada uma justificação cabal para estas diferenças [Osako *et al.*, 2003; IAWG, 1997]. Pelo facto do teste em coluna decorrer durante um tempo significativamente superior aos testes descontínuos, há a possibilidade de ocorrerem fenómenos de fixação, os quais serão ainda mais acentuados nas condições ambientais [Janssen-Jurkovicová *et al.* 1994]. Os mecanismos que contribuem para a fixação (estabilização) dos elementos traço são principalmente reacções de co-precipitação e adsorção. Tendo sido demonstrado na secção anterior, que o pH da solução lixiviante tem uma forte influência na quantidade de *Pb* extraída, confronta-se na Figura 2.71 os resultados dos testes em coluna com os testes descontínuos ($5 < L/S < 500$), representando-se também para valores de pH entre 9 e 13 o ajuste obtido nos testes descontínuos, em que se estudou a influência do pH (Figura 2.43). As quantidades extraídas nos testes em coluna, para razões L/S mais baixas ($L/S=0,1$), são coerentes com as previsões a partir do ajuste obtido anteriormente (curva a cheio). Contudo, à medida que a razão L/S aumenta, o valor do pH também aumenta e as quantidades extraídas afastam-se dos valores previstos. Este desvio pode ser consequência de reacções de co-precipitação e adsorção durante o tempo de lixiviação (21 dias). Não há evidência de que mesmo se os testes em coluna tivessem uma duração superior a 21 dias, se libertem as quantidades previstas nos testes descontínuos.

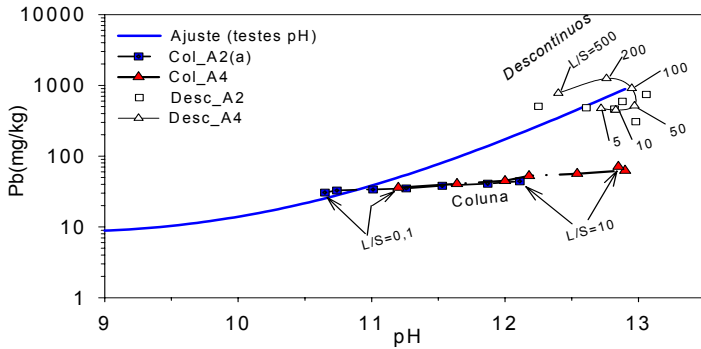


Figura 2.71- Quantidade de *Pb* libertado nos testes em coluna e descontínuos em função do pH.

Estes resultados sugerem que os testes descontínuos sobrestimam as quantidades que efectivamente se libertam, num cenário real de percolação através do resíduo. Os testes descontínuos para os quais se variou a razão L/S entre 5 e 500, estão concordantes com a curva do ajuste obtida com L/S=10. A comparação das curvas de libertação de *Pb* em função de L/S com os padrões da Figura 1.22 da secção 1.5.3, permite classificar este elemento como tendo uma libertação lenta.

Na Figura 2.72 indica-se o comportamento do *Zn*, e ao contrário do observado para o *Pb*, existe concordância entre os testes em coluna e os descontínuos. Na Figura 2.72(a) foi incluída uma recta com declive (-1), no sentido de avaliar o tipo de controlo relacionado com a libertação deste elemento, e à semelhança dos testes descontínuos, também para os ensaios em coluna não é claro o tipo de controlo envolvido. Na Figura 2.72(b) indicam-se os limites estabelecidos para L/S=1, sendo excedido o limite de 10 mg/kg mas não o de 40 mg/kg, pelo que em relação ao *Zn* o resíduo deve ser classificado na categoria C3 (aterro para resíduos não perigosos). Uma vez que as quantidades lixiviadas de *Zn* são também fortemente influenciadas pelo pH, na Figura 2.73 confrontam-se os resultados observados nos ensaios em coluna com a curva de ajuste polinomial obtida na secção anterior, aquando do estudo da influência do pH através da utilização de testes descontínuos (L/S=10).

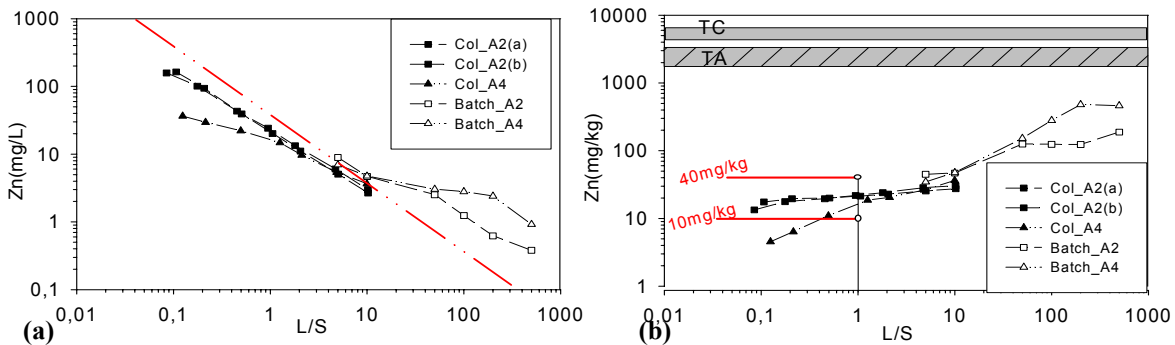


Figura 2.72- Quantidade de *Zn* libertado nos testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4 (a)- mg/L; (b)- mg/kg.

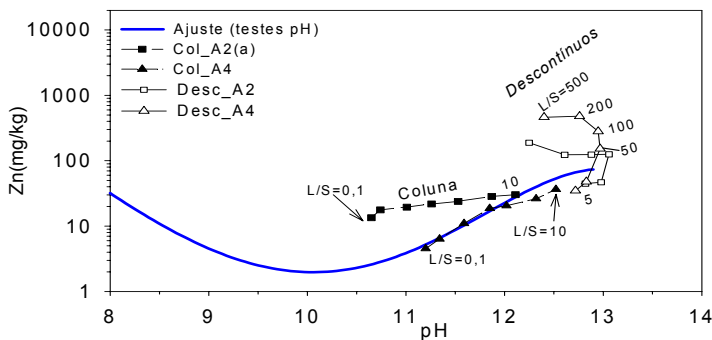


Figura 2.73- Quantidade de *Zn* libertado nos testes em coluna e descontínuos em função do pH.

Para a amostra A4 em particular, as previsões dos testes em coluna estão em concordância com a curva de ajuste (linha a cheio). Globalmente, a quantidade de *Zn* libertada tanto nos testes em coluna com nos descontínuos aumenta com o aumento de L/S.

A influência de L/S na quantidade de *Cr* libertado é indicada na Figura 2.74(a)-(b), verificando-se alguma discrepância entre os resultados das colunas e dos testes descontínuos, havendo indícios de um controlo por disponibilidade nos testes em coluna (declive = -1, quando os resultados estão em mg/L). Keijzer e Orbons (1994) verificaram que quando os resíduos de incineração de RSU são submetidos a lixiviações em coluna, evidenciam um potencial redox negativo (reductor) relativamente estável. Este ambiente reductor ao promover a redução do *Cr(VI)* a *Cr(III)*, torna-se menos solúvel, o que é consistente com a menor quantidade lixiviada nos testes em coluna. O potencial redox de resíduos no meio ambiente, em geral, é função de um reduzido número de reacções que envolvem nitratos, sulfatos, manganésio (IV → II) e ferro (III → II).

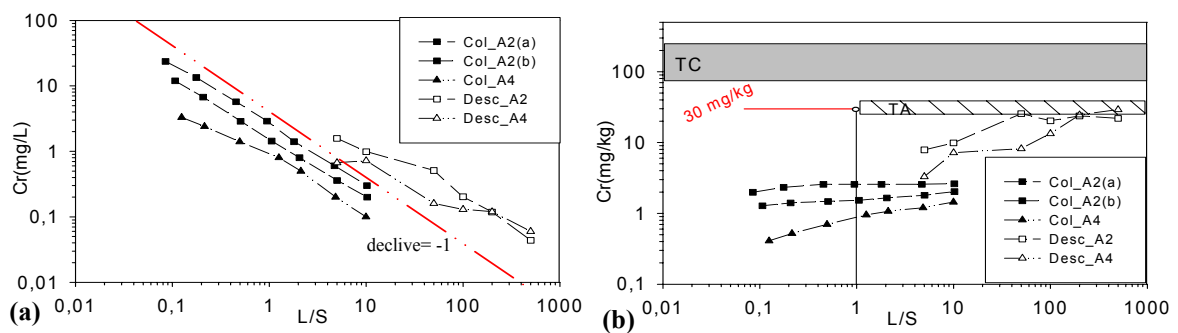


Figura 2.74- Quantidade de *Cr* libertado nos testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4 (a)- mg/L; (b)- mg/kg.

O limite legal de 30mg/kg para o *Cr*-total, não é neste caso excedido, pelo que de acordo com a legislação holandesa, o resíduo não constitui problema ambiental em relação ao *Cr*. Também neste caso se representaram os resultados dos testes em coluna e dos testes descontínuos, juntamente com o ajuste polinomial da quantidade de *Cr* extraída em função do pH, Figura 2.75.

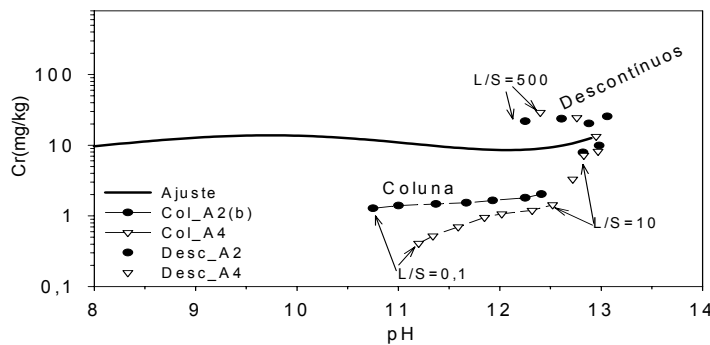


Figura 2.75- Quantidade de *Cr* libertado nos testes em coluna e descontínuos em função do pH.

Verifica-se que os valores obtidos através dos testes em coluna são bastante inferiores aos dos testes descontínuos, o que para este elemento não é surpreendente dada a capacidade de mudar de estado de oxidação. Neste caso, não é recomendável interpretar os resultados dos testes descontínuos como correspondendo aos que se obteriam prolongando os testes de percolação (coluna), para razões L/S superiores. Recorde-se que uma das vantagens dos testes em coluna é a obtenção de resultados para baixas razões L/S, com a desvantagem de serem morosos; os testes descontínuos têm a vantagem de ser rápidos, não sendo exequíveis para baixos valores de L/S. Deste modo, sempre que for possível deve-se combinar as vantagens dos dois tipos de testes.

Em relação ao *Ni*, Figura 2.76(a)-(b), há concordância entre os dois tipos de testes, as previsões obtidas para L/S elevadas (testes descontínuos) podem corresponder a libertações por percolação (testes em coluna). Comparando os resultados do *Ni* em mg/L, com a recta de declive -1 pode admitir-se uma libertação controlada por disponibilidade, com uma velocidade de libertação intermédia. Em termos de toxicidade, a quantidade de *Ni* libertada não constituirá problema para o meio ambiente, uma vez que o limite legal de 10 mg/kg está muito acima da quantidade lixiviada nos testes em coluna.

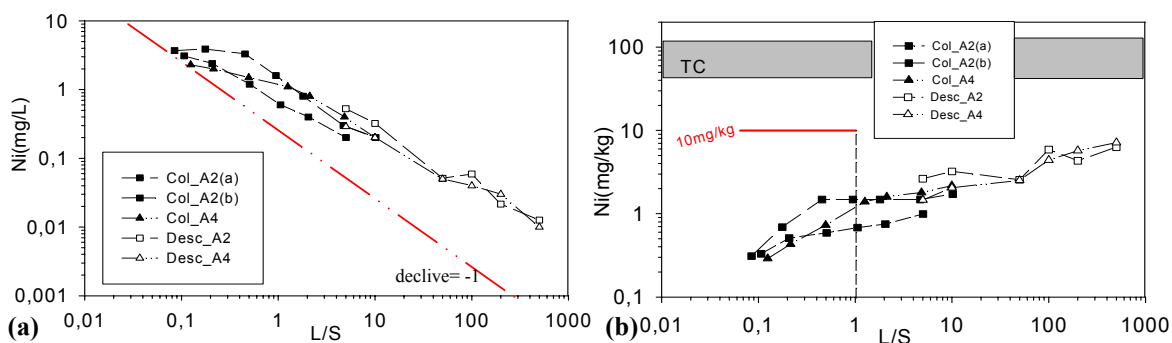


Figura 2.76- Quantidade de *Ni* libertado nos testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4 (a)- mg/L; (b)- mg/kg.

A Figura 2.77(a)-(b) mostra o comportamento do *Cu*, observando-se também concordância entre as concentrações libertadas nos testes em coluna e nos descontínuos. Recorde-se que a quantidade libertada deste elemento, pode ser aumentada na presença de matéria orgânica, devido a processos de complexação [van der Sloot, 2001c]. Contudo, dadas as características dos RCP este efeito não será relevante para o resíduo em estudo, dado que a matéria orgânica presente em solução é sempre muito baixa. Por outro lado, como o limite legal de 10mg/kg está muito acima das quantidades libertadas para L/S=1, este metal não constituirá preocupação ambiental. Apesar das dúvidas anteriores na classificação do tipo de controlo da libertação deste elemento, a comparação dos resultados da Figura 2.77(a) com a recta de declive -1, permite agora admitir o controlo por disponibilidade também para o *Cu*.

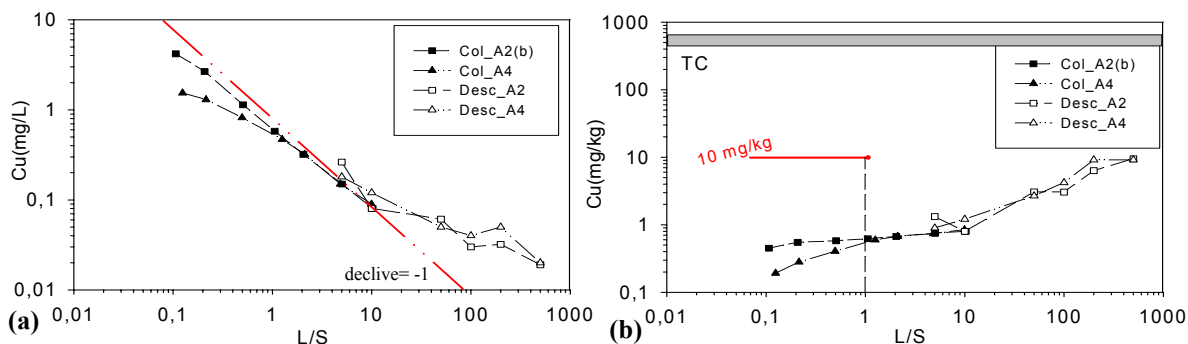


Figura 2.77- Quantidade de *Cu* libertado nos testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4 (a)- mg/L; (b)- mg/kg.

O comportamento das espécies maioritárias (*K*, *Na*, *Ca* e *Cl*), representado nas Figuras 2.78 a 2.81, é diferente do observado para os elementos tóxicos considerados anteriormente (*Pb*, *Zn*, *Cr*, *Ni* e *Cu*). Para *K*, *Na* e *Cl* a quantidade disponível é libertada rapidamente, observando-se um controlo por disponibilidade (declive = -1 nas representações em mg/L), sendo frequente atingir-se uma situação de esgotamento (*wash out*). Deste modo, se houver necessidade de lavar o resíduo, podem ser usadas baixas quantidades de agente lixiviante, para se extrair a quase totalidade dos sais solúveis. Ao contrário do *K* e *Na*, para os quais não existe limite legal, a quantidade libertada de *Cl*, Figura 2.80(b), excede largamente o valor limite de 12000 mg/kg, pelo que o resíduo deve ser considerado perigoso e depositado num aterro de categoria C2.

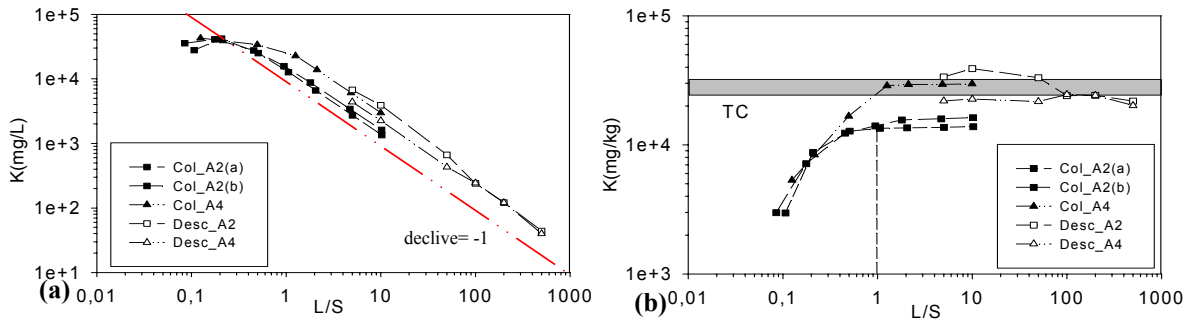


Figura 2.78- Quantidade de *K* libertado nos testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4 (a)- mg/L; (b)- mg/kg.

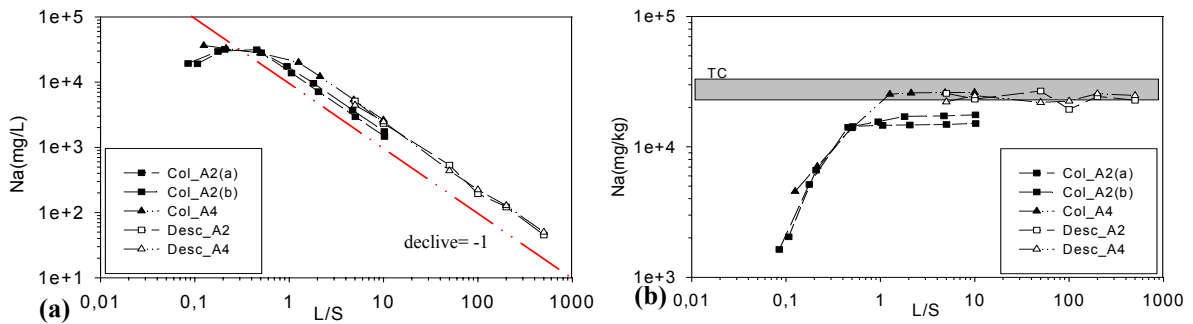


Figura 2.79- Quantidade de *Na* libertado nos testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4 (a)- mg/L; (b)- mg/kg.

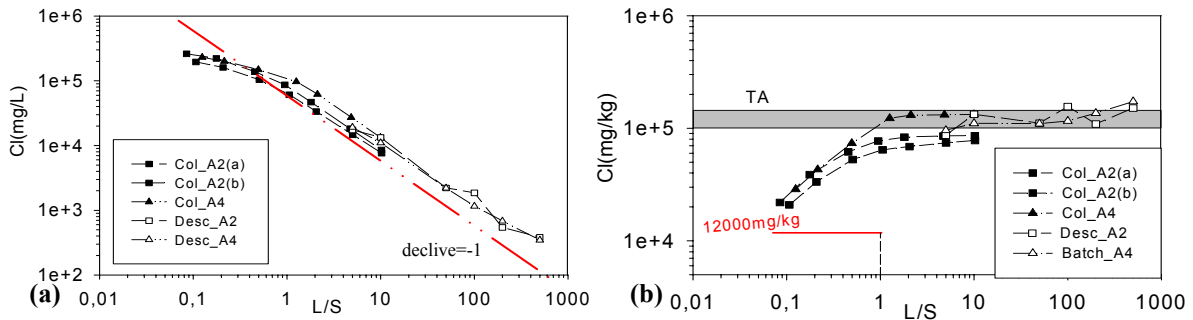


Figura 2.80- Quantidade de *Cl* libertado nos testes em coluna e descontínuos, para A2 e A4 (a)- mg/L;(b)- mg/kg.

Finalmente, em relação ao *Ca* os resultados mostram também uma relativa concordância entre os teores obtidos através dos testes em coluna e os descontínuos (Figura 2.81(a)-(b)), verificando-se que a lixiviação se afasta do controlo por disponibilidade (declive = -1 na representação em mg/L). Apesar de em relação a este elemento não haver limite de toxicidade estabelecido, as quantidades presentes são muito elevadas, o que irá influenciar a química das soluções nos processos de lixiviação.

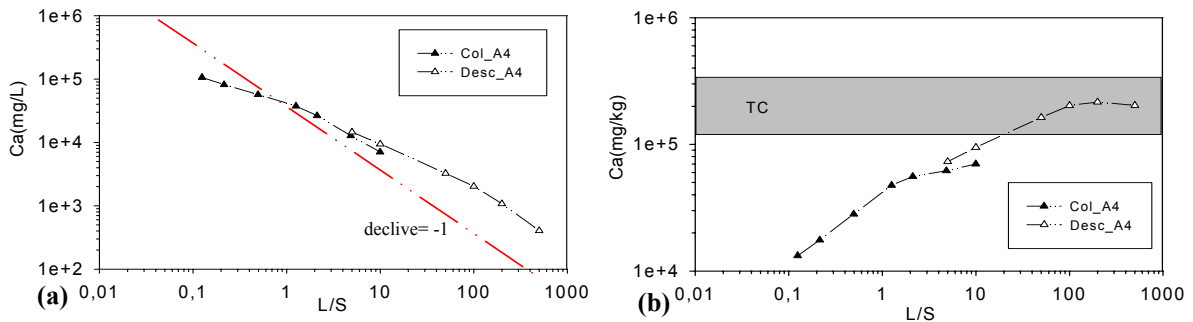


Figura 2.81- Quantidade de *Ca* libertado nos testes em coluna e descontínuos, para A4 (a)- mg/L; (b)- mg/kg.

Como nota final em relação a este tipo de estudos, será importante referir que apesar dos resultados dos testes em coluna não serem directamente extrapoláveis para os resultados que se observam nas condições de um aterro, este tipo de ensaios laboratoriais são os que mais se aproximam das condições reais. Por outro lado, os testes descontínuos sobrestimam as quantidades que efectivamente se libertam, podendo no entanto ser encarados como indicativos das condições de lixiviação mais agressivas (pior cenário).

2.6- Conclusões

A caracterização de resíduos de controlo de poluição (RCP) atmosférica provenientes da incineração de RSU permitiu conhecer diversas propriedades determinantes para a sua adequada gestão/tratamento/valorização. Foram recolhidas 5 amostras representativas numa instalação industrial, ao longo de 26 meses, tendo-se usado sempre uma estratégia de amostragem composta. As propriedades a seguir indicadas referem-se aos valores médios das 5 amostras.

A humidade do resíduo é $0,89 \pm 0,13\%$, o que facilita a conservação das amostras no laboratório. Contudo, a sua natureza higroscópica não permite realizar ensaios de lixiviação agitados para baixas razões L/S. A perda ao fogo (LOI) é $1,7 \pm 0,5\%$ quando determinada a 550°C e $8,4 \pm 1,2\%$ a 750°C . A distribuição do tamanho das partículas foi obtida através de espectrometria de difracção laser, tendo-se observado diâmetros na gama de 0,1 a 900 μm , com medianas de 88 a 183 μm . A aplicação de ultra-sons permitiu desagregar as partículas o que conduziu a uma diminuição das medianas para 24 a 110 μm . Os diâmetros médios das distribuições variaram entre 159 a 244 μm (sem ultra-sons) e de 44 a 189 μm (com 1min de ultra-sons). As curvas diferenciais apresentam em geral dois máximos, o que indicia distribuições bimodais. A massa específica real é $2,53 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ e a área de BET $5,92 \pm 0,84 \text{ m}^2/\text{g}$. Apesar das partículas terem dimensões reduzidas, apresentam porosidade de $34,4 \pm 5,3\%$, sendo $0,34 \pm 0,08 \mu\text{m}$ o diâmetro médio dos poros. A morfologia das partículas revelou formas irregulares numa vasta gama de tamanhos, tendo sido identificadas partículas com forma esférica, e outras que aparentam uma natureza altamente policristalina.

A caracterização química compreendeu a determinação da composição elementar total (TC), quantidade potencialmente lixiviável (TA), comportamento de lixiviação e mineralogia. Através de Fluorescência de raios x (XRF) foi possível identificar 20 elementos como fazendo parte da composição do resíduo: *Ca, Cl, K, S, Fe, Cr, Ti, P, Si, Al, Mg, Na, Cu, Zn, Ba, Sn, Sb, Sr, Br e Pb*, sendo os mais abundantes o *Ca* e *Cl*. As quantidades dos metais pesados considerados tóxicos foram medidas através de digestões ácidas, tendo-se obtido 2143 mg/kg de *Pb*, 72 mg/kg de *Cd*, 5416 mg/kg de *Zn*, 225 mg/kg de *Cr*, 103 mg/kg de *Ni* e 555 mg/kg de *Cu*. A quantidade de *Hg* medida por decomposição térmica e amalgamação indicou uma composição de 12,6 mg/kg. Os teores dos elementos maioritários, também determinados por digestão são 27 g/kg de *K*, 29 g/kg de *Na*, 310 g/kg de *Ca*, 12 g/kg de *Fe*, 36 g/kg de *Al* e 64 g/kg de *Si*. De acordo com análises de variância (ANOVA) concluiu-se com 95% de confiança, que as quantidades de *Pb, Cd, Zn* e *Ni* não permaneceram constantes durante o período de amostragem das 5 amostras (não sendo no entanto, as diferenças muito elevadas), o mesmo não se verificando para o *Cr* e *Cu*. A quantidade elementar determinada para o *Cr*, depende do tipo de digestão e o recurso a *HF* conduziu a perdas deste elemento por volatilização.

A análise elementar permitiu determinar os teores de *CHNS-O*, tendo-se obtido 4,9% de *C*, 1,1% de *H*, 1,5% de *S* e 19% de *O*. Da quantidade de carbono presente no sólido, cerca de 36% é carbono orgânico (TOC), e uma vez que a fracção que lixivia é muito baixa (apenas 0,4% do TOC), este parâmetro não será crítico em termos ambientais.

A quantidade potencialmente lixiviável (TA) permite determinar a fracção do teor elementar total que será libertada nos processos de lixiviação para o meio ambiente. Para os metais tóxicos,

verifica-se que podem ser extraídos $\approx 90\%$ de *Cd*, 40-50% de *Zn* e de *Cu*, 15-20% de *Cr* e *Ni*, e menos de 10% de *Pb*. A norma NEN 7341 (usada para determinar TA) subestima as lixiviações para os elementos anfotéricos, nomeadamente para o *Pb*, uma vez que prevê quantidades menores do que aquelas que efectivamente podem ser libertadas. Os elementos associados aos sais solúveis (*Na*, *K*) são extraídos em grandes quantidades, podendo atingir-se quantidades próximas dos 100%. Elementos como o *Si*, *Al* e *Fe* são caracterizados por baixas quantidades lixiviáveis (o *Fe* é extraído em menos de 1%). Uma vez que as digestões ácidas não permitem quantificar os aniões (*Cl* e SO_4^{2-}), admitiu-se que TC é igual a TA, e os teores presentes são 119 g/kg de *Cl* e 62 g/kg de SO_4^{2-} .

Da análise do comportamento do resíduo em água (norma DIN 38414-S4), verificou-se que o pH dos eluatos é $12,6 \pm 0,3$, a condutividade $39,4 \pm 2$ mS/cm e a fracção solúvel $24,5 \pm 2,8$ g/L. As quantidades de chumbo e cloretos libertadas para os eluatos excedem os limites legais estabelecidos no Decreto-Lei nº 152/2002, pelo que o resíduo é classificado como perigoso, devendo ser tratado antes de ser depositado em aterro. A quantidade de *Pb* lixiviada é 435 ± 79 mg/kg, para um limite de 20 mg/kg, e a quantidade de *Cl* é $109,0 \pm 1,5$ g/kg quando o limite é 100 g/kg. Para além da norma DIN 38414-S4, foram usados outros testes de conformidade (AFNOR X 31-210 e TCLP), os quais permitiram também classificar o resíduo como perigoso, nomeadamente em relação ao *Pb*.

Através de difracção de raios-x (XRD) foram identificadas as principais fases minerais, designadamente a halite (*NaCl*), silvite (*KCl*), calcite ($CaCO_3$), anidrite ($CaSO_4$), quartzo (SiO_2), gehlenite ($Ca_2Al(AlSiO_7)$), hematite (Fe_2O_3), portlandite ($Ca(OH)_2$) e hidroxicloreto de cálcio ($CaOHCl$).

A combinação de alguns ensaios de extracção permitiram determinar as fracções libertadas em água, em soluções ácidas e a fracção residual (estável). Em relação ao *Pb*, verificou-se que podem ser libertados cerca de 20% no contacto com água (L/S=10), e que no máximo ocorrerá uma libertação de 37%. Os restantes 63 % de *Pb* estão em formas químicas estáveis, sendo reduzida a probabilidade de ocorrer a sua libertação para o meio ambiente.

O estudo da influência do pH no comportamento de lixiviação permitiu verificar que extracções durante tempos reduzidos (e.g. 4 h) são insuficientes para avaliar esta variável, uma vez que não permitem atingir o equilíbrio. Existem elementos cuja quantidade extraída é muito dependente das condições ácido-base, podendo haver diferenças de 2-3 ordens de magnitude na quantidade extraída consoante o valor do pH do fluido de extracção. Casos paradigmáticos são o *Pb* e o *Zn*, os quais têm um comportamento vincadamente anfotérico, apresentando libertações elevadas para pH baixos e pH elevados. Os mínimos de solubilidade ocorrem para pH básico (9-11), verificando-se que enquanto que para o pH natural dos RCP ($\approx 12,5$), apenas o *Pb* e eventualmente o *Cr* excedem os limites legais, a sua diminuição para uma gama ácida (≤ 4) conduz a que todos os metais tóxicos (*Pb*, *Zn*, *Cd*, *Cr*, *Ni* e *Cu*) ultrapassem aqueles limites. Quanto às espécies maioritárias, o *Ca* e SO_4^{2-} são libertados em quantidades ligeiramente superiores na zona ácida, e o *K*, *Na* e *Cl* são extraídos de forma independente do pH da solução. A solubilidade do *Pb* em função do pH é razoavelmente explicada pela solubilidade de $Pb_2(CO_3)Cl_2$, $PbOHCl$, $Pb_4(OH)_6SO_4$ e $Pb(OH)_2$, sendo este último que justifica o comportamento anfotérico para a gama básica. A solubilidade do *Cd* é controlada pela octavite ($CdCO_3$), tendo-se observado que para pH básico o mineral mais determinante é o $Cd(OH)_2$. Em relação ao *Zn*, o controlo resulta dos minerais $ZnO.SiO_2$, $ZnCO_3$ e $Zn(OH)_2$.

A alcalinidade dos RCP até pH=7 é 6,2-6,8 meq/g e até pH=4 é 10,1-11,6 meq/g, pelo que este resíduo possui uma elevada capacidade de neutralização de ácidos, resistindo ao abaixamento de pH.

O estudo da influência da razão líquido/sólido (L/S) através de testes descontínuos agitados permitiu concluir que o pH é máximo para L/S=50, a fracção solúvel (mg/L) é proporcional à condutividade, e a fracção mássica solubilizada aumenta com o aumento de L/S, podendo atingir-se valores superiores a 50%. Quando L/S varia entre 2 a 500, podem ser associadas libertações controladas por disponibilidade para o *Pb*, *Ni*, *K*, *Na* e *Cl*, e para uma parte do domínio também para o *Cr*, *Ca* e SO_4^{2-} . Não foi possível identificar com rigor o controlo por solubilidade para nenhum dos elementos, com a excepção do ião SO_4^{2-} , mas apenas para L/S<50. A classificação do controlo por disponibilidade para *K*, *Na* e *Cl*, significa que praticamente toda a quantidade inicial (TC) pode ser

extraída para $L/S > 1$. Pelo contrário, para o *Pb* e *Ni* apenas é libertada a fracção que está disponível para lixiviação.

Os testes em coluna mostraram que a libertação do *Pb* por processos de percolação é lenta, podendo concluir-se deste modo, que as quantidades previstas nos testes descontínuos estão sobrestimadas em relação aos prováveis cenários reais. Apesar de serem morosos, os testes em coluna têm a vantagem de permitir obter resultados para baixas razões L/S , as quais são as condições mais frequentes na natureza. Os testes descontínuos agitados, não sendo exequíveis para baixos valores de L/S , têm a vantagem de serem rápidos, podendo ser usados para elevados valores de L/S . O confronto dos resultados dos testes em coluna e dos testes descontínuos permitiu obter concordância para *Zn*, *Ni*, *Cu*, *K*, *Na*, *Cl* e *Ca*, observando-se um desfasamento para *Pb* e *Cr*. Deste modo, a extrapolação das previsões obtidas nos testes descontínuos, como correspondendo ao prolongamento do tempo nos testes em coluna, não é válida para todas as espécies químicas. De salientar no entanto, a importância dos dois tipos de testes, já que os testes em coluna permitem uma aproximação mais segura ao que se passa no contexto dos aterros reais, e os testes descontínuos conduzem a previsões conservativas das quantidades lixiviadas, sendo por isso, indicadores do possível comportamento dos aterros quando sujeitos a condições ambientais mais agressivas que o normal.

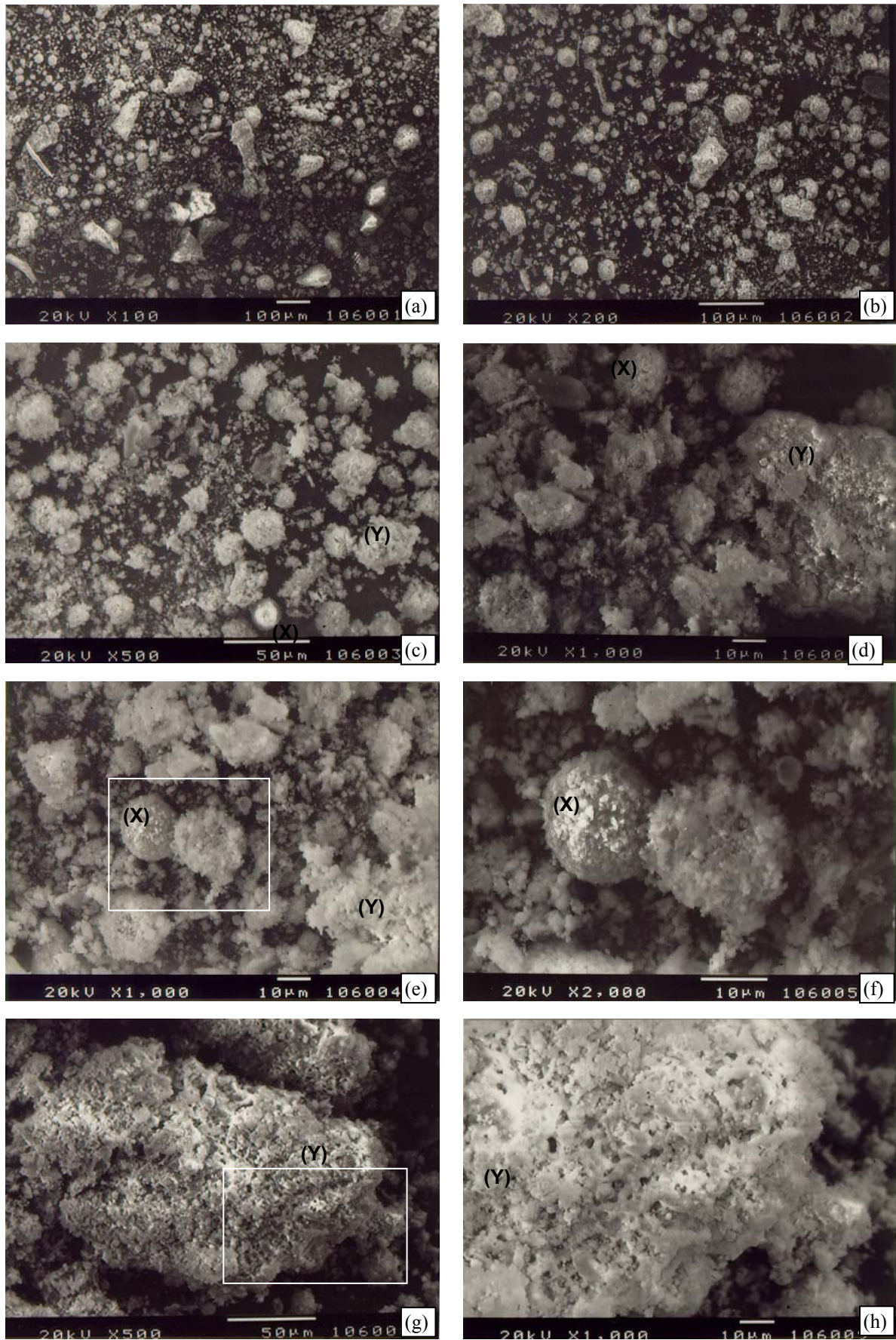
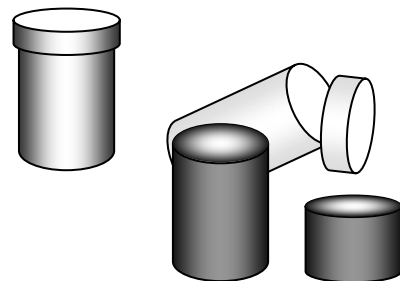
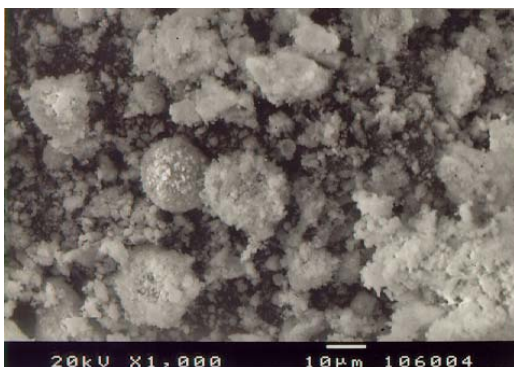


Figura 2.3- Imagens de SEM da amostra A1, para várias ampliações: (a)- 100x; (b)- 200x; (c)- 500x; (d)- 1000x; (e)- 1000x; (f)- 2000x; (g)- 500x; (h) 1000x. (X)- partículas vítreas; (Y)- partículas policristalinas.

Capítulo 3

Estabilização e inertização das cinzas volantes

- 3.1- Introdução
- 3.2- Estabilização do resíduo com aditivos reactivos
- 3.3- Inertização por solidificação com ligantes hidráulicos
- 3.4- Impacte ambiental
- 3.5- Conclusões



3.1- Introdução

Os estudos apresentados neste capítulo têm como principais objectivos (i)- estudar o processo de estabilização das cinzas volantes de incineração de RSU, com recurso a aditivos reactivos e (ii)- analisar a possibilidade de melhorar o processo de inertização industrialmente aplicado a este tipo de resíduo antes da sua deposição em aterro. O resíduo considerado é classificado na Lista Europeia de Resíduos (LER) como perigoso (código 19 01 07* - *resíduos sólidos provenientes do tratamento de gases*)⁽¹⁾, e após tratamento de solidificação/estabilização passa a ser classificado como não perigoso (código 19 03 07- *resíduos solidificados*). No Anexo I da Portaria n.º 209/2004 é referido que os processos de *estabilização* alteram a perigosidade dos resíduos, transformando resíduos perigosos em resíduos não perigosos; e que os processos de *solidificação* modificam o estado físico dos resíduos por utilização de aditivos, sem alterarem as suas propriedades químicas. Uma vez que em geral, a solidificação de resíduos envolve simultaneamente a estabilização, o método é designado como tratamento de solidificação/estabilização (S/S, *solidification/stabilization*). Os resíduos consideram-se apenas parcialmente estabilizados se, após o processo de estabilização, puderem ser libertados para o ambiente a curto, médio ou longo prazo componentes perigosos que não tenham sido completamente transformados em componentes não perigosos. No caso em estudo, as características de perigo do resíduo situam-se ao nível da toxicidade, devido à presença de substâncias tóxicas (metais pesados e alguns compostos orgânicos), susceptíveis de originar lixiviados com características de perigosidade. Deste modo, não é legalmente admissível a sua deposição em aterro sem tratamento prévio [Decreto-Lei nº 152/2002].

Os tratamentos preconizados na literatura para este tipo de resíduos podem ser classificados em três grupos principais: processos de separação das substâncias consideradas perigosas (tóxicas), tratamentos por solidificação/estabilização (S/S) e tratamentos térmicos (Figura 3.1).

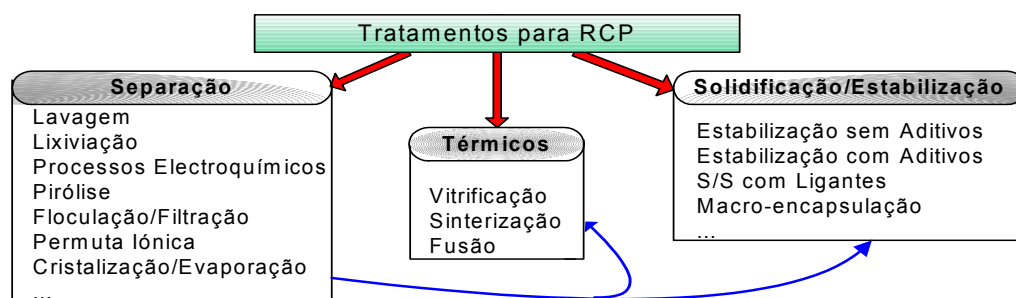


Figura 3.1- Tipos de tratamentos para resíduos de controlo de poluição (RCP) de incineração de RSU.

É também possível combinar diferentes tipos de tratamentos, podendo por exemplo, justificar-se iniciar o tratamento com um método de separação seguido de um método térmico ou S/S. Independentemente da estratégia usada, os objectivos a atingir ao tratar um resíduo são (i)- diminuir o teor total dos compostos contaminantes (processos de separação); (ii)- diminuir a disponibilidade para os processos de lixiviação (métodos de estabilização); (iii)- diminuir as taxas de lixiviação (S/S) [Sabbas *et al.*, 2003]. Van der Sloot (2001b) apresentou uma revisão sobre os métodos já testados para os diversos tipos de resíduos, identificando os que já dispõem de tecnologia adequada, os que apresentam resultados promissores e os que se encontram em fase de investigação. Ao nível de processos de separação podem ser usados métodos de lavagem ou lixiviação, precipitação química, pirólise, permuta iónica, cristalização, electrólise e separação por densidade das partículas; os tratamentos S/S com ligantes e/ou aditivos são actualmente os métodos mais utilizados ao nível da Europa; os processos térmicos de vitrificação, sinterização e fusão são muito usados no Japão, mas em alguns casos encontram-se em fase de investigação.

⁽¹⁾. o asterisco do código 19 03 07* significa que se trata de um resíduo perigoso.

3.1.1- Processos de separação

Os processos de separação, resumidos na Tabela 3.1, incluem técnicas que permitem a extracção de determinadas espécies constituintes dos resíduos, com o objectivo de melhorar a qualidade para sua posterior utilização e/ou recuperar determinados compostos de interesse. De acordo com a análise de alguns investigadores, estes processos têm sido subestimados no contexto do tratamento e valorização dos resíduos de controlo de poluição (RCP) de incineração, podendo revelar-se em muitos casos economicamente viáveis [Ecke *et al.*, 2000]. Os processos de lavagem e lixiviações são de fácil execução e permitem melhorar as características do resíduo sólido tendo em vista a sua valorização [Quina *et al.*, 2005a,b] ou tratamento [Derie, 1996].

Tabela 3.1- Tratamentos de separação aplicáveis a RCP de incineração de RSU.

Tratamento	Objectivo	Desempenho	Referências	
Processos de Separação	Lavagem	Remover os sais solúveis, usando água como agente de lixiviação, evitando remover os metais tóxicos (os quais devem ser sujeitos a tratamentos complementares).	É possível remover uma quantidade significativa de sais, os quais podem ser posteriormente recuperados. A desvantagem da lavagem é que podem ser removidos em simultâneo metais pesados tóxicos, sendo neste caso necessário tratar efluentes líquidos.	Chimenos <i>et al.</i> 2005 Quina <i>et al.</i> 2005a,b Mangialardi, 2003 Piantone <i>et al.</i> 2003 Derie 1996 Nzihou e Sharrock 2002 Lundtorp <i>et al.</i> 2003 Kirby e Rimstidt 1994
	Lixiviação	O processo de extracção é semelhante ao de lavagem, mas neste caso condiciona-se o líquido de extracção de forma a remover em particular determinados elementos.	Este processo pode ter elevada eficiência, condicionando o pH da solução de extracção, com o objectivo de obter precipitações selectivas, ou promovendo recirculação do líquido de lixiviação para aumentar a eficácia do processo.	Hong <i>et al.</i> 2000 Nagib e Inoue 2000 Van Bruggen <i>et al.</i> 1998 Katsuura <i>et al.</i> 1996 Mizutani <i>et al.</i> 1996 Laethem <i>et al.</i> 1994 Bosshard <i>et al.</i> 1996 Krebs <i>et al.</i> 2001, 1997
	Electro-químico	Remover metais através de reacções de oxidação-redução promovidas na interface de eléctrodos e electrólitos. Os metais são recuperados na superfície do cátodo.	Têm a vantagem de não requerer a adição de aditivos químicos. Contudo, se um determinado metal se encontrar em baixa concentração pode ser difícil a sua remoção.	Pedersen 2002 Yang e Tsai 1998c
	Térmico	Remoção de metais pesados através da sua evaporação da superfície das partículas.	Normalmente, os metais de interesse são <i>Zn</i> , <i>Pb</i> , <i>Cu</i> e <i>Cd</i> . Os resultados experimentais revelam-se positivos, sendo possível remover e recuperar determinados metais.	Auer <i>et al.</i> 1999 Jakob <i>et al.</i> 1995, 1996, 1997 Stucki e Jakob 1997

3.1.2- Processos térmicos

Estes processos são frequentemente subdivididos em três classes: sinterização, vitrificação e fusão, tal como indicado na Tabela 3.2, onde são referidos alguns estudos em que se utilizam estes métodos para tratar os resíduos de incineração. Os métodos de fusão podem ser classificados em dois grupos: *com queima de fuel* (em forno rotativo, leito de coque, etc.) e *por fusão eléctrica* (arco, resistência, plasma ou indução) [Sakai e Hiraoka, 2000]. Os processos de incineração de RSU de grandes dimensões usam em geral a fusão eléctrica (uma vez que requerem grandes quantidades de energia), e as pequenas instalações recorrem frequentemente a sistemas com queima de fuel. O processo de fusão tem como objectivo fundir o material sem recurso a aditivos, formando-se fases pouco homogéneas, podendo ser de difícil aplicação quando os resíduos têm uma elevada quantidade de cal não reagida, uma vez que o ponto a que ocorre fluidez pode requerer elevadas temperaturas [Kinto, 1996; Le Forestier e Libourel, 1998]. Nos processos de vitrificação são usados aditivos

(fundentes) para baixar o ponto de fusão e obter fases vítreas mais homogêneas. Na sinterização são usadas temperaturas mais moderadas, tendo como principal objectivo obter uma junção das partículas do resíduo, de modo a produzir um material mais coeso e mais denso.

Tabela 3.2- Tratamentos térmicos aplicáveis a RCP de incineração de RSU.

	Tratamento	Objectivo	Desempenho	Referências
Processos Térmicos	Fusão	Fundir o material sem recurso a aditivos. No final obtêm-se fases pouco homogêneas.	As dioxinas e furanos presentes nos resíduos são destruídas com elevada eficiência e os metais mais voláteis são concentrados em cinzas volantes produzidas (novo resíduo). As escórias são estáveis e podem ser usadas como materiais cerâmicos e em pavimentos.	Jung <i>et al.</i> 2005 Katou <i>et al.</i> 2001 Nishida <i>et al.</i> 2001 Sakai e Hiraoka 2000 Abe <i>et al.</i> 1996 Kinto 1996
	Vitrificação	Fundir o material com o auxílio de aditivos (precursores vítreos), sendo as temperaturas envolvidas da ordem dos 1100 a 1500°C. No final obtêm-se fases vítreas relativamente homogêneas.	As escórias produzidas são inertes e os metais são aprisionados nas matrizes de silicatos. Durante a vitrificação, os metais com baixos pontos de ebulição (<i>As, Cd, Hg, Pb, Zn</i>) são volatilizados e adsorvidos nas cinzas volantes produzidas, as quais podem ser adequadas para recuperação destes metais (por processos de separação).	Kuo <i>et al.</i> 2004 Park e Heo 2002a Frugier <i>et al.</i> 2002 Haugsten <i>et al.</i> 2000 Izumikawa <i>et al.</i> 1996 Wunsch <i>et al.</i> 1996 Mugica <i>et al.</i> 1995 Ito 1996
	Sinterização	Utilizando processos térmicos moderados (900-1100°C), promove-se a reconfiguração das partículas sólidas, obtendo-se materiais mais coesos e densos do que o inicial.	Os metais pesados são estabilizados no material sinterizado, e os processos de lixiviação são substancialmente reduzidos. Este processo permite produzir materiais de construção (<i>e.g.</i> agregados). O <i>Cr</i> pode ser problemático ao torna-se mais solúvel do que inicialmente.	Wang <i>et al.</i> 1998, 2002 Kirk <i>et al.</i> 2002 Mangialardi 2001 Wunsch <i>et al.</i> 1996

Estes métodos têm as vantagens de (i) - reduzir significativamente o volume do resíduo final, (ii)- limitar fortemente a ocorrência de lixiviação (devido à baixa porosidade do material produzido), (iii)- destruir com elevada eficiência os micropoluentes (dioxinas, furanos, etc.) potencialmente presentes, devido às elevadas temperaturas processuais [Sakai e Hiraoka, 2000], (iv)- o material final produzido nestes processos é adequado para ser reciclado em aplicações correntes, como materiais cerâmicos e bases de estradas [Cheng e Chen, 2004; Kim e Kim, 2004; Romero *et al.*, 2001; Park e Heo, 2002b; Nishigaki, 1996, 2000]. Alguns estudos mostram que a matriz vítrea tem a possibilidade de estabilizar quimicamente os metais, reduzindo a produção de lixiviados contaminados [Lapa *et al.*, 2002; Haugsten e Gustavson, 2000; Park e Heo, 2002a]. As principais desvantagens destes processos são os elevados custos energéticos envolvidos e a possibilidade de volatilização de alguns metais pesados, o que requer de novo tratamento de gases, onde são produzidas cinzas volantes em menor quantidade mas mais tóxicas do que as iniciais [Kuo *et al.*, 2004; Jung *et al.*, 2004]. De facto, o resíduo produzido nos processos térmicos pode apresentar elevados teores de *Hg, Cd, Pb, S, Cl, K, Na* e *Zn*, na forma de sais muito solúveis. Eighmy *et al.* (1998) mostraram que um método adequado para tratar estes resíduos é a sua estabilização com fosfatos solúveis. Os processos térmicos têm sido muito utilizados para tratar os resíduos de incineração, principalmente em países como o Japão, onde a deposição em aterro é uma opção dispendiosa devido à falta de espaço [Ecke *et al.*, 2000].

3.1.3- Processos de solidificação/estabilização (S/S)

Os processos de solidificação/estabilização (S/S- *Solidification/Stabilization*) utilizam aditivos (ou ligantes) para imobilizar física e quimicamente os componentes perigosos que estão inicialmente presentes no resíduo [Wiles, 1996; Hills *et al.*, 1993]. A solidificação permite transformar um líquido ou uma lama num sólido, podendo não envolver interação química entre os compostos perigosos e o agente de solidificação. Este processo pode reduzir a mobilidade dos contaminantes através de encapsulação, diminuindo a permeabilidade e melhorando as características para manuseamento. A

estabilização tem como objectivo principal transformar os contaminantes em formas menos solúveis e/ou menos tóxicas.

Os métodos de tratamento S/S consistem de um modo geral em misturar ligantes (*e.g.* cimentos ou materiais pozolânicos) com resíduos e água, utilizando-se algumas vezes aditivos reactivos (*e.g.* fosfatos solúveis), e devem permitir que ocorra inicialmente estabilização química e só depois a solidificação, de forma a assegurar homogeneidade. As quantidades de aditivos utilizados são normalmente optimizadas em função das características pretendidas para o sólido final, em relação ao comportamento de lixiviação e da resistência mecânica. Quando é usado cimento Portland ou ligantes similares, o produto final é monolítico e ocorre um aumento significativo de peso e de volume do resíduo, podendo os custos de transporte e deposição em aterro ser elevados. Em geral, considera-se que os métodos S/S não são muito eficazes para tratar os sais solúveis [Sabbas *et al.*, 2003], e uma vez que os RCP têm elevado teor nestes compostos solúveis, o desempenho pode não ser satisfatório.

As etapas mais importantes da evolução dos processos S/S podem ser resumidas como se indica na Figura 3.2, onde se mostra que o início da aplicação destes métodos aos resíduos perigosos teve início em 1970. Contudo, van der Sloot (2000) refere que a tecnologia S/S vem sendo usada como método de tratamento desde os anos 50.

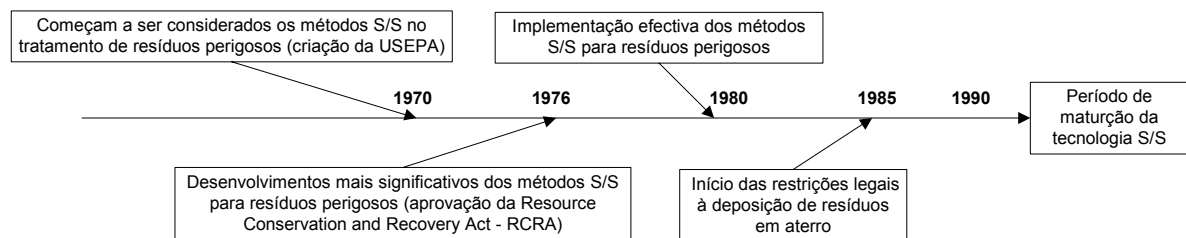


Figura 3.2- Evolução cronológica da tecnologia S/S (com base em Conner e Hoeffner,1998a).

Actualmente, os processos S/S encontram-se em período de maturação, estando a ser desenvolvidos diversos trabalhos de investigação sobretudo no âmbito da optimização do processo, sendo este também um dos principais objectivos do presente estudo.

Os processos S/S podem ser classificados de físicos, térmicos e químicos, sendo estes últimos os mais explorados na prática, Figura 3.3.

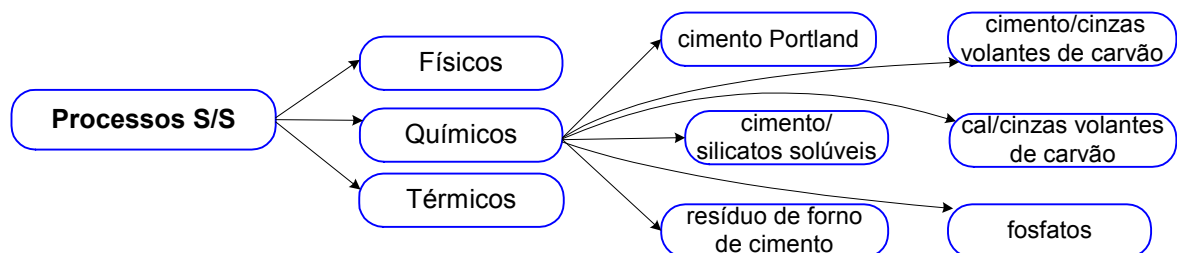


Figura 3.3- Classificação dos processos S/S (com base em Conner e Hoeffner,1998b).

Os métodos térmicos anteriormente referidos podem assim ser também considerados como métodos S/S, uma vez que permitem atingir produtos finais sólidos e promovem em simultâneo a imobilização dos agentes poluentes. Em relação à utilização do cimento nestes métodos, Glasser (1994, 1997) apresenta uma análise aprofundada dos principais aspectos a considerar neste contexto. Gougar e colaboradores (1996) discutem o papel da etringite e dos silicatos de cálcio hidratados no âmbito da imobilização de iões presentes em resíduos, e em particular na imobilização de poluentes prioritários (*Cr, Pb, Ba, Se, Zn, Ag, Hg, As e Cd*). Concluem também que a etringite pode alojar a generalidade destes elementos e que as fases de silicatos de cálcio hidratados contribuem para o

mecanismo de imobilização através de adsorção, mecanismos de substituição de iões e mistura de fases. Para a imobilização dos metais pesados, os factores mais importantes a controlar são o pH, a especiação química dos metais e o potencial redox. O cimento condiciona o pH em valores superiores a 12, e os processos de carbonatação têm tendência a provocar um abaixamento daquele valor para a proximidade de 8 [van der Sloot, 2000]. Em relação aos compostos orgânicos a imobilização pode ocorrer através de reacções que destruam ou alterem as suas estruturas, ou também através de processos físicos como a adsorção e a encapsulação. Contrariamente aos compostos orgânicos, os metais pesados não podem ser destruídos pelo que só podem ser tratados por processos de separação, S/S e tratamentos térmicos. Na Tabela 3.3 é apresentado um breve resumo da literatura relativa aos tratamentos S/S que consideram a estabilização química de resíduos de incineração de RSU. Os estudos referidos podem envolver estabilização apenas com aditivos reactivos (e.g. fosfatos), ligantes (e.g. cimento Portland), aditivos e ligantes ou outras soluções mais diversas.

Tabela 3.3- Tratamentos S/S com estabilização química, para resíduos de incineração de RSU.

Tratamento	Objectivo	Desempenho	Referências	
Processos S/S (Químicos)	Estabilização com aditivos reactivos	Transformar os contaminantes em formas menos solúveis e/ou menos tóxicas, podendo ou não ocorrer solidificação.	Os níveis de lixiviação dos metais pesados podem ser consideravelmente diminuídos através do uso de determinados aditivos (fosfatos, silicatos, etc.). Neste caso é possível cumprir critérios legais para deposição em aterros menos restritivos. Por exemplo, os fosfatos insolubilizam particularmente bem metais di e trivalentes.	Geysen <i>et al.</i> 2004a Piantone <i>et al.</i> 2003 Lundtorp <i>et al.</i> 2003 Youcai <i>et al.</i> 2002 Mizutani <i>et al.</i> 2000 Iretskaya <i>et al.</i> 1999 Eighmy <i>et al.</i> 1997,1998 Uchida <i>et al.</i> 1996
	Solidificação com ligantes	Obter produtos sólidos (monolíticos) através de ligantes (e.g. o cimento Portland). Deve ocorrer também a estabilização do resíduo.	A formação de silicatos de cálcio hidratados (CSH) permite a solidificação do material e em simultâneo a fixação dos iões tóxicos. Nestes casos é fácil obter a resistência mecânica mínima exigida legalmente. Os sais solúveis não são eficazmente aprisionados, mas a pré-lavagem do resíduo pode melhorar o resultado.	Alba <i>et al.</i> 2001 Poletini <i>et al.</i> 2001 Ubriaco <i>et al.</i> 1998;2000 Mangialardi <i>et al.</i> 1999 Yang e Chen 1996 Auer <i>et al.</i> 1995
	Estabilização química e solidificação com ligantes	Estabilização química seguida de solidificação.	Os processos de S/S podem ser muito mais efectivos através do uso simultâneo de aditivos reactivos com ligantes.	Geysen <i>et al.</i> 2004b Youcai <i>et al.</i> 2002 Yang <i>et al.</i> 1998b Kawakami <i>et al.</i> 1996
	Outros	Obter produtos granulares ou sólidos em que seja diminuída a perigosidade do resíduo.	A carbonatação permite a estabilização do resíduo considerado. A solidificação obtida por adição de água e compressão mecânica permite resultados satisfatórios. O uso de plásticos pode conduzir a melhores desempenhos do que simplesmente o cimento.	Ecke 2003 Todorovic <i>et al.</i> 2003 Massardier <i>et al.</i> 1997

Os métodos S/S sendo os mais aplicados aos RCP de incineração, têm como objectivo principal produzir um material com propriedades físicas (porosidade, tortuosidade, etc.), mecânicas (durabilidade, resistência mecânica à compressão e fissuração) e químicas que sejam mais favoráveis no que respeita à redução da lixiviação de contaminantes para o meio ambiente [Sabbas *et al.*, 2003].

As principais dificuldades e limitações na aplicação ao resíduo em estudo destes métodos baseados na adição de cimento estão relacionadas com vários factores: (i)- poderá ocorrer a libertação de hidrogénio devido à presença de metais no resíduo, como por exemplo o alumínio [Pera *et al.*, 1997]; (ii)- a presença de sulfatos pode originar reacções expansivas na fase de endurecimento, conduzindo ao aparecimento de fissuras [Collivignarelli e Sorlini, 2001]; (iii)- os sais solúveis de chumbo e zinco podem interferir com o tempo de presa do material; (iv)- os iões como por exemplo o *Cl* são pouco retidos na matriz sólida; (v)- a presença de elevadas quantidades de sais solúveis pode levar à desintegração da matriz sólida se se observarem ciclos térmicos de amplitude considerável [Malone *et al.*, 1997], o que em aterro não é expectável. De referir ainda que o conhecimento da microestrutura da matriz sólida é importante para prever o comportamento destes materiais a longo prazo [Rémond *et al.*, 2002a,b].

3.1.4- Processos de tratamento combinados

Para além dos métodos referidos atrás é também possível combinar diversos tipos de tratamento de forma a melhorar o desempenho final. Na Tabela 3.4 são indicadas algumas combinações testadas com resultados satisfatórios. Recentemente foi publicado um trabalho de revisão acerca da deposição em aterro, usos e tratamentos de cinzas provenientes de processos de combustão em geral, onde é reforçada a ideia de que não é possível ainda identificar com segurança o método de tratamento que garante melhores resultados a longo prazo, devido às limitações reconhecidas nas metodologias dos actuais testes de lixiviação laboratoriais [Reijnders, 2005].

Tabela 3.4 - Tratamentos de RCP através de métodos combinados de separação, S/S e processos térmicos.

Métodos	Metodologia	Conclusões	Referência
Estabilização (fosfatos) Térmico (calcinação)	i)- Misturar o resíduo com água (L/S=2), 2% Ca(OH) ₂ e 6% de H ₃ PO ₄ , 30min; ii)- Filtração e secagem a 60°C; iii)- Calcinação do sólido a 900°C.	Foi obtida uma estabilização eficiente do resíduo. O tratamento químico reduz a solubilidade dos metais. O tratamento térmico permite a cristalização de apatite sem ocorrer a evaporação dos metais.	Iretskaya <i>et al.</i> , 1999
Separação (lavagem) S/S (cimento Portland Tipo I)	<i>Processo de lavagem:</i> 2 extracções com água, 15 min cada, L/S=25. A água de lavagem é tratada baixando o pH até ≈7, e precipitam-se os metais com Al(OH) ₃ ; S/S: As lamas produzidas na lavagem são incorporadas no processo S/S com cimento.	A combinação da lavagem com processos S/S é uma forma adequada para otimizar a deposição em aterro do resíduo solidificado. A lavagem reduz o efeito negativo do resíduo nos processos de hidratação do cimento.	Mangialardi, 2003
Separação (lavagem) Estabilização (fosfatos) Térmicos (calcinação) S/S (cimento)	Tratamento em 4 fases: i)- 1 h de extracção com água (L/S=8) para remover os cloretos alcalinos. Filtração e lavagem dos sólidos com água; ii)- adição de uma quantidade moderada de ácido fosfórico (10wt%); iii)- calcinação até 800°C, durante 1 h; iv)- solidificação com cimento à razão 1:4 .	As principais vantagens do processo são a destruição de dioxinas e furanos, a estabilização dos metais, e o facto do produto final ser um sólido com propriedades mecânicas satisfatórias. O incremento em massa não excede ¼ da massa inicial.	Derie, 1996
Separação (lavagem) Estabilização (fosfatos) Térmico (calcinação)	Tratamento em 3 fases: i)- extracção com água (L/S=2) num reaktor agitado com 10 L (1 kg resíduo); ii)- adição de 20 g Ca(OH) ₂ e 60 g de H ₃ PO ₄ . Agitação durante 30 min e filtração com um filtro prensa; iii)- Os sólidos são secos a 60 °C e calcinados a 900 °C.	Os cloretos alcalinos são eficazmente extraídos e os metais imobilizados na matriz de fosfatos de cálcio. O tratamento térmico permite a formação de hidroxiapatite, a qual aprisiona e evita a evaporação dos metais durante o tratamento térmico. O material granular obtido pode ser usado em pavimentos.	Nzihou <i>et al.</i> , 2002
Estabilização (óxido ferro) Térmico (calcinação)	Tratamento em 4 fases: i)- Lavagem com solução de FeSO ₄ , L/S=5, correspondendo a 2,5-5g Fe/100g resíduo; ii)- Os sólidos são filtrados e secos a 50°C; iii)- O resíduo tratado é misturado com escórias de incineração numa razão de 1:9; iv)- Tratamento térmico a 900°C durante 45 min, numa atmosfera de ar.	Durante a lavagem ocorre a precipitação de hidróxidos de ferro. No processo térmico não ocorre a sinterização das partículas, mas os metais são estabilizados e o resíduo pode ser usado como material de construção, por exemplo em sub-bases para estradas.	Sørensen <i>et al.</i> , 2001

No presente estudo foram utilizadas como formas de tratamento de estabilização e solidificação/ estabilização (S/S) as combinações indicadas na Figura 3.4, tendo sido determinados diversos parâmetros, recorrendo a metodologias experimentais estabelecidas em protocolos (principalmente normas relativas a lixiviação). Os principais parâmetros foram avaliados nos eluatos (pH, condutividade, fracção solúvel, concentrações de metais e aniões) e na matriz sólida (resistência mecânica, tempo de presa, humidade). Em relação às normas utilizadas, pode ser encontrado no Apêndice A um resumo dos procedimentos experimentais.

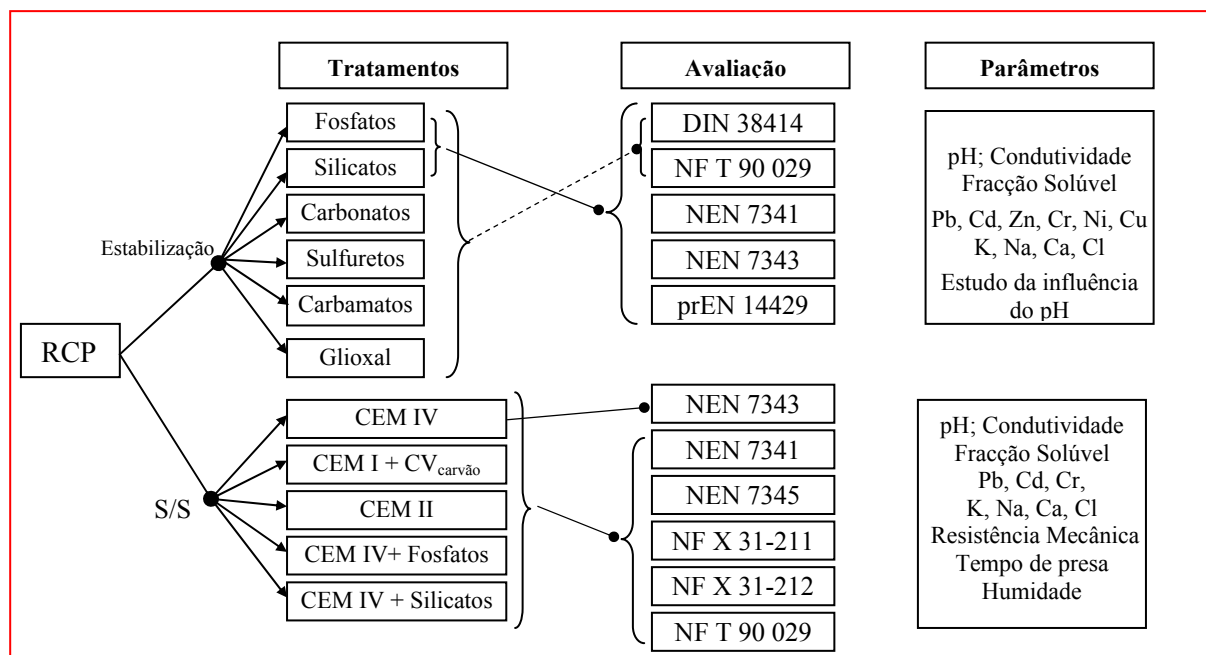


Figura 3.4- Tratamentos testados no presente estudo, normas relativas a lixiviação e parâmetros determinados.

3.2- Estabilização do resíduo com aditivos reactivos

A estabilização de resíduos através do recurso a aditivos tem neste trabalho como principal objectivo promover a precipitação química dos metais tóxicos (*Pb, Cd, Zn, Cr, Ni, Cu*) de modo a reduzir as quantidades que podem ser extraídas nos processos de lixiviação. Os aditivos reactivos são preferencialmente adicionados em solução ao resíduo, estabelecendo-se uma razão líquido-sólido (L/S) adequada, de modo a promover uma homogeneização eficiente. Desta forma, pode obter-se um material (sólido ou lama) classificado como não perigoso ou inerte, pelo facto de se ter diminuído a toxicidade ou a biodisponibilidade dos potenciais poluentes, ou porque os compostos perigosos permanecem ambientalmente estáveis. Na prática, um método de estabilização pode envolver em simultâneo os mecanismos indicados na Tabela 3.5, ou seja, macro e micro-encapsulação, absorção, adsorção, precipitação e desintoxicação [La Grega *et al.*, 1994].

Tabela 3.5- Mecanismos possíveis em processos de estabilização de resíduos.

Mecanismo	Princípio
Macro-encapsulação	Os constituintes alvo são aprisionados fisicamente numa matriz sólida.
Micro-encapsulação	Os constituintes alvo são aprisionados entre estruturas cristalinas da matriz sólida ao nível microscópico (ocorrem interações moleculares).
Absorção	Requer a utilização de um material absorvente, sendo em geral uma medida temporária.
Adsorção	Os contaminantes ficam ligados a agentes estabilizantes de uma matriz, tratando-se de fenómenos de superfície.
Precipitação	Os contaminantes são precipitados em formas químicas mais estáveis. Os agentes mais comumente usados são hidróxidos, sulfuretos, silicatos, carbonatos, sulfatos de ferro (II), fosfatos e agentes de quelação que dão origem a compostos insolúveis.
Desintoxicação	Consiste em transformar determinadas espécies químicas noutras menos tóxicas ou menos solúveis. Por exemplo, a redução do Cr(VI) a Cr (III) com sulfato de ferro (II).

De acordo com alguns estudos, os processos que envolvem estabilização química (*e.g.* sulfuretos) podem competir com os tradicionais métodos de S/S com cimento, se se tiver em conta o aumento de volume, os custos e a protecção ambiental [Youcai *et al.*, 2002].

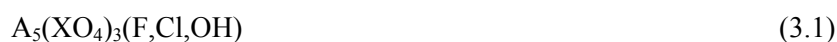
Os aditivos testados neste estudo foram o ácido fosfórico, silicato de sódio solúvel (*water glass*), carbonato de sódio, dietilditiocarbamato de sódio, hidrogeno sulfureto de sódio e glioxal.

De todos os aditivos testados os que têm sido mais usados em termos de estabilização de resíduos são os fosfatos [Bournonville *et al.*, 2004; Geysen *et al.*, 2004a; Sabbas *et al.*, 2003; Piantone *et al.*, 2003; Nzihou e Sharrock 2002; Crannell *et al.*, 2000; Ecke *et al.*, 2000; Mizutani *et al.*, 2000; Iretskaya *et al.*, 1999; Eighmy *et al.*, 1997, 1998; Derie, 1996; Uchida *et al.*, 1996]. Os fosfatos permitem obter resultados também muito satisfatórios na estabilização de solos contaminados com metais [Raicevic *et al.*, 2005; Basta e McGowen, 2004; Martin e Ruby, 2004; Wang *et al.*, 2001a; Ma *et al.*, 1993; 1994a,b; 1995]. Para além dos fosfatos, também os silicatos solúveis são adequados à estabilização de resíduos [Geysen *et al.*, 2004b; Polettini *et al.*, 2001; Collivignarelli e Sorlini, 2001; La Grega *et al.*, 1994], assim como os sulfuretos [Sabbas *et al.*, 2003; Youcai *et al.*, 2002] e os agentes de queilação [Jianguo *et al.*, 2004; Youcai *et al.*, 2002; Mizutani *et al.*, 2000]. Outro aditivo químico referenciado com alguma frequência na literatura como conduzindo a bons resultados, é o sulfato de ferro (II) [Lundtorp *et al.*, 2003; Sabbas *et al.*, 2003; Sorensen *et al.*, 2001; Mizutani *et al.*, 2000]. O método tradicional de insolubilização de metais através da precipitação com hidróxidos [$NaOH$, $Ca(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$] não é muito usado na área dos resíduos, uma vez que tem a desvantagem do mínimo de solubilidade em função do pH ser diferente para cada metal, e portanto ao insolubilizar uns pode ocorrer a dissolução de outros. Seja qual for o aditivo usado, o objectivo é tirar partido dos baixos produtos de solubilidade relativos aos iões de metais alvo quando na presença de aniões como os carbonatos, sulfuretos, fosfatos, etc. No Apêndice F indicam-se os produtos de solubilidade dos iões dos metais considerados neste estudo, quando na presença de determinados aniões a uma temperatura de 25°C [base de dados do software Chemix, versão 3.0], sendo estes valores relativos a soluções aquosas diluídas, podendo por isso ser significativamente alterados quando a força iónica da solução é elevada (coeficientes de actividade diferentes da unidade).

Estabilização com fosfatos solúveis

Há algumas décadas que a estabilização do chumbo é realizada através do uso de fosfatos solúveis [Martin e Ruby, 2004], havendo mais de 90 incineradoras no Japão que utilizam este tratamento para inertizar as respectivas cinzas volantes [Uchida *et al.*, 1996]. Nos Estados Unidos, o processo designado por WES-PHix® (comercializado pela Wheelabrator Environmental Systems Inc.) é muito usado industrialmente, o qual tem por base o uso de fosfatos solúveis com o objectivo de reduzir a solubilidade de metais [Wiles, 1996]. Este processo tem bom desempenho para *Pb*, *Cu* e *Zn*.

Através deste método de tratamento promove-se a formação de minerais que combinam diversos metais com iões fosfato, os quais apresentam baixa mobilidade e biodegradabilidade mesmo em condições ambientais adversas. Na Tabela 3.6 indicam-se reacções prováveis entre alguns elementos metálicos de interesse e o ião fosfato, bem como as respectivas constantes de solubilidade, K_{sp} , e a energia livre de formação dos minerais sólidos, ΔG_f° [Crannell *et al.*, 2000]. Neste estudo é referido que mais de 30 elementos podem reagir com o ião fosfato (PO_4^{3-}) podendo formar-se mais de 300 compostos estáveis na natureza. Os baixos valores de energia livre de formação padrão, ΔG_f° , indicados na Tabela 3.6 permitem concluir que estas reacções têm elevada probabilidade e os baixos valores de K_{sp} mostram que os produtos formados são muito pouco solúveis. Deve salientar-se que os minerais do grupo das apatites, cuja fórmula geral é indicada na equação (3.1), se encontram entre as espécies termodinamicamente mais estáveis na natureza:



onde *A* pode ser *Ca*, *Ba*, *Na*, *Pb*, *Sr*, etc. e *X* pode ser P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} ou Si^{4+} . No tratamento com fosfatos, para além de se poderem formar os minerais indicados na Tabela 3.6, podem também surgir fosfatos trimetálicos (e.g. $Pb_3(PO_4)_3$; $-\log K_{sp} = 44,36$; $\Delta G_f^\circ = -2364,0$ kJ/mol) e fosfatos tetrametálicos (e.g. $Pb_4O(PO_4)_2$; $-\log K_{sp} = 36,86$; $\Delta G_f^\circ = -2582,8$ kJ/mol) [Crannell *et al.*, 2000].

Tabela 3.6 - Formação de minerais de fosfato, respectivos produtos de solubilidade (K_{sp}) e energia livre padrão de formação (ΔG_f°).

Mineral	Reacção	-Log K_{sp}	ΔG_f° (kJ/mol)
Hidroxiapatite	$Ca_5(PO_4)_3OH + H^+ \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + H_2O$	38,15	-6279,0
Cloroapatite	$Ca_5(PO_4)_3Cl \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + Cl^-$	46,89	-6223,0
Fosfato de chumbo	$PbHPO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + HPO_4^{2-}$	11,43	
Hidroxiplomorfite de Pb	$Pb_5(PO_4)_3OH + H^+ \rightleftharpoons 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + H_2O$	62,80	-3774,0
Cloroplomorfite de Pb	$Pb_5(PO_4)_3Cl \rightleftharpoons 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + Cl^-$	84,4	-3791,5
Fosfato de Cádmi	$Cd_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Cd^{2+} + 2PO_4^{3-}$	38,1	
Hidroxiplomorfite de Cd	$Cd_5(PO_4)_3OH + H^+ \rightleftharpoons 5Cd^{2+} + 3PO_4^{3-} + H_2O$	42,49	-3924,0
Cloroplomorfite de Cd	$Cd_5(PO_4)_3Cl \rightleftharpoons 5Cd^{2+} + 3PO_4^{3-} + Cl^-$	49,66	-3859,0
Hidroxiplomorfite de Zn	$Zn_5(PO_4)_3OH + H^+ \rightleftharpoons 5Zn^{2+} + 3PO_4^{3-} + H_2O$	49,10	-4309,0
Cloroplomorfite de Zn	$Zn_5(PO_4)_3Cl \rightleftharpoons 5Zn^{2+} + 3PO_4^{3-} + Cl^-$	37,53	-4137,0
Outros exemplos de minerais muito estáveis [Piantone <i>et al.</i> , 2003]			
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$; $Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$; $Pb_5(PO_4)_3Br$; $KNaPb_8(PO_4)_6$; β - $Pb_9(PO_4)_6$; $KPb_4(PO_4)_3$; $PbHPO_4 \cdot H_2O$ Cu_2PO_4OH ; $Cu_3Al_4(PO_4)_3(OH)_9 \cdot 4H_2O$; $Cu_6(NO_3)_2(PO_4)(OH)_7$; $(Cu, Zn)_6(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$; $KZn_2H(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; α - $CaZn_2(PO_4)_2$; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $Zn_3(PO_4)_2$; $(Cu, Zn)_6(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$			

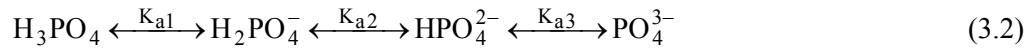
Em meio aquático, a solubilidade dos sais de *Pb* é frequentemente controlada por sólidos do tipo: $Pb_5(PO_4)_3OH$ e $Pb_5(PO_4)_3Cl$ [Basta *et al.*, 2004].

Para além da estabilidade dos minerais obtidos através do tratamento com fosfatos e de ser possível estabilizar em simultâneo diversos metais (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Ni*, *Cu*, etc.), outra vantagem relevante é o facto de neste caso não serem produzidos gases tóxicos [Uchida *et al.*, 1996]. A principal desvantagem está relacionada com a possibilidade do fósforo poder ser consumido através do crescimento de flora sobre o resíduo estabilizado, e neste caso a inertização pode perder progressivamente a eficácia.

As fontes de fosfatos usualmente empregues nos métodos de estabilização são diversas, sendo no entanto, possível efectuar a sua subdivisão em dois grupos: fosfatos solúveis [H_3PO_4 ; Na_2HPO_4 ; NaH_2PO_4 ; $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$; $MgHPO_4$; $CaHPO_4$; $Ca(H_2PO_4)_2$; $(NH_4)_2HPO_4$] e minerais ricos em fosfatos (apatite – $Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$; rochas ricas em fosfatos). A adição de fosfatos solúveis a resíduos sólidos pode induzir reacções de adsorção dos metais à superfície das partículas assim como a precipitação de fases homogéneas ou heterogéneas. Em resíduos ricos em cálcio, como é o caso em estudo, existe evidência de processos rápidos de adsorção sobre $Ca_5(PO_4)_3OH$ quando a concentração dos metais é baixa [Crannel *et al.*, 2000]. Contudo, quando a concentração de metais é elevada pode acontecer que fases como $Ca_5(PO_4)_3OH$ se dissolvam e re-precipitem na forma $Pb_5(PO_4)_3OH$ (no caso do *Pb*). Em sistemas em que todos os componentes de interesse estão inicialmente solubilizados, pode ocorrer a precipitação de metais (e.g. $Pb_5(PO_4)_3OH$), ou substituições isoestruturais de Ca^{2+} por Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} para formar soluções sólidas tais como $(Ca, Pb, Zn)_5(PO_4)_3OH$ [Crannel *et al.*, 2000]. Globalmente, o mecanismo de imobilização por precipitação/formação de soluções sólidas é mais importante que o mecanismo de adsorção. Quando é usado ácido fosfórico⁽²⁾ (fosfatos solúveis), como é o nosso caso, é importante ter em conta que a concentração das espécies químicas que vão predominar em solução dependem de diversas variáveis, das quais se destaca o pH, o potencial redox,

⁽²⁾ O ácido ortofosfórico, H_3PO_4 (85%), pode provocar queimaduras graves nos olhos, sendo corrosivo na pele. A inalação de vapores, causa irritação no tracto respiratório, e em casos graves pode provocar coma. Uma solução de 0,1 N dá origem a um pH=1,5 e a sua decomposição pode originar hidrogénio e fosfina (PH_3).

a concentração e a temperatura. Assim, por exemplo, tendo apenas em conta a dependência do pH, os equilíbrios a considerar quando se dissolve ácido fosfórico em água são [Van Loon e Duffy, 2005]:



Os valores das constantes de equilíbrio, K_{a1} , K_{a2} e K_{a3} , são indicados na Tabela 3.7, para o caso de uma solução aquosa diluída e sem interferentes, e também no caso dos equilíbrios se estabelecerem em água do mar [Van Loon e Duffy, 2005].

Tabela 3.7- Constantes de equilíbrio da dissociação do H_3PO_4 em solução aquosa diluída e em água do mar.

	Constante de equilíbrio	Solução aquosa	Água do mar
$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$	K_{a1}	$7,1 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-2}$
$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$	K_{a2}	$6,3 \times 10^{-8}$	$8,8 \times 10^{-7}$
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$	K_{a3}	$4,2 \times 10^{-13}$	$1,4 \times 10^{-9}$

As diferenças dos valores das constantes de equilíbrio quando se trata de uma solução aquosa diluída ou água do mar, deve-se à elevada força iónica que caracteriza a água do mar, a qual afasta os coeficientes de actividade da unidade. As fracções das espécies em solução aquosa distribuem-se de acordo com a Figura 3.5, onde se representa o logaritmo da concentração em função do pH.

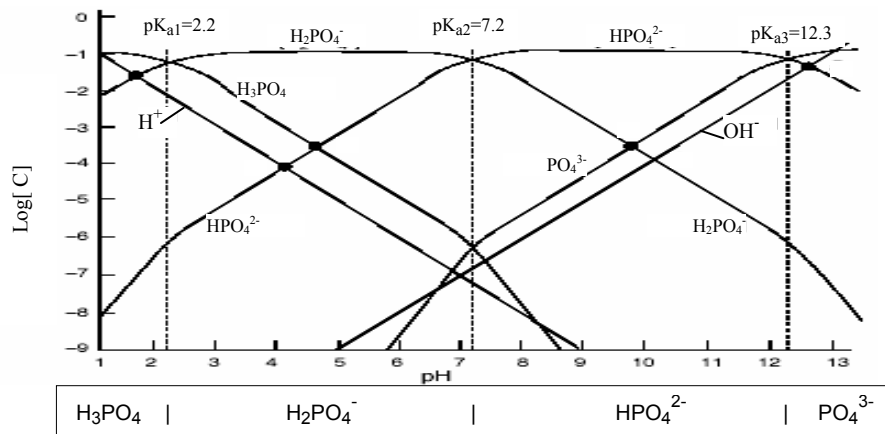
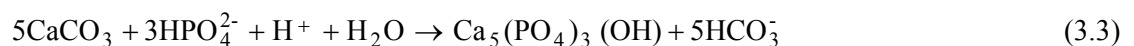


Figura 3.5- Distribuição dos íões fosfato em função do pH de uma solução aquosa [www.freeinfosociety.com].

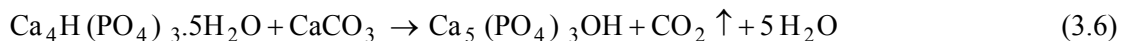
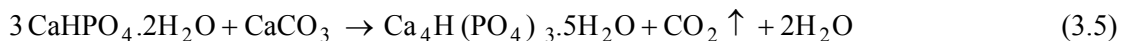
Apesar de durante o tratamento das cinzas com fosfatos, a força iónica poder ser elevada e portanto os equilíbrios da Figura 3.5 serem alterados, estes resultados evidenciam que para pH elevados o ião dominante em solução é PO_4^{3-} e à medida que o pH decresce os íões dominantes passam a ser HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^-$. Este facto vai ter influência no tipo de minerais de fosfato que vão permitir imobilizar os metais.

Piantone *et al.* (2003) referem o facto de que o método de estabilização com fosfatos permite atingir uma capacidade de fixação de 85-99% para o *Pb*, *Zn* e *Cd*, e uma eficiência variável para elementos com mais de um estado de oxidação (*Cr*, *As*). Este estudo salienta que o contacto do resíduo com água conduz à precipitação de $CaCO_3$, por reacções de sais básicos com CO_2 atmosférico (carbonatação), podendo observar-se um ganho de carbono inorgânico se o sistema estiver aberto à atmosfera. O processo de estabilização com fosfatos pode ser entendido como um ganho em fósforo, equação (3.3), acompanhado de uma diminuição do carbono inorgânico, equação (3.4):





De facto, durante o processo de adição de ácido fosfórico ocorre ataque químico ao carbonato de cálcio, com libertação de CO_2 , o que foi observado durante a realização das experiências laboratoriais. No caso do resíduo ser subsequentemente calcinado, é possível a ocorrência das reacções indicadas pelas equações (3.5) e (3.6), ou seja, promove-se uma re-cristalização adicional dos minerais de apatite e simultaneamente destruição da calcite que possa ainda existir [Piantone *et al.*, 2003].



Bournonville *et al.* (2004) destacam o facto de que a adição de H_3PO_4 permite uma reacção rápida com o resíduo a tratar, de acordo com uma cinética de segunda ordem e que os elementos maioritários (*e.g.* Ca) reagem de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem. Em ambos os casos, os dados ajustam uma equação cinética clássica do tipo dissolução-precipitação.

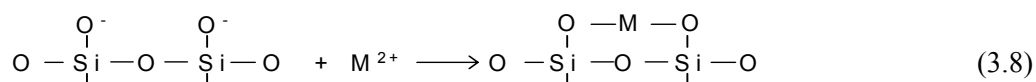
$$\frac{dC_A}{dt} = k S_p m (C_A - C_{A,f})^n \quad (3.7)$$

sendo C_A a concentração do composto A em solução ao longo do tempo (mol/L), $C_{A,f}$ a concentração do composto A no final da reacção, S_p a superfície específica (m^2/kg), m é a massa de resíduo usada (kg), e k é a constante cinética aparente, cujas dimensões dependem da ordem da reacção, n .

O calor de reacção que envolve a adição de ácido fosfórico ao resíduo em suspensão é de cerca de $-685 \text{ kJ/kg}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, tratando-se por isso, de uma reacção razoavelmente exotérmica com libertação de calor durante a estabilização [Bournonville *et al.*, 2004].

Estabilização com silicatos solúveis

O recurso a materiais siliciosos com o fim de estabilizar metais tem vindo a ser aplicado para resolver problemas ambientais relacionados com resíduos de processamento de metais que contêm contaminantes orgânicos [LaGrega *et al.*, 1994]. Contudo, alguns estudos mostram que é também possível obter bons resultados em resíduos de incineração, combinando por exemplo o tratamento S/S com cimento, cal e silicatos solúveis [Collivignarelli e Sorlini, 2001]. Também Geysen *et al.* (2004b) avaliaram o desempenho de diversos tipos de cimento e diversos materiais siliciosos e concluíram que estes últimos conduziam a uma estabilização mais efectiva, uma vez que as quantidades libertadas de metais durante os processos de lixiviação eram menores. Os materiais testados por Geysen e colaboradores foram a sílica pirogénica (*Aerosil*, produzida na reacção $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$); micro-sílica (subproduto do processo de fabrico de ligas de ferro-silício com 90-94% de SiO_2 , habitualmente designada de sílica de fumo condensada); silicato de sódio (*water-glass*, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), catalisadores de aluminossilicatos moídos, escórias de incineração (fracção fina) e resíduos de vidro (após moagem). Para além destes materiais, também podem ser usados como fonte de silicatos algumas rochas naturais como a bentonite e perlite. Apesar dos resultados de lixiviações terem permitido concluir que a sílica pirogénica conduzia a melhores resultados, o material eleito para tratamento do resíduo foi a micro-sílica, uma vez que se obtêm bons resultados para dosagens aceitáveis (0,4 g/g), é fácil de armazenar e manusear, e tem um preço mais razoável (da ordem dos 150 euros/t). No presente estudo, os silicatos usados foram silicatos solúveis de sódio (*water-glass*) os quais têm um preço também razoável (120-150 euros/t). Os silicatos solúveis são materiais poliméricos com propriedades únicas, podendo apresentar uma proporção entre Na_2O e Si_2O de 1:1 a 1:3,22. Em soluções diluídas podem formar-se cadeias de sílica e oxigénio, com cargas negativas em alguns átomos de O, os quais podem então fixar os metais com cargas positivas, formando silicatos de metais insolúveis, de acordo com a reacção:



O metal *M* pode ser tão diverso como *Ca*, *Mn*, *Mg*, *Fe*, *Cd*, *Pb*, *Zn*, *Ni*, *Cr* ou *Cu*. Os silicatos solúveis de sódio quando dissolvidos em água originam pH fortemente básico (11-11,5 para 50 g/L H₂O, a 20°C), o que era expectável já que o ácido silícico é um ácido muito fraco e a soda cáustica uma base muito forte. O abaixamento do pH para valores neutros ou ácidos provoca a insolubilização dos silicatos, perdendo neste caso a eficiência de imobilização de metais. Os silicatos têm também a vantagem de fixar compostos orgânicos, sem ocorrer libertação de CO₂, sendo possível obter um resíduo estabilizado que pode ser usado como material de construção.

Os principais factores que podem limitar a eficiência de um tratamento com silicatos são o tempo de reacção, a autoprecipitação da sílica em meio ácido, e a possível competição entre os elementos maioritários (principalmente o *Ca*) e os metais alvo. Os precipitados de metais formados podem ter uma estrutura amorfa, podendo o processo ser entendido como um processo de coagulação-precipitação entre metais carregados positivamente e colóides de silicatos carregados negativamente.

Os silicatos de sódio solúveis⁽³⁾ têm sido muito usados como aditivos no fabrico de betões, com objectivos tão diversos como obter menores tempos presa, permitir a incorporação de alguns resíduos, redutor de água, ou agente obturante, etc. [LaRosa Thompson *et al.*, 1997]. De facto, os silicatos solúveis podem reagir com o hidróxido de cálcio (resultante da hidratação do cimento), obtendo-se silicatos de cálcio hidratados adicionais:



Deste modo, a permeabilidade do material diminui, aumentando a resistência mecânica e durabilidade.

Estabilização com carbonatos

A estabilização de metais presentes em solos com carbonatos tem vindo a ser utilizada, observando-se bons resultados em relação a alguns metais como por exemplo o *Cd* [Wang *et al.*, 2001a]. O Na₂CO₃ é frequentemente usado como activador no sistema de reacções entre a cal [Ca(OH)₂] e as cinzas volantes de centrais térmicas no contexto dos tratamentos S/S [Asavapisit *et al.*, 2004]. No presente estudo foi utilizado Na₂CO₃ sólido⁽⁴⁾ como fonte de carbonato, e a imobilização dos metais pode ocorrer através de reacções análogas à indicada para o *Pb* [Katsuura *et al.*, 1996]:



O tratamento envolveu a pré-solubilização do carbonato de sódio em água (resultando um pH de 11,8-11,9) e a mistura desta solução com o resíduo de incineração, de modo a garantir um valor para a razão líquido/sólido que permita uma adequada homogeneização. Deste modo pretende-se facilitar a reacção entre o ião carbonato e os iões metálicos solubilizados (provenientes do resíduo). Por exemplo, a muito reduzida solubilidade do carbonato de chumbo, traduzida pelo baixo produto de solubilidade (1,46×10⁻¹³ a 25°C), permite com facilidade a precipitação de carbonato de chumbo.

Estabilização com agentes de quelação

Existem determinadas substâncias que podem funcionar como agentes de quelação⁽⁵⁾ em relação a metais divalentes ou polivalentes. O quelato considerado neste estudo foi o dietilditiocarbamato de sódio⁽⁶⁾ (C₄H₁₀NNaS₂, abreviadamente designado por NaDEC), cuja estrutura se indica na Figura 3.6.

⁽³⁾ Na manipulação dos silicatos solúveis deve ser evitado o contacto com os olhos e a pele, pelo facto de se tratar de soluções alcalinas (pH>11).

⁽⁴⁾ No manuseamento de Na₂CO₃ deve ter-se em conta que pode causar irritação no tracto respiratório e na pele, sendo ligeiramente tóxico e corrosivo nos olhos.

⁽⁵⁾ Agentes de quelação – são substâncias que podem formar várias ligações a um ião metálico, tratando-se de ligandos multidentados. Um exemplo usual deste tipo de substâncias é o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético).

⁽⁶⁾ O NaDEC pode causar irritação no tracto respiratório e gastrointestinal e nos olhos, pelo que deve evitar-se inalar as suas partículas bem como vapores.

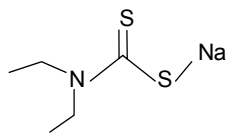
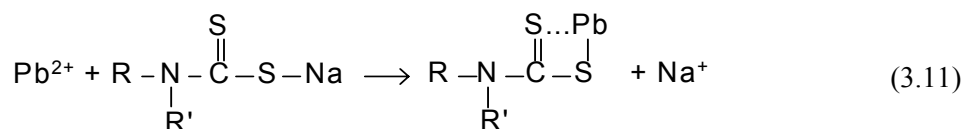


Figura 3.6- Fórmula de estrutura do dietilditiocarbamato de sódio.

A precipitação de metais com compostos da família dos carbamatos, permite reduzir a sua concentração em solução até valores da ordem de 1-1,5 mg/L, sendo a sua acção mais eficaz em condições alcalinas. O mecanismo de estabilização de metais com este tipo de compostos encontra-se exemplificado na equação (3.11) para o caso do *Pb* [Katsuura *et al.*, 1996].



No caso do dietilditiocarbamato de sódio, R e R' representam dois grupos etilo (CH_3CH_2), e os metais solubilizados podem ser estabilizados permutando com o sódio que inicialmente estava ligado ao ditiocarbamato, formando-se um carbamato insolúvel do metal. Os carbamatos podem ser muito solúveis em água (cerca de 600 g/L) dando origem a soluções neutras.

Estabilização com sulfuretos

O objectivo de insolubilizar metais pesados pode também ser atingido através do recurso a sulfuretos, ou mesmo com ácido sulfídrico quando disponível de origem geotérmica, tendo sido no nosso caso utilizado o hidrogenossulfureto de sódio (*NaHS*)⁽⁷⁾. De acordo com Katsuura *et al.* (1996) em 7 unidades de incineração no Japão é utilizado *NaHS* como método de estabilização. Tomando como exemplo o *Pb*, as reacções que se pretendem promover são do tipo:



Os baixos produtos de solubilidade dos sulfuretos de metais (Apêndice F) traduzem a reduzida solubilidade destes compostos, os quais sendo muito estáveis surgem frequentemente na natureza nesta forma química (*PbS*, *CdS*, *CuS*, *NiS*, *ZnS*, etc.).

Durante o processo de tratamento de estabilização, existe a possibilidade de se formar H_2S , que sendo um gás muito tóxico, pode ser letal em concentrações superiores a 700 ppm [Milby e Baselt, 1999]. Este facto obriga a que, por razões de segurança, deva existir um controlo muito eficaz do pH no reactor onde se adiciona o sulfureto, o qual deve ser mantido num valor ≥ 8 , evitando assim a reacção de produção de ácido sulfídrico:



Outra desvantagem da estabilização de metais com sulfuretos, está relacionada com a possibilidade do material estabilizado poder ser posteriormente oxidado, e nessas circunstâncias os sulfuretos de metais são convertidos a sulfatos podendo então ser mais facilmente solubilizados:



A equação acima traduz apenas a reacção global, já que a oxidação decorre em vários passos intermédios. Deste modo, é recomendável que o material estabilizado seja mantido em condições redutoras, devendo também ser evitado o contacto com chuvas ácidas. A eficiência de estabilização de metais com sulfuretos segue a ordem $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ [Youcai *et al.*, 2002].

⁽⁷⁾ O *NaHS* deve ser manuseado tendo em conta que se trata de um produto químico corrosivo, podendo causar queimaduras na pele e olhos e irritação no tracto respiratório. Deve manter-se longe de fontes de calor e chamas e acima de tudo evitar o contacto com ácidos ou simples presença em meio ácido (para evitar a formação de H_2S).

Estabilização com glioal

A designação “glioal” é o nome comercial para o etanodial ou oxaldeído ($C_2O_2H_2$)⁽⁸⁾, caracterizado por ter baixo peso molecular e dois grupos aldeído, que lhe conferem elevada reactividade. Deste modo, o glioal tem aplicações tão diversas como intermediário na indústria farmacêutica e de pesticidas, agente de reticulação no fabrico de resinas na indústria têxtil, em colas e adesivos, e agente de solubilização (dispersante) permitindo aumentar a resistência do papel molhado e de peles animais. Ao nível do fabrico de betão, o glioal tem também sido usado com o objectivo de obter resistência adicional [<http://www.basf.com/>], bem como na compactação e impermeabilização de solos. No entanto, a principal razão para testar este aditivo no âmbito da estabilização de resíduos resulta da sua potencial função de agente estabilizante no tratamento de solos contaminados (reduz a permeabilidade e aumenta a resistência mecânica).

A fórmula de estrutura do glioal corresponde a uma geometria planar, Figura 3.7, sendo possível a conversão entre o isómero *trans* e *cis*, havendo no entanto, predominância da forma *trans*.

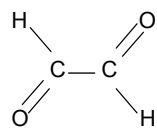


Figura 3.7- Fórmula de estrutura do *trans*-glioal.

Na literatura, é referido que o glioal pode ser usado com vantagem conjuntamente com os silicatos de sódio solúveis no âmbito da estabilização de solos, nomeadamente para melhorar as características de endurecimento [US Patent nº4755226, 1988] bem como as propriedades mecânicas do produto final.

3.2.1- Estudo do efeito de aditivos reactivos no processo de estabilização de metais

Para implementar um tratamento de estabilização com aditivos reactivos ao nível industrial, pode usar-se uma configuração análoga à esquematizada na Figura 3.8.

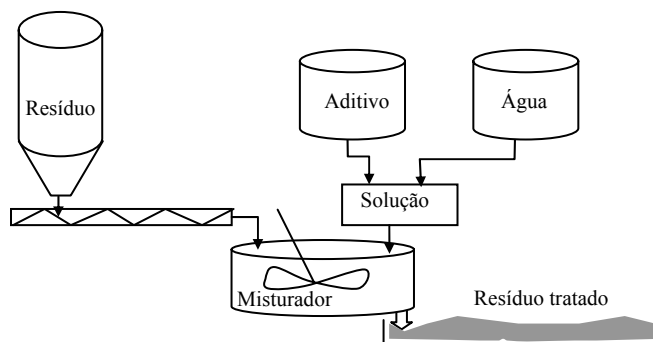


Figura 3.8- Configuração de um tratamento de estabilização com aditivos a nível industrial.

Assim, o resíduo pode ser estabilizado de acordo com uma razão L/S pré-estabelecida, com uma solução aquosa de concentração adequada do aditivo em causa. A quantidade de líquido usada deve ser tão baixa quanto possível, mas de modo a facilitar a subsequente homogeneização e acondicionamento do resíduo estabilizado. A mistura é homogeneizada num misturador durante um determinado tempo, de modo a promover a formação de compostos insolúveis de metais. O acondicionamento do resíduo estabilizado pode ser diverso consoante o tipo de aditivo utilizado. Por

⁽⁸⁾ No manuseamento do $C_2O_2H_2$ deve ter-se em conta que pode causar irritação na pele e nos olhos, sendo perigoso se inalado. O pH característico das soluções é ácido (da ordem dos 2-4).

exemplo, se tiverem sido usados sulfuretos, deverão evitar-se condições oxidantes, como seja o contacto com ar. De acordo com a configuração indicada na Figura 3.8, a implementação de um tratamento de estabilização com aditivos reactivos não requer alterações muito significativas no equipamento que existe actualmente ao nível industrial onde se processa o tratamento do tipo S/S com cimento.

Os testes laboratoriais realizados incidiram nas amostras de resíduo com referência A2, A3 e A4, e a metodologia utilizada para testar os diferentes aditivos, está resumida na Figura 3.9. A avaliação das eficiências dos tratamentos de estabilização tiveram por base testes de lixiviação (de acordo com a norma DIN 38414-S4) sendo medidos diversos parâmetros nos eluatos (pH, condutividade, concentrações de metais pesados e fracção solúvel). A quantidade de sólidos dissolvidos (TDS ou fracção solúvel) foi determinada com base no procedimento estabelecido na norma NF 90-029. Cada ensaio envolveu uma massa de resíduo de 25 g, o qual era tratado com uma solução de 25 ml com uma quantidade variável de aditivo. Tendo em vista a posterior combinação de aditivos com tratamentos de solidificação/estabilização (S/S) com cimento, simulou-se esta situação no laboratório, usando-se para preparação da solução de aditivos, o líquido obtido por filtração sob pressão reduzida depois de colocar água com cimento (CEM IV) numa razão L/S=10 durante 5 min (este líquido é de seguida designado de “água de cimento”). Esta solução foi mantida em recipiente fechado para minimizar a carbonatação.

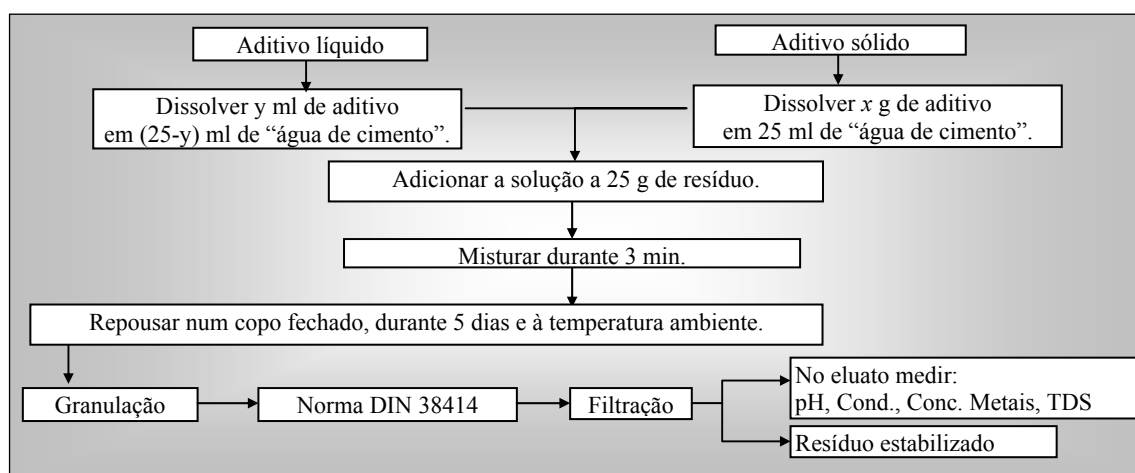


Figura 3.9- Esquema da metodologia experimental para testar aditivos reactivos na forma líquida e sólida.

Na Tabela 3.8 são indicados os aditivos reactivos testados, algumas das suas propriedades e as quantidades utilizadas que tiveram por base o planeamento dos testes laboratoriais preliminares bem como informação da literatura [Geysen *et al.*, 2004a; Piantone *et al.*, 2003; Mizutani *et al.*, 2000; Iretskaya *et al.*, 1999, Uchida *et al.*, 1996]. Para cada conjunto de ensaios foi sempre realizado pelo menos um ensaio branco, seguindo-se a metodologia descrita na Figura 3.9, sem ser adicionado qualquer aditivo, sendo a eficiência dos diferentes aditivos avaliada por comparação com os resultados deste ensaio.

Nas adições das soluções de ácido fosfórico, H_3PO_4 , ao resíduo observou-se libertação de calor (reações predominantemente exotérmicas) e de gases que poderão ser constituídos maioritariamente por CO_2 (equações (3.3) e (3.4)). Na adição de silicatos solúveis à água de cimento observava-se quase instantaneamente a formação de precipitados, que se devem sobretudo à formação de silicatos de cálcio, equação (3.9). Este facto poderá diminuir a eficiência do tratamento com silicatos em termos da fixação dos metais alvo. As adições das soluções de glixal ao resíduo são fortemente exotérmicas, ocorrendo uma mudança de cor dos sólidos de cinza claro para verde, que pode estar relacionada com a mudança de estado de oxidação dos iões de ferro.

Tabela 3.8- Aditivos testados nos tratamentos de estabilização do resíduo.

Aditivo	Fórmula (pureza)	Abreviatura	Estado físico	pH em solução aquosa	Quantidades testadas /25g resíduo
Ácido ortofosfórico Panreac, p.a.	H ₃ PO ₄ (85%) M=98,00g/mol; 14,7M	PO4	Líquido ρ=1,70kg/L	<7	0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 ml
Silicato de Sódio solúvel Merck, extra puro	Na ₂ O.SiO ₂ (37%w) SiO ₂ /Na ₂ O=3,2	Si	Líquido ρ=1,35kg/L	>11	1,0– 2,0– 3,0 – 3,8 ml
Carbonato de Sódio anidro Riedel-deHaen, p.a.	Na ₂ CO ₃	CO3	Sólido M=105,99g/mol	≈12	2,0– 3,0 – 4,0g
Dietilditiocarbamato de sódio Acros Organics, p.a.	C ₄ H ₁₀ NNaS ₂ .3H ₂ O	NaDEC	Sólido M=225,31g/mol	≈7	0,2– 0,3– 0,4 – 0,5 g
Glioxal Acros Organics, p.a.	C ₂ H ₂ O ₂ (40%w) M=58,04g/mol	C2H2O2	Líquido ρ=1,265kg/L	2-4	7,5– 10,0 ml
Hidrogeno sulfureto de sódio Acros Organics, p.a.	NaHS.xH ₂ O (68-72%w)	NaHS	Sólido M=56,06g/mol	≈12	1,0– 2,0 – 3,0 g

Nota: Todos os aditivos utilizados apresentam pureza pró-análise (p.a.) excepto o silicato de sódio o qual é extra puro.

Nas Figuras 3.10(a)-(b) indicam-se o pH e a condutividade medidos nos eluatos depois de realizar os testes de acordo com a norma DIN 38414 às amostras de RCP tratadas quimicamente com os diversos aditivos referidos anteriormente. Os resultados mostram que o pH natural do resíduo (linha a tracejado) não é alterado após tratamento com dietilditiocarbamato de sódio (NaDEC), é pouco alterado nos tratamentos com silicato de sódio (Si), carbonato de sódio (CO₃) e hidrogenosulfureto de sódio (NaHS). Pelo contrário, os fosfatos e o glioxal provocam um abaixamento no valor de pH. A diminuição do pH devido ao efeito do ácido fosfórico só é evidente para quantidades ≥ 1 ml/25g de resíduo. Para o glioxal, nas duas situações testadas (7,5 e 10 ml) há decréscimo significativo do pH. Conforme referido anteriormente, o resíduo a tratar tem uma elevada capacidade de neutralização de ácidos (alcalinidade), pelo que a variação de pH resultante da adição de aditivos permite prever alterações nas quantidades extraídas. Em relação à condutividade, Figura 3.10(b), a comparação dos diversos resultados com a situação em que não se adiciona qualquer aditivo (linha a tracejado) permite concluir que o NaDEC tem pouco efeito neste parâmetro, os fosfatos, silicatos e glioxal têm uma tendência para diminuir a condutividade, e os carbonatos e sulfuretos conduzem a um aumento da condutividade da solução final, muito provavelmente em resultado do acréscimo de iões sódio livres.

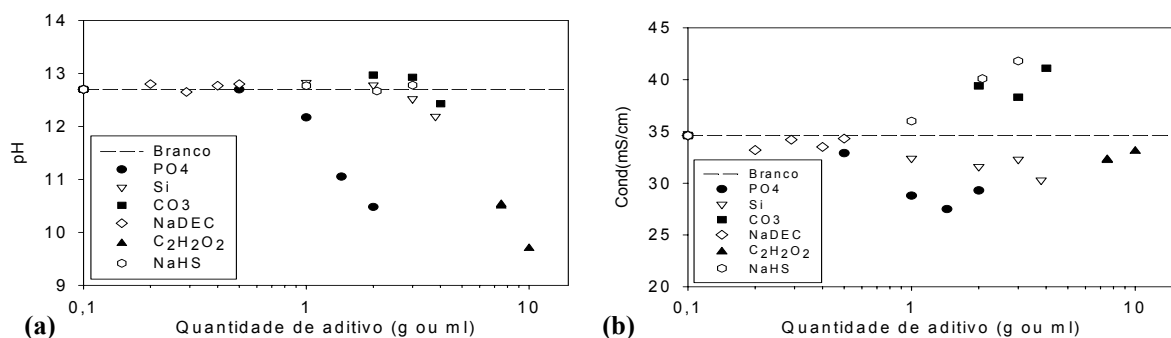


Figura 3.10- (a)- pH ; (b)- Condutividade dos eluatos (testes DIN 38414), dos RCP tratados com aditivos.

Na Figura 3.11(a) compara-se a fracção solúvel (ou sólidos dissolvidos totais -TDS), determinada por evaporação de uma quantidade de eluato, a qual corresponde à massa de resíduo solubilizada após os diversos tratamentos com aditivos. Os resultados mostram que o dietilditiocarbamato de sódio, os silicatos e os fosfatos não deverão conduzir a fracções solúveis superiores ao caso de referência (linha a tracejado). Contudo, em relação ao tratamento com carbonatos, sulfuretos e em maior extensão para o glioxal, a quantidade solubilizada foi aumentada, o que não é positivo no âmbito da estabilização de

resíduos, pois pretende-se sempre que a fracção solúvel nos processos de lixiviação seja tão baixa quanto possível. Saliente-se o facto de que para testar o resíduo tratado de acordo com a norma DIN 38414, o material está na forma granular, permitindo avaliar a quantidade libertada no pior cenário, ou seja, numa situação de desagregação do resíduo.

De acordo com o que tem vindo a ser referido, a fracção solúvel (g/L) está em geral correlacionada com a condutividade (mS/cm), e tal como mostra a Figura 3.11(b) esta relação observa-se também para o resíduo tratado com os diversos aditivos.

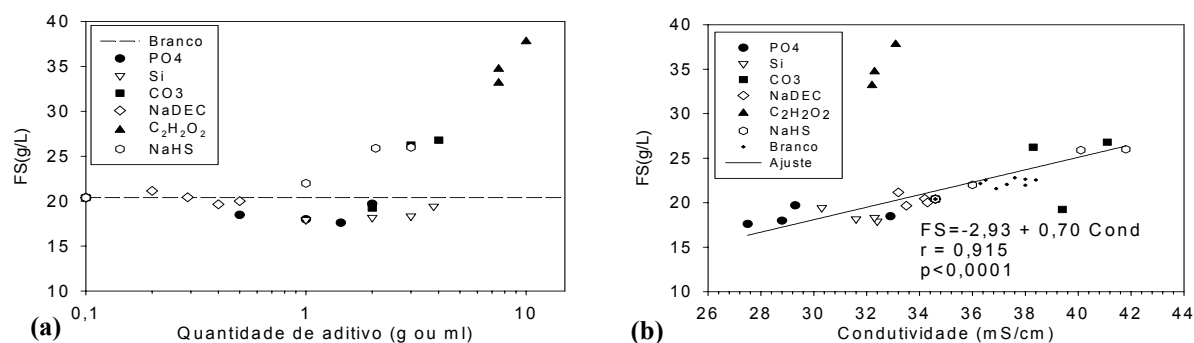


Figura 3.11- (a)- Fracção solúvel; (b)- Relação entre a condutividade e a fracção solúvel nos eluatos de testes DIN 38414, de RCP tratados com aditivos.

Contudo, os resultados dos testes com glixal afastam-se dos restantes, e os resultados com o carbonato parecem não ser muito consistentes. Deste modo, efectuou-se uma regressão linear da fracção solúvel em função da condutividade (sem considerar os valores relativos ao glixal e o correspondente ao menor valor determinado para o carbonato de sódio), tendo-se obtido a recta cujos parâmetros se incluem na Figura 3.11(b), caracterizada por um coeficiente de correlação não muito elevado ($r=0,915$). A análise ANOVA permite no entanto afirmar que a regressão linear tem significado estatístico, dado que o nível de significância é $p < 0,0001$.

As Figuras 3.12 a 3.20 mostram as quantidades lixiviadas de *Pb*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu*, *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*, respectivamente, em função da quantidade de aditivo usada para tratar 25 g de resíduo da amostra A2. Em cada caso é indicada a quantidade lixiviada no ensaio branco e o limite legal (para os elementos tóxicos) a partir do qual o resíduo é considerado perigoso. A análise do efeito dos diversos aditivos nos diversos elementos permite concluir que:

Pb – sendo este o elemento mais problemático deste resíduo (a quantidade lixiviada sem tratamento excede largamente o limite legal), verifica-se que todos os aditivos testados são eficazes, uma vez que permitem diminuir as quantidades lixiviadas para valores menores que 20 mg/kg (limite legal). Atendendo às quantidades de aditivo requeridas para que o limite legal não seja excedido, verifica-se que são necessárias cerca de 0,3 g de NaDEC/25g de resíduo, ou seja, 12 g/kg de resíduo. Analogamente para os outros aditivos, obtiveram-se as quantidades indicadas na Tabela 3.9, para que se possa considerar o resíduo estabilizado em relação ao *Pb*. Os custos envolvidos (Tabela 3.9) mostram que a solução mais económica que garante a estabilização do resíduo é o tratamento com fosfatos, seguida da do tratamento com silicatos. Os restantes aditivos testados (carbonatos, sulfuretos, glixal e dietilditiocarbamato) constituem soluções mais onerosas;

Zn – a quantidade lixiviada deste elemento cumpre o limite legal mesmo sem efectuar tratamento de estabilização. Contudo, a Figura 3.13 evidencia que a estabilização química com qualquer dos aditivos reactivos testados tem uma acção eficaz em relação a este elemento. Em particular, o recurso a fosfatos e silicatos permitem reduções muito significativas das quantidades lixiviadas;

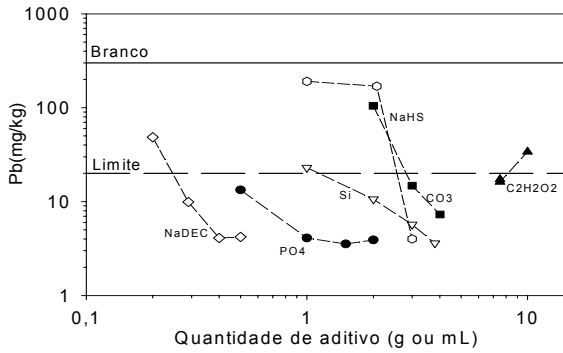


Figura 3.12- Quantidade de *Pb* lixiviada após tratamento do resíduo com diferentes aditivos.

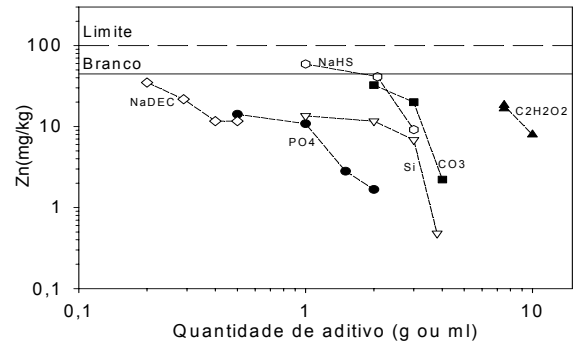


Figura 3.13- Quantidade de *Zn* lixiviada após tratamento do resíduo com diferentes aditivos.

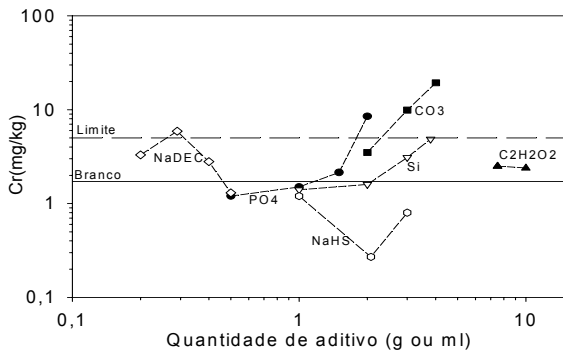


Figura 3.14- Quantidade de *Cr* lixiviada após tratamento do resíduo com diferentes aditivos.

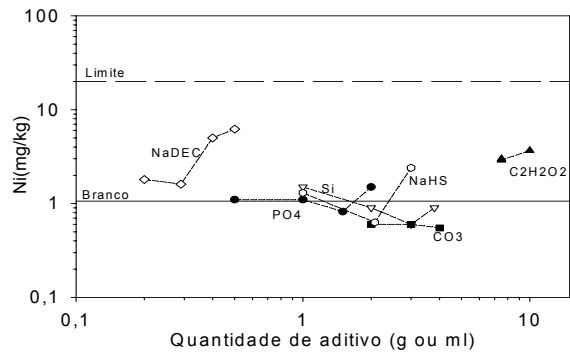


Figura 3.15- Quantidade de *Ni* lixiviada após tratamento do resíduo com diferentes aditivos.

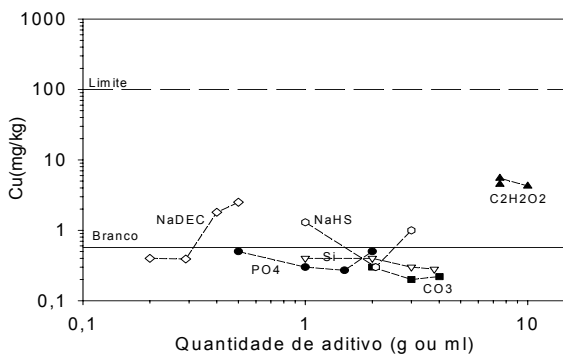


Figura 3.16- Quantidade de *Cu* lixiviada após tratamento do resíduo com diferentes aditivos.

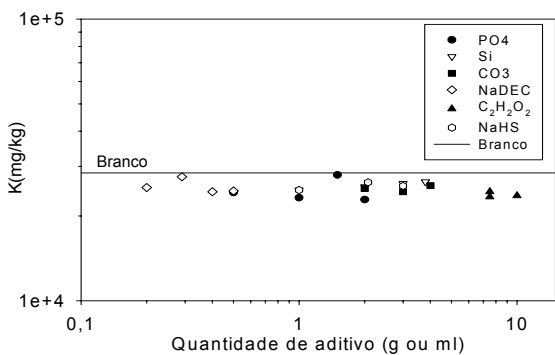


Figura 3.17- Quantidade de *K* lixiviada após tratamento do resíduo com diferentes aditivos.

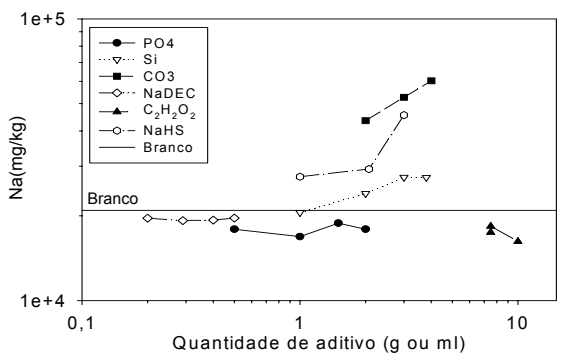


Figura 3.18- Quantidade de *Na* lixiviada após tratamento do resíduo com diferentes aditivos.

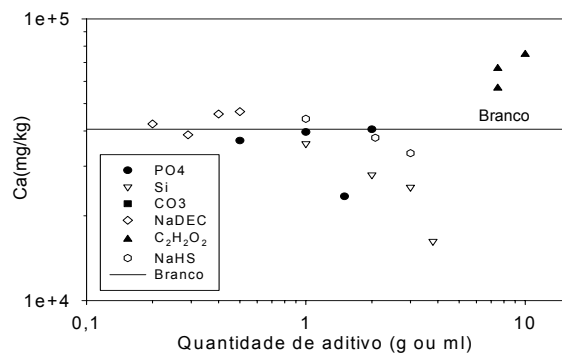


Figura 3.19- Quantidade de *Ca* lixiviada após tratamento do resíduo com diferentes aditivos.

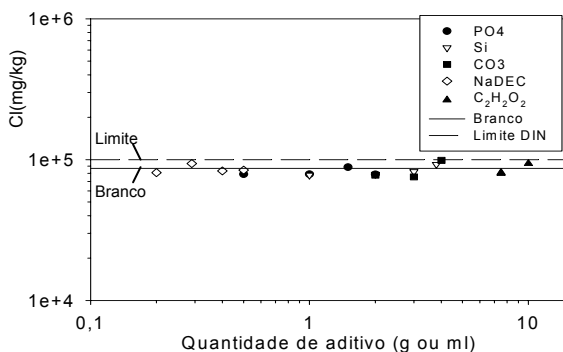


Figura 3.20- Quantidade de *Cl* lixiviada após tratamento do resíduo com diferentes aditivos.

Tabela 3.9- Quantidade mínima de aditivo a usar no tratamento de estabilização e custos correspondentes.

Aditivo	Quantidade aditivo / kg de resíduo		Custo dos reagentes comerciais		Custo do tratamento (euros/kg de resíduo)
H ₃ PO ₄ (85%)	0,02	L/kg	10,5 euros/L	6176 euros/t	0,2
Na ₂ O.SiO ₂ (37%w)	0,08	L/kg	5 euros/L	3703 euros/t	0,4
Na ₂ CO ₃	0,12	kg/kg	16 euros/kg	16000 euros/t	1,9
C ₄ H ₁₀ NNaS ₂ .3H ₂ O	0,012	kg/kg	290 euros/kg	290000 euros/t	3,5
C ₂ H ₂ O ₂ (40%w)	0,30	L/kg	23 euros/L	86792 euros/t	6,9
NaHS.xH ₂ O (68-72%w)	0,12	kg/kg	22,5 euros/kg	22500 euros/t	2,7

Cr – as conclusões em relação a este elemento (Figura 3.14) são dificultadas pelo facto do comportamento de lixiviação depender do seu estado de oxidação (III ou VI). Aparentemente os tratamentos com fosfatos, silicatos, agentes complexantes, glioxal e carbonatos não se mostram muito favoráveis em termos de estabilização. O tratamento com *NaHS* parece no entanto, evidenciar um efeito positivo. Recorde-se que os sulfuretos de metais só são estáveis em condições redutoras, e nestas condições também o *Cr* está no estado de oxidação (III), o qual corresponde à forma menos solúvel;

Ni e *Cu* – estes elementos não comprometem a toxicidade do resíduo (o limite legal para o *Ni* é 20mg/kg e para o *Cu* é 100 mg/kg), e tal como é evidente nas Figura 3.15 e 3.16 o efeito dos aditivos não altera significativamente aquela situação, com a excepção do NaDEC e do glioxal, que poderão aumentar os teores lixiviados nos dois casos;

K – este elemento, tal como se observa Figura 3.17, não é afectado pelos diversos aditivos, dado que não forma compostos insolúveis com os compostos resultantes das adições efectuadas;

Na – uma vez que alguns aditivos são sais de sódio (*NaHS*, *Na₂CO₃*, *Na₂O.SiO₂* e NaDEC) a quantidade deste elemento acaba por ser incrementada aquando das lixiviações. Apesar de na estabilização com NaDEC ocorrer a libertação de iões sódio, os resultados da Figura 3.18, não evidenciam este facto devido às baixas quantidades adicionadas de agente estabilizante;

Ca – este elemento encontra-se sempre presente em solução em elevadas quantidades, Figura 3.19. Contudo, a adição de silicatos solúveis permite diminuir a quantidade de *Ca* devido à provável formação de silicatos de cálcio. Pelo contrário, o glioxal aumenta significativamente a quantidade lixiviada de *Ca*, contribuindo para o aumento da fracção solúvel;

Cl – a elevada quantidade lixiviada de cloretos, Figura 2.20, não é substancialmente afectada por nenhum dos aditivos considerados. Não foi possível determinar por titulação o *Cl* nos eluatos do tratamento com *NaHS*, uma vez que os sulfuretos também reagem com o nitrato de prata [Vogel, 1981].

3.2.2- Estabilização com fosfatos e silicatos

Com base na análise preliminar comparativa efectuada na secção anterior, foram seleccionados apenas os fosfatos e os silicatos solúveis como formas de tratamento, sendo as razões principais para optar por estes:

- a elevada eficiência observada na estabilização do metal mais problemático deste resíduo (*Pb*);
- os menores custos envolvidos (Tabela 3.9);
- são actualmente usados a nível industrial, existindo tecnologia desenvolvida [Uchida *et al.* 1996, Collivignarelli e Sorlini, 2001];
- no processo de estabilização não são produzidos gases;
- os fosfatos e silicatos de metais são ambientalmente muito estáveis.

Os resultados experimentais apresentados de seguida, Figuras 3.21 a 3.31, tiveram por base a mesma metodologia de tratamento indicada anteriormente (Figura 3.9), tendo sido testados resíduos relativos às amostras A2, A3 e A4.

A Figura 3.21(a) mostra que o tratamento das 3 amostras de resíduo com fosfatos com adições superiores a cerca de 40 ml/kg (ou 0,59 mol/kg) provocam uma diminuição do pH do resíduo. No tratamento com silicatos o pH dos eluatos é sempre superior a 12, não sendo a sua alcalinidade praticamente afectada neste caso. O comportamento da condutividade está em evidência na Figura 3.21(b), sendo possível observar que há uma ligeira tendência para que este parâmetro diminua após os dois tipos de tratamento, sendo essa diminuição mais acentuada para o tratamento com fosfatos.

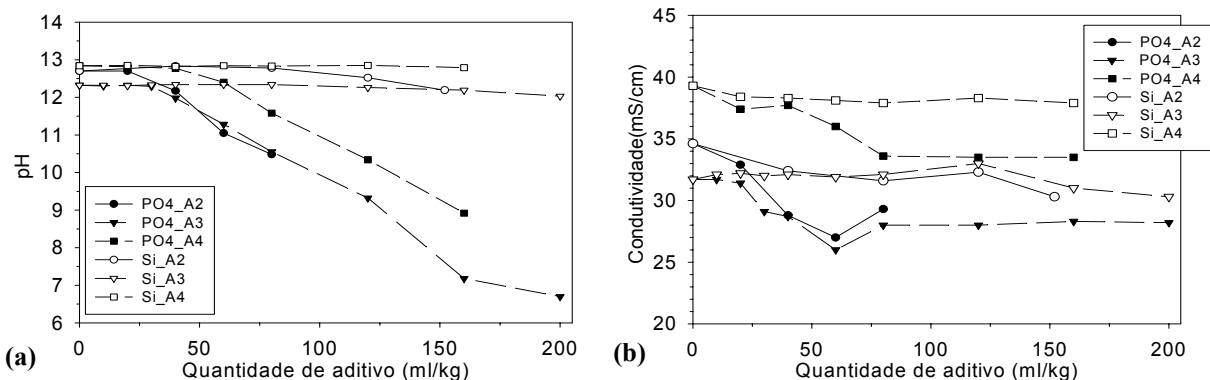


Figura 3.21- (a)- pH; (b)- Condutividade nos eluatos (testes DIN 38414), do resíduo tratado com fosfatos e silicatos, para as amostras A2, A3 e A4.

Na Figura 3.22 (a) e (b) indica-se a evolução da fracção solúvel (FS) em função da quantidade de aditivo adicionado e em função da condutividade, respectivamente.

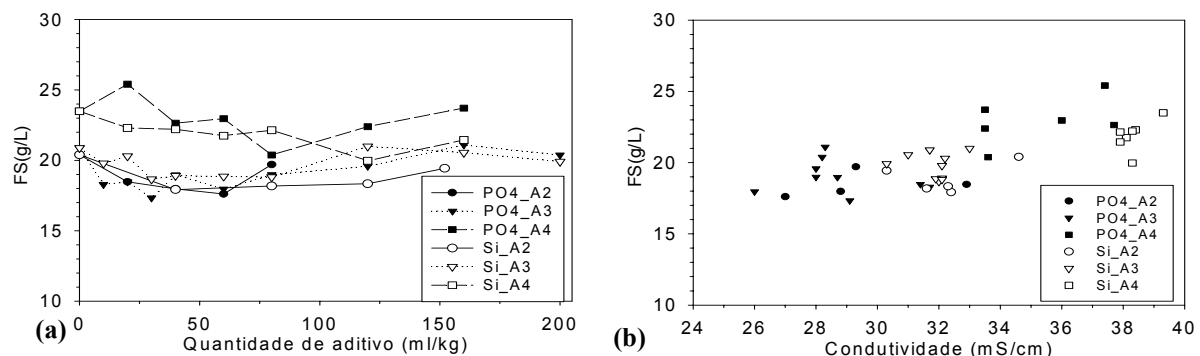


Figura 3.22- (a)- Fracção solúvel ; (b)- Relação entre a condutividade e a fracção solúvel nos eluatos do resíduo tratado com fosfatos e silicatos.

A Figura 3.22(a) mostra que a adição de fosfatos e silicatos tem pouca influência na fracção solúvel do resíduo tratado, pelo que apenas através destes processos de estabilização não é possível resolver o problema dos sais solúveis. A Figura 3.22(b) permite observar um comportamento em que se verifica uma correlação crescente entre a FS e a condutividade, apesar da dispersão de resultados.

As Figuras 3.23 a 3.31 mostram o efeito dos fosfatos e silicatos nas quantidades de *Pb*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu*, *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*, que lixiviam (segundo a norma DIN 38414) para três amostras de RCP distintas (A2, A3 e A4). Sempre que existem limites legais estabelecidos, foram incluídas rectas horizontais indicativas do respectivo valor, acima do qual o resíduo é considerado perigoso. O principal objectivo desta análise é confirmar que os resultados preliminares da secção anterior se confirmam para outras amostras. Foram testadas quantidades superiores às anteriores para verificar se existe ou não redução nas quantidades extraídas durante os testes de lixiviação com água. Recorde-se que quanto menores forem as quantidades libertadas dos metais tóxicos, mais eficiente se considera o tratamento de estabilização.

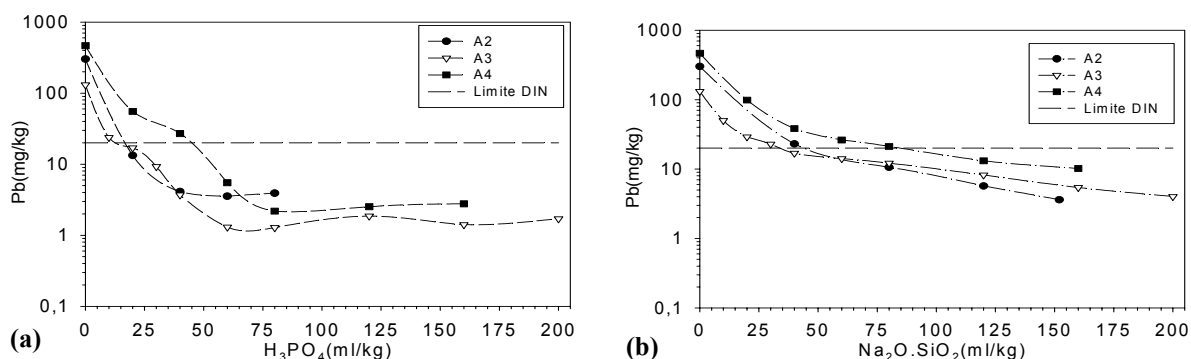


Figura 3.23- Quantidade de *Pb* lixiviado para as amostras A2-A4 após tratamento com (a)- fosfatos; (b)-silicatos.

A Figura 3.23(a) mostra que é possível estabilizar todas as amostras em relação ao *Pb*, atingindo-se quantidades lixiviadas da ordem de 1 mg/kg de resíduo, sendo o limite legal de 20 mg/kg. Saliente-se que antes do tratamento, o resíduo pode libertar uma quantidade de *Pb* cerca de 20 vezes superior ao limite de lixiviação. O efeito dos fosfatos é significativo até quantidades cerca de 60 ml/kg de resíduo, ou seja, 0,88 mol/kg. A amostra A4 necessita de mais quantidade de fosfatos para garantir o limite de 20 mg/kg, o que parece estar relacionado com o seu teor mais elevado de chumbo⁽⁹⁾. Deste modo, a quantidade de fosfatos que assegura o cumprimento do limite legal depende do conteúdo total, e pode-se admitir que a utilização de 60 ml/kg permite estabilizar o resíduo. Com esta margem de segurança, o preço do tratamento sobe para 0,63 euros/kg de resíduo, em relação ao anteriormente referido para a amostra A2 cujo custo estimado foi de 0,2 euros/kg. Uma vez que para um tratamento industrial não é necessário utilizar ácido fosfórico pró-análise, na prática este valor pode ser menor.

Em relação ao efeito dos silicatos, a sua influência na quantidade de *Pb* lixiviada, é indicada na Figura 3.23(b), onde se mostra que maiores quantidades deste aditivo correspondem a menores quantidades libertadas, havendo um decréscimo muito acentuado até cerca de 40 ml/kg de resíduo. Pelo contrário, a utilização dos fosfatos acima de um determinado teor, deixa de traduzir-se num ganho de imobilização. Os resultados mostram ainda que é possível o cumprimento do limite legal para todas as amostras, sendo também necessário utilizar maior quantidade para estabilizar a amostra A4. A quantidade mínima de silicatos deve ser 80 ml/kg, mas neste caso com uma margem de segurança em relação ao limite legal menor do que a observada para os fosfatos ao empregar 60 ml/kg.

⁽⁹⁾ O teor total de *Pb* na amostra A2 é 1924 mg/kg; na A3 é 1853 mg/kg e na A4 é 2453 mg/kg.

Em relação ao *Zn*, o efeito positivo dos fosfatos e silicatos em termos de estabilização é evidenciado nas Figuras 3.24 (a)-(b), sendo possível diminuir as lixiviações até quantidades menores do que 1 mg/kg (o limite legal neste caso é 100 mg/kg). Para o *Cr*, Figuras 3.25(a)-(b), verifica-se que os fosfatos e os silicatos não fazem diminuir os teores lixiviados, observando-se situações em que a lixiviação é incrementada, sendo a quantidade lixiviada próxima do limite legal (5 mg/kg). Recorde-se que para pH elevados, como é o caso, é provável que a quantidade de *Cr* total medida corresponda predominantemente a *Cr*(VI), que é a forma mais tóxica deste elemento.

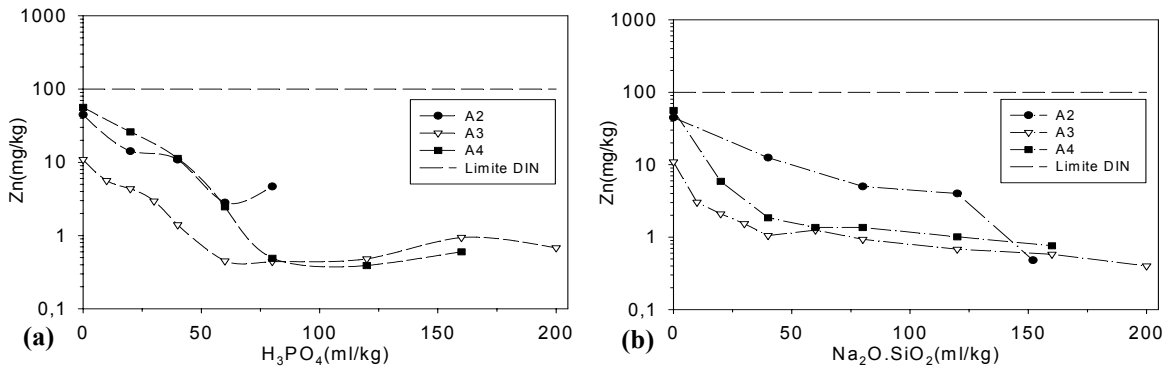


Figura 3.24- Quantidade de *Zn* lixiviado para as amostras A2-A4 após tratamento com (a)- fosfatos; (b)-silicatos.

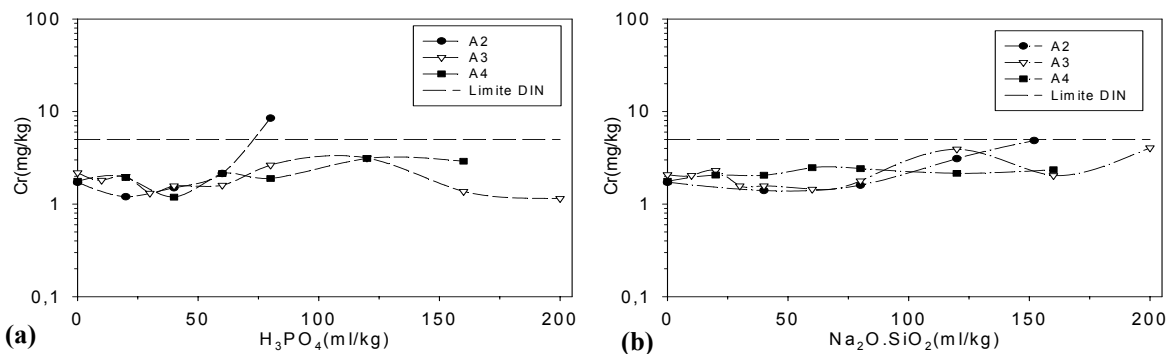


Figura 3.25- Quantidade de *Cr* lixiviado para as amostras A2-A4 após tratamento com (a)- fosfatos; (b)-silicatos.

Relativamente aos elementos *Ni* (Figuras 3.26(a)-(b)) e *Cu* (Figuras 3.27(a)-(b)) é possível concluir que em todas as amostras, as quantidades libertadas estão longe dos limites legais, não se observando efeito significativo dos fosfatos e silicatos, embora se note alguma melhoria na estabilização de *Cu*.

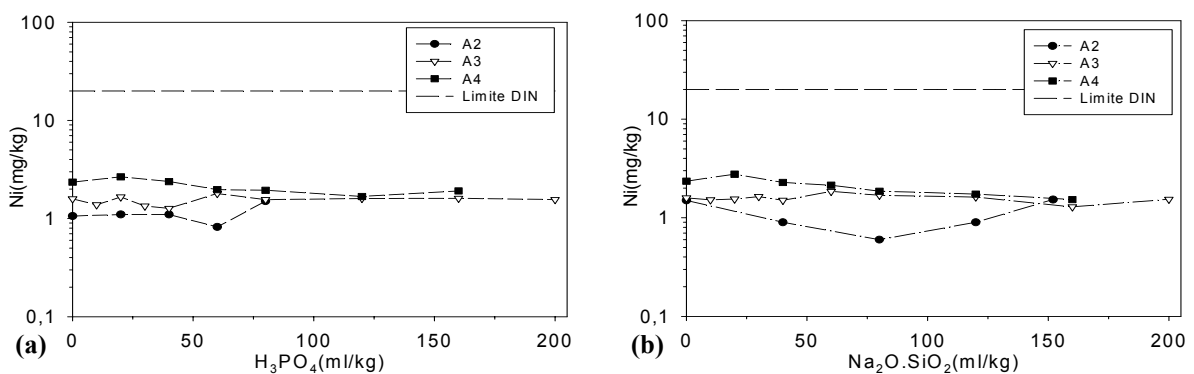


Figura 3.26- Quantidade de *Ni* lixiviado para as amostras A2-A4 após tratamento com (a)- fosfatos; (b)-silicatos.

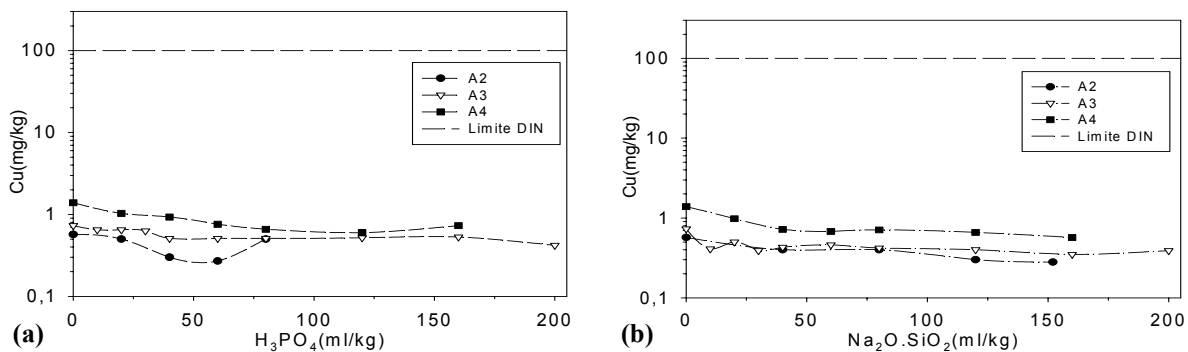


Figura 3.27- Quantidade de *Cu* lixiviado para as amostras A2-A4 após tratamento com (a)- fosfatos; (b)-silicatos.

O cálcio não sendo um elemento tóxico, não constitui problema em termos do objectivo de estabilização, a não ser através da sua contribuição para a fracção solúvel. A Figura 3.28(a)-(b) mostra no entanto, alguma interacção com os fosfatos e os silicatos, podendo ocorrer a formação de compostos de cálcio estáveis. Se por um lado este facto pode ser positivo, por outro lado o consumo de iões fosfato e silicato causa a diminuição da eficiência em relação aos metais pesados tóxicos, os quais estão presentes em muito menor quantidade.

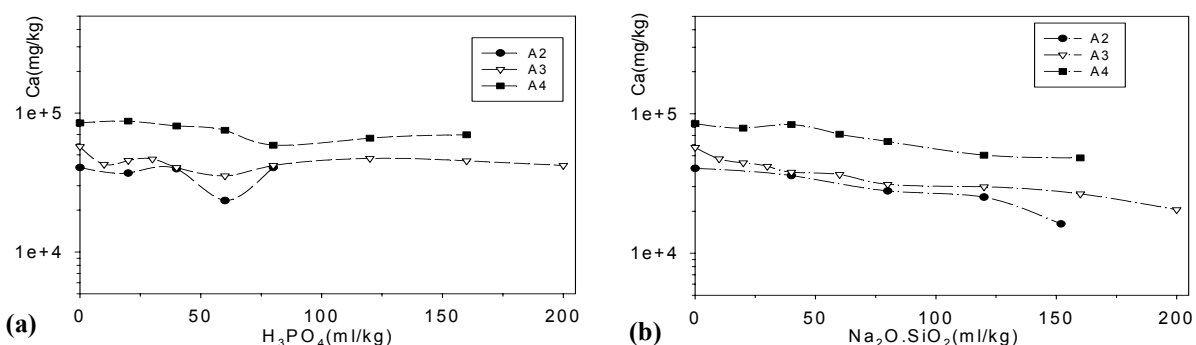


Figura 3.28- Quantidade de *Ca* lixiviado para as amostras A2-A4 após tratamento com (a)- fosfatos; (b)-silicatos.

Tal como era de esperar, os fosfatos não têm interacção relevante com o sódio, Figura 3.29(a), com o potássio, Figura 3.30, nem com o cloro, Figura 3.31. No que respeita aos silicatos, apesar de não interagirem com o *K*, Figura 3.30, nem com *Cl*, Figura 3.31, vão contribuir para o aumento de sódio solúvel, Figura 3.29(b). Assim, se por um lado os silicatos permitiriam diminuir a fracção solúvel por diminuírem a quantidade de *Ca*, isso não se verifica uma vez que aumenta a quantidade de sódio. A quantidade de cloretos lixiviados está sempre muito próxima do limite legal para todas as amostras e a estabilização com aditivos não permite qualquer redução.

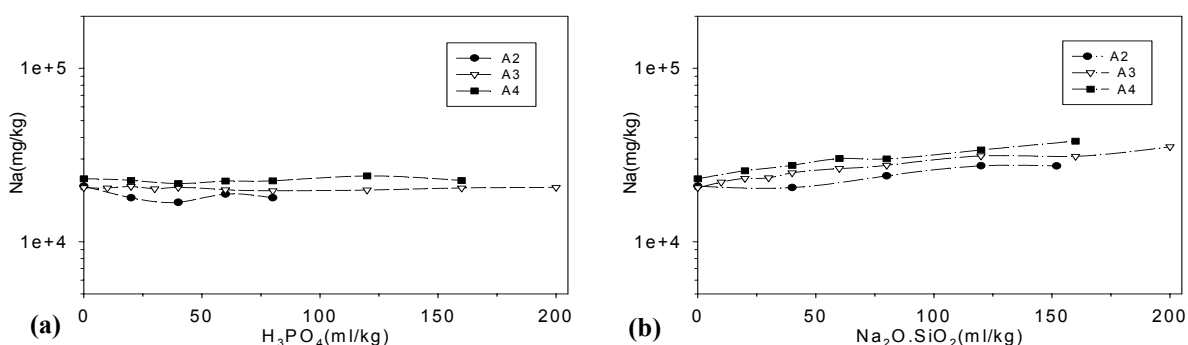


Figura 3.29- Quantidade de *Na* lixiviado para as amostras A2-A4 após tratamento com (a)- fosfatos; (b)-silicatos.

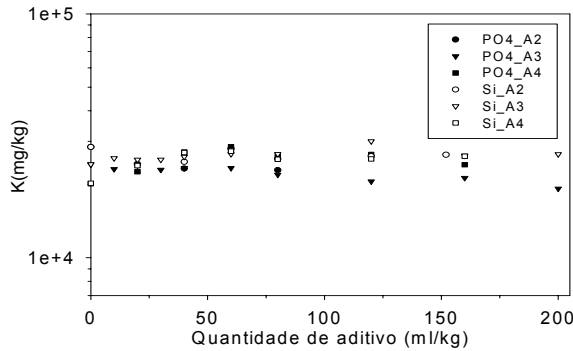


Figura 3.30- Quantidade de *K* lixiviado após tratamento com fosfatos e silicatos, para as amostras A2 a A4.

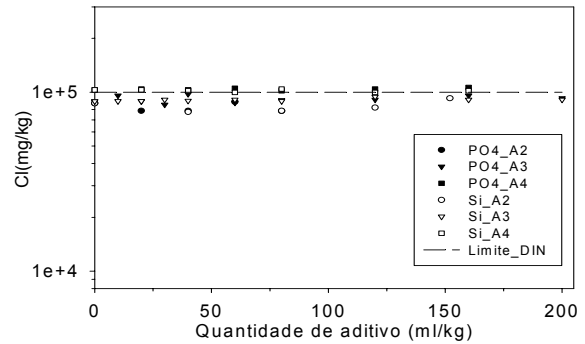


Figura 3.31- Quantidade de *Cl* lixiviado após tratamento com fosfatos e silicatos para as amostras A2 a A4.

Em suma, a selecção das quantidades de fosfatos e silicatos a usar (60 ml/kg de H_3PO_4 e 80 ml/kg de $Na_2O.SiO_2$), tiveram por base os resultados de lixiviação obtidos de acordo com a norma DIN 38414 para o resíduo tratado com diversas quantidades de aditivos, e a respectiva comparação dos teores libertados com os limites legais estabelecidos para o *Pb*. Em relação aos outros metais também regulamentados, os limites são cumpridos mesmo sem tratamento (como no caso do *Zn*, *Ni*, *Cu*) ou os tratamentos com químicos não revelaram um efeito significativo de melhoria (*Cr* e *Cl*).

Foram ainda realizados alguns testes adicionais, usando quantidades análogas de fosfatos e silicatos com a amostra A4 (por ser a que apresentava maior concentração em *Pb*), com o objectivo de avaliar o desempenho do tratamento dos aditivos no que respeita ao parâmetro relativo à quantidade potencialmente lixiviável (TA).

A Tabela 3.10 apresenta um resumo dos resultados obtidos, comparando-se a situação de referência (sem tratamento) com a estabilização do resíduo com fosfatos e silicatos. A percentagem de redução (%red) indicada na Tabela 3.10 em relação a cada elemento, *X*, foi calculada através da relação:

$$\%red = \frac{X_{talqual} - X_{aditivo}}{X_{talqual}} \times 100 \tag{3.15}$$

onde $X_{talqual}$ representa a quantidade libertada sem tratamento, e $X_{aditivo}$ a quantidade libertada após tratamento de estabilização (com fosfatos e silicatos). Quando esta % é negativa, isso significa que não existe redução mas sim um aumento da quantidade total lixiviada.

Tabela 3.10– Quantidades potencialmente lixiviáveis médias (mg/kg), para a amostra A4, para o resíduo não tratado (tal qual) e tratado com fosfatos e silicatos.

Tratamento	<i>n</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Ca</i>	<i>Cl</i>	
Referência	$X_{talqual}$	4	216	86	4360	28	26	288	$372,8 \times 10^3$	$131,9 \times 10^3$
Fosfatos	X_{PO_4}	2	39	43	2705	27	24	76	$320,5 \times 10^3$	$135,6 \times 10^3$
% red.			82	50	38	3,6	7,7	74	14	-2,8
Silicatos	X_{Si}	2	428	78	4118	30	26	240	$394,9 \times 10^3$	$143,6 \times 10^3$
% red.			-98	9,3	5,6	-7,1	0,0	17	-5,9	-8,9

n- nº de experiências.

Estes resultados permitem concluir que a quantidade disponível de *Pb* diminui significativamente após estabilização com fosfatos (82%), observando-se contrariamente um forte aumento da quantidade lixiviada em relação à situação de referência (*tal qual*) quando se usam silicatos (98%). Este facto significa que apesar de anteriormente se ter verificado ser possível estabilizar o *Pb* com silicatos, no caso do pH ser básico, ocorre o inverso se o resíduo for submetido a valores de pH ácidos (≈ 4).

A vantagem dos fosfatos em relação aos silicatos é também observada em relação ao *Cd*, *Zn* e *Cu*. Na avaliação da quantidade potencialmente lixiviável foi incluído o *Cd*, uma vez que quando o pH do líquido de lixiviação é menor do que 7, este elemento pode lixiviar em quantidades significativas, sendo um poluente relevante. Em relação ao *Cr* e ao *Ni* os resultados não são muito conclusivos, mas parece não existir influência dos aditivos. As reduzidas variações nas quantidades de cloretos lixiviados, traduzem a fraca interação do anião com os aditivos.

A determinação da quantidade potencialmente lixiviável do resíduo tratado permite também estimar a capacidade de neutralização de ácidos (ANC) ou alcalinidade. Com base nos resultados indicados na Tabela 3.11, pode verificar-se que o resíduo tratado com ácido fosfórico apresenta a menor alcalinidade. Este resultado era previsível, na medida em que o agente de tratamento (H_3PO_4) introduz equivalentes de H^+ no sistema. Pelo contrário, os silicatos de sódio, sendo alcalinos não vão alterar significativamente a ANC do resíduo.

Tabela 3.11- Alcalinidade (ANC) do resíduo não tratado (tal qual) e do resíduo tratado com fosfatos e silicatos.

Tratamento	Ácido (M)	pH=7		pH=4	
		V _{ácido} (ml)	ANC(meq/g)	V _{ácido} (ml)	ANC(meq/g)
tal qual	3,0	10,88	6,51	15,5	9,27
H_3PO_4	3,0	6,25	3,75	14,5	8,7
$Na_2O.SiO_2$	3,0	10,38	6,2	17,0	10,2

3.2.3- Estudo do efeito do pH no resíduo tratado com fosfatos e silicatos

O resíduo tratado com fosfatos e silicatos de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.9, foi submetido a um estudo do efeito do pH de acordo com a pré-norma prEN 14429 (Apêndice A). Outros investigadores têm também utilizado procedimentos similares para avaliar a estabilidade de resíduos tratado quimicamente [Jianguo *et al.*, 2004]. A importância desta análise resulta da necessidade de um resíduo tratado dever ser quimicamente estável em relação aos poluentes, não só para o seu pH natural (12-13), mas também noutros cenários, como por exemplo quando o pH da solução lixiviante é ácido.

Tal como foi referido anteriormente, a elevada capacidade de neutralização de ácidos (ANC) é uma propriedade relevante do resíduo, e pode ser avaliada simultaneamente com o estudo do efeito da variação do pH. Na Figura 3.32 comparam-se os resultados obtidos para a amostra A4 (prEN 14429), representando-se também o valor dos meq de ácido necessário nos ensaios para determinar a quantidade potencialmente lixiviável (NEN 7341), para o resíduo tal qual, tratado com fosfatos e silicatos.

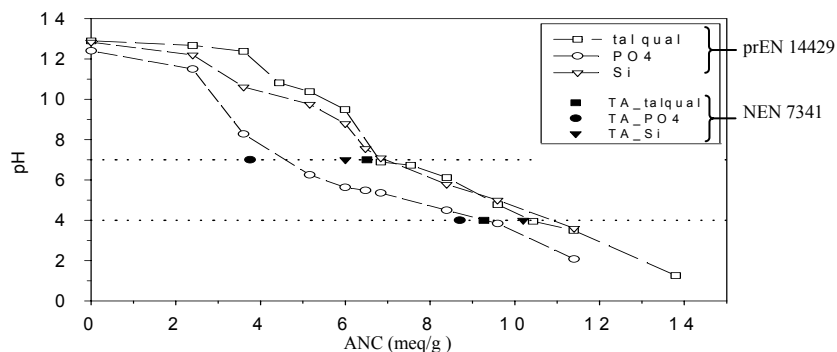


Figura 3.32- ANC para o resíduo tal qual, tratado com fosfatos (ref. PO4) e silicatos (ref. Si), determinado pela norma prEN14429 e NEN 7341.

Os resultados obtidos permitem concluir que o resíduo tratado com fosfatos apresenta em toda a gama de pH uma menor alcalinidade (ANC), ou seja, o tratamento reduz a sua capacidade para resistir à redução do pH. Tomando como referência pH=7, o valor de ANC é $\approx 4,5$ meq/g para o tratamento com fosfatos, e ≈ 7 meq/g para o resíduo tal qual e tratado com silicatos. Quando a referência é pH=4, as diferenças no valor de ANC são menores ($\approx 9,5$ meq/g para os fosfatos e $\approx 10,5$ meq/g para silicatos e tal qual). Os testes para determinar a quantidade potencialmente lixiviável permitem estimar ANC para pH=7 e pH=4, sendo no entanto, os valores obtidos menores do que os previstos pelo teste de pH (norma prEN 14429).

As Figuras 3.33 a 3.38 mostram o comportamento do resíduo (amostra A4), antes e após tratamento com H_3PO_4 e $Na_2O.SiO_2$ (referenciados nas figuras por PO4 e Si), quando se faz variar o pH da solução lixiviante numa gama alargada de valores. Nestas figuras é indicado o conteúdo elementar total (TC) do resíduo tal qual, as quantidades potencialmente disponíveis (TA) para o resíduo tal qual e tratado com fosfatos e silicatos e o limite legal a partir do qual o resíduo é considerado perigoso. A Figura 3.33 ilustra o comportamento do *Pb* e permite verificar que o resíduo tratado com fosfatos está estabilizado para pH>4, não sendo neste caso o limite legal excedido. O tratamento com silicatos perde a eficácia para pH<6, passando então a observar-se libertações superiores a 20 mg/kg (limite).

Para o resíduo tal qual, o *Cd* pode exceder o limite legal se o pH do líquido lixiviante for menor do que 8-9 (Figura 3.34). O tratamento com silicatos confere estabilidade até pH>8 e o tratamento com fosfatos até pH>7, ou seja, os fosfatos de cádmio formados durante a estabilização são mais estáveis do que os silicatos. No entanto, como o tratamento com fosfatos diminui a alcalinidade, o saldo pode ou não ser positivo em relação a este elemento, dependendo do teor utilizado de H_3PO_4 .

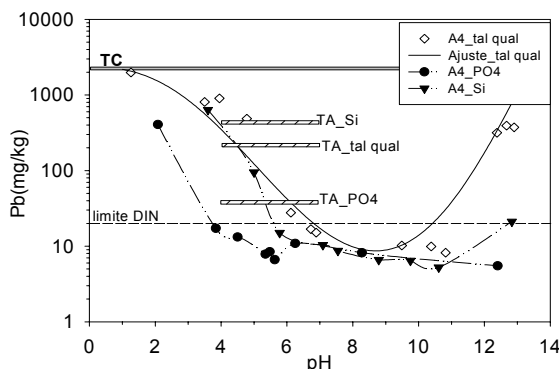


Figura 3.33- Quantidade de *Pb* lixiviada após tratamento do resíduo com H_3PO_4 e $Na_2O.SiO_2$.

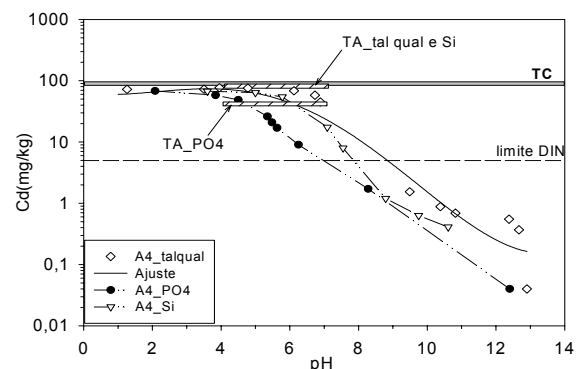


Figura 3.34- Quantidade de *Cd* lixiviada após tratamento do resíduo com H_3PO_4 e $Na_2O.SiO_2$.

A Figura 3.35 mostra uma análise análoga em relação ao *Zn*, onde se observa que os tratamentos com fosfatos e silicatos são igualmente eficazes para pH>9. Contudo, quando o pH decresce, o resíduo tal qual e o tratado com silicatos excedem os 100 ppm (limite legal) para pH<7, enquanto que o resíduo tratado com fosfatos continua estável até pH>5.

O *Cr* apresenta um comportamento diferente dos restantes metais, Figura 3.36, uma vez que pode mudar de estado de oxidação quando se varia o pH da solução. O tratamento com fosfatos parece evidenciar um aumento da eficácia em relação a este elemento em toda a gama de pH, sendo o limite legal cumprido para pH>4. Os silicatos solúveis podem ainda ser considerados com efeito positivo em relação ao *Cr*, sendo no entanto, o limite legal de 5 mg/kg excedido em quase todo o domínio.

As Figuras 3.37 e 3.38 mostram o efeito da variação do pH na quantidade lixiviada de *Ni* e *Cu*, respectivamente, podendo observar-se que os teores lixiviados para o pH natural ($\approx 12,5$) são muito inferiores aos limites legais. Os tratamentos com fosfatos e silicatos não se traduzem em ganhos muito significativos, podendo ainda concluir-se que os primeiros têm um efeito mais positivo do que os segundos, tanto para o *Ni* como para o *Cu*.

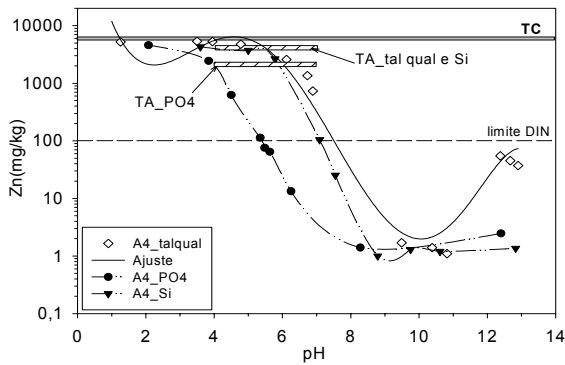


Figura 3.35- Quantidade de Zn lixiviada após tratamento do resíduo com H_3PO_4 e $Na_2O.SiO_2$.

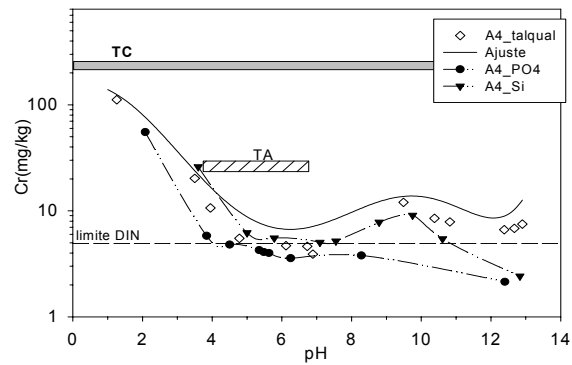


Figura 3.36- Quantidade de Cr lixiviada após tratamento do resíduo com H_3PO_4 e $Na_2O.SiO_2$.

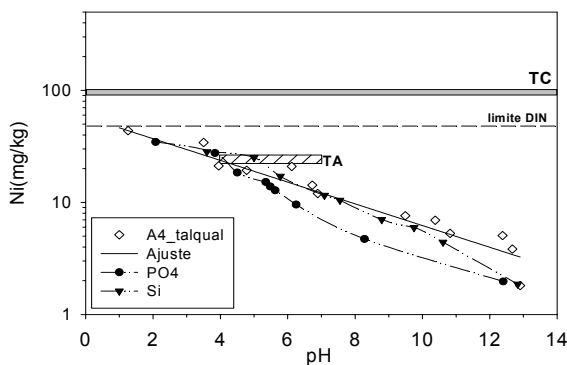


Figura 3.37- Quantidade de Ni lixiviada após tratamento do resíduo com H_3PO_4 e $Na_2O.SiO_2$.

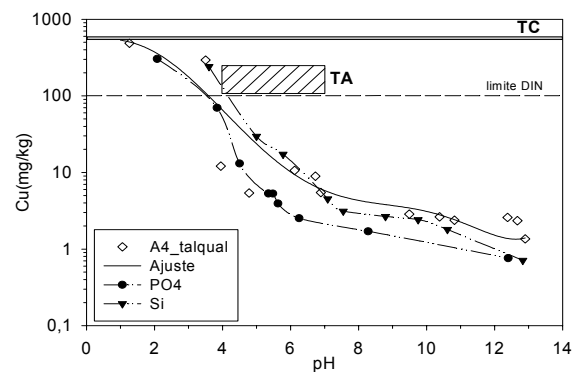


Figura 3.38- Quantidade de Cu lixiviada após tratamento do resíduo com H_3PO_4 e $Na_2O.SiO_2$.

3.2.4- Identificação das variáveis críticas na eficácia do processo de estabilização com silicatos

Tendo como objectivo identificar as variáveis críticas na eficácia da estabilização do resíduo através do recurso a silicatos solúveis foi efectuado um estudo com base na metodologia designada por “desenho de experiência” (DoE – *Design of Experiments*). A análise DoE foi introduzida na Inglaterra por Fisher na década de 1920, e tem por objectivo estudar o efeito simultâneo de múltiplas variáveis de entrada (factores) numa ou mais variáveis de saída [Fisher, 1935]. Desde a sua introdução, as estratégias de DoE tem evoluído consideravelmente, sendo possível actualmente usar diversas técnicas alternativas, as quais são seleccionadas consoante os casos em análise. Exemplos de metodologias comuns são o Factorial Total, Factorial Fraccionado a dois níveis (2^{k-p}) ou a três níveis (3^{k-p}), o método de Plackett-Burman, Box-Behnken, Central Composite (Box-Wilson), Latin Square Designs e o método de Taguchi, podendo ser encontrada a descrição de algumas destas técnicas em livro de texto como Box *et al.* (1978), Montgomery (2001) e Logothetis e Wynn (1994). Apesar da diversidade de estratégias, o objectivo é em todos os casos, mostrar de forma eficiente a significância estatística do efeito de *factores* (variáveis de entrada) em variáveis dependentes de interesse (variáveis de saída). A técnica seleccionada no presente estudo foi o Factorial Fraccionado (2^{k-p}), sendo considerados dois níveis (+1; -1) para 5 factores ($k=5$), com a fracção do factorial [$1/(2^p)$] igual a $1/2$, ou seja, $p=1$. Deste modo, vão ser efectuadas 2^{5-1} experiências, o que neste caso reduz a metade o número de experiências em relação ao factorial total ($2^5=32$). Note-se que a eficiência das experiências de acordo com métodos factoriais é tanto maior quanto maior for o número de variáveis analisadas [Montgomery, 2001]. Apesar de ser uma estratégia factorial fraccionada, os vectores testados obedecem à propriedade de ortogonalidade [Box *et al.*, 1978].

O desenho de experiências, DoE, requer várias etapas sequenciais das quais se destacam (i)- a definição do problema; (ii)- a definição do objectivo; (iii)- a escolha das variáveis de entrada; (iv)- a escolha das variáveis de saída; (v)- a decisão acerca do tipo de técnica a utilizar para efectuar o DoE, (vi)- a execução laboratorial das experiências; (vii)- a análise estatística dos resultados; (viii)- a confirmação dos resultados, (ix)- as conclusões e recomendações. No presente estudo, o objectivo principal é determinar quais das variáveis de entrada testadas são as mais importantes no tratamento com silicatos, ou seja, pretende-se determinar os efeitos principais. Para tal, foram seleccionadas as variáveis indicadas na Tabela 3.12, onde se mostram os valores relativos aos níveis inferior (-1) e superior (+1). Os factores considerados foram a razão líquido/sólido usada durante a fase de mistura no tratamento (L/S), tempo de mistura do resíduo com o agente de estabilização (t_{mix}), temperatura do líquido adicionado na fase de mistura (T), o pH do líquido adicionado ao sólido (pH) e o volume de silicatos solúveis usado no tratamento de 25 g de resíduo (V_{AD}). O volume correspondente ao nível mais baixo, corresponde à adição de 40 ml/kg e o nível mais elevado a 120 ml/kg. Na Tabela 3.12 indicam-se as condições testadas experimentalmente, fixando os valores em relação às 5 variáveis seleccionadas.

Tabela 3.12- Níveis estudados para os factores (variáveis de entrada) no tratamento com silicatos.

Variáveis entrada	L/S	t_{mix} (min)	T(°C)	pH	V_{AD} (ml)
Nível menor (-1)	1	3	20	4	1
Nível maior (+1)	2	15	50	12	3

Para além das experiências previstas no DoE foi também realizado um ensaio branco, no qual se repetiu todo o procedimento experimental, mas sem a adição de silicatos. Apesar de na Tabela 3.13 se numerarem as experiências de 1 a 16, a sua realização foi aleatória (ordem indicada pelos números entre parênteses). Este conjunto de experiências é caracterizado por uma resolução⁽¹⁰⁾ do tipo V, ou seja, os efeitos principais são confundidos apenas com as interacções de 4ª ordem e os efeitos de 2ª ordem confundidos com os de 3ª ordem. A identidade fundamental, I, que caracteriza o conjunto de experiências é definida por $I=A.B.C.D.E$, em que A, B, C, D, e E são os factores testados (L/S, t_{mix} , T, pH, V_{AD}), aos quais se pode atribuir simbolicamente o valor ± 1 em relação ao nível superior (+1) e inferior (-1). Deste modo, os valores testados para a variável E (= V_{AD}), foram obtidos multiplicando A.B.C.D (ou seja, os níveis ± 1 das variáveis L/S, t_{mix} , T e pH). Por exemplo, para a primeira experiência foi testado o valor mais elevado para V_{AD} (+1 $\Leftrightarrow V_{AD}=3$ ml) uma vez que as restantes 4 variáveis tomavam também o valor mais elevado [(+1)×(+1)×(+1)×(+1)=+1]. A programação das 16 experiências e a análise dos resultados foram efectuadas com o *software STATISTICA* (versão 6). Para avaliar o conjunto de experiências descritas na Tabela 3.13, foram efectuados 16 testes de lixiviação (norma DIN 38414-S4), tendo-se quantificado nos eluatos o valor de pH, a condutividade e as concentração de *Pb*, *Cr*, *Cu*, *Zn*, *Ni*, *K*, *Na* e *Ca* (através de absorção atómica com chama). Estas variáveis vão ser usadas para avaliar a importância dos 5 factores seleccionados (variáveis de saída). Os resultados indicados na Tabela 3.13, quanto às variáveis de saída (*Pb*, *Cr*, *Cu*, *Zn*, *Ni*, *K*, *Na*, *Ca*, pH_{final} e condutividade) são indicados na Figura 3.29 (a)-(f), e os padrões de comportamento das variáveis de saída mostram que o factor pH parece influenciar significativamente o valor do pH_{final}, condutividade e da concentração de *Cu*, *Ni*, *K*, *Na* e *Ca*. Tendo em conta os resultados obtidos no ensaio branco, pode constatar-se que os silicatos solúveis têm uma forte influência nas quantidades lixiviadas de *Pb* e *Zn*, observando-se uma considerável redução da quantidade libertada tanto pela utilização de 1 ml como de 3 ml de silicatos.

⁽¹⁰⁾ Resolução de uma estratégia DoE – descreve o grau em que um efeito principal pode ser confundido com uma interacção de segunda ordem ou ordem superior. Resoluções de ordem V confundem os efeitos principais com interacções de 4ª ordem (e.g. E=A.B.C.D) e as interacções de 2ª ordem com as de 3ª ordem (e.g. A.B=C.D.E). Resoluções de ordem V são em geral satisfatórias, de ordem IV são razoáveis e de ordem III podem ainda ser adequadas por razões económicas.

Tabela 3.13- Planeamento de experiências através do método factorial (2^{5-1}) com resolução V, e resultados das 10 variáveis de saída.

Nº Exp.	Variáveis de entrada					Variáveis de saída									
	LS	t _{mix} (min)	T (°C)	pH	V _{AD} (ml)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	K (g/kg)	Na (g/kg)	Ca (g/kg)	pH _{final}	Cond. (mS/cm)
1 (9)	2	15	50	12	3	14,3	1,8	<LQ	1,7	<LQ	19,6	23,7	8,97	12,37	30,8
2 (15)	2	15	50	4	1	11,3	2,3	1,02	1,3	2,1	19,0	21,7	50,9	11,68	39,5
3 (8)	2	15	20	12	1	29,4	1,8	<LQ	2,2	<LQ	20,5	22,4	24,4	12,45	31,9
4 (1)	2	15	20	4	3	7,9	2,2	0,91	1,3	2,3	17,9	25,0	54,0	11,59	38,7
5 (13)	2	3	50	12	1	39,8	1,9	<LQ	2,4	<LQ	20,5	22,1	29,1	12,51	32,2
6 (4)	2	3	50	4	3	7,9	2,1	0,91	0,94	3,0	17,9	24,6	53,5	11,66	38,6
7 (2)	2	3	20	12	3	2,3	3,2	<LQ	0,67	1,7	21,1	28,2	12,7	12,11	29,1
8 (10)	2	3	20	4	1	11,9	2,2	1,07	1,2	2,9	21,1	21,9	60,8	11,64	40,6
9 (16)	1	15	50	12	1	13,4	1,8	<LQ	0,88	1,7	22,7	24,2	24,9	12,45	32,0
10 (12)	1	15	50	4	3	19,0	1,4	<LQ	1,6	2,3	19,0	27,2	33,9	12,16	34,6
11 (6)	1	15	20	12	3	0,21	3,9	<LQ	0,68	<LQ	22,0	30,6	4,9	12,04	30,3
12 (5)	1	15	20	4	1	35,9	1,8	<LQ	2,4	2,4	20,7	22,2	31,5	12,26	36,4
13 (7)	1	3	50	12	3	2,3	3,3	<LQ	0,75	<LQ	22,6	29,1	8,4	12,15	31,0
14 (3)	1	3	50	4	1	35,8	1,7	<LQ	3,0	2,5	20,6	22,6	39,0	12,32	37,7
15 (11)	1	3	20	12	1	12,7	2,0	<LQ	1,0	1,6	22,6	24,4	21,2	12,36	32,8
16 (14)	1	3	20	4	3	19,0	1,5	<LQ	2,0	1,9	20,0	28,0	31,3	12,31	36,3
17	1	3	20	12	0	161	1,9	0,97	11,8	2,1	22,7	20,3	34,1	12,50	34,6

LQ- Limite de quantificação: LQ(Cu)= 0,9 mg/kg; LQ(Ni)= 1,45 mg/kg.

Para além da programação das experiências, também a análise dos resultados foi efectuada com recurso ao *software STATISTICA*, sendo indicados na Tabela 3.14 os valores médios das 16 determinações das variáveis de saída, dos efeitos principais de cada factor em relação às variáveis de saída e das interações (*two-way interactions*) entre os factores. Os efeitos principais, $y_{i,j}$ de cada factor i na variável de saída j (indicados na Tabela 3.14) resultam da diferença entre as médias das respostas ao nível elevado e ao nível baixo dos factores, ou seja:

$$y_{i,j} = \bar{y}_{j+} - \bar{y}_{j-} \tag{3.16}$$

com
$$\bar{y}_{j+} = \left(\sum_{k=1}^{N/2} y_{j+}^k \right) / (N/2) ; \quad \bar{y}_{j-} = \left(\sum_{j=1}^{N/2} y_{j-}^k \right) / (N/2) \tag{3.17}$$

onde $i=1, \dots, 5$ (nº de factores), $j=1, \dots, 10$ (nº de variáveis de saída), \bar{y}_{j+} média dos valores observados para a variável de saída j , quando o factor i toma o valor do nível mais elevado, correspondendo a metade das N experiências realizadas; \bar{y}_{j-} tem significado análogo a \bar{y}_{j+} , mas quando o factor i toma o valor do nível mais baixo. Exemplificando para a variável de saída Pb ($j=Pb$) em relação ao factor L/S ($i=L/S$). Neste caso, atendendo aos valores indicados na Tabela 3.13,

$$\bar{y}_{j+} = \frac{14,3 + 11,3 + 29,4 + 7,9 + 39,8 + 7,9 + 2,3 + 11,9}{8} = 15,6$$

$$\bar{y}_{j-} = \frac{13,4 + 19,0 + 0,21 + 35,9 + 2,3 + 35,8 + 12,7 + 19,0}{8} = 17,3$$

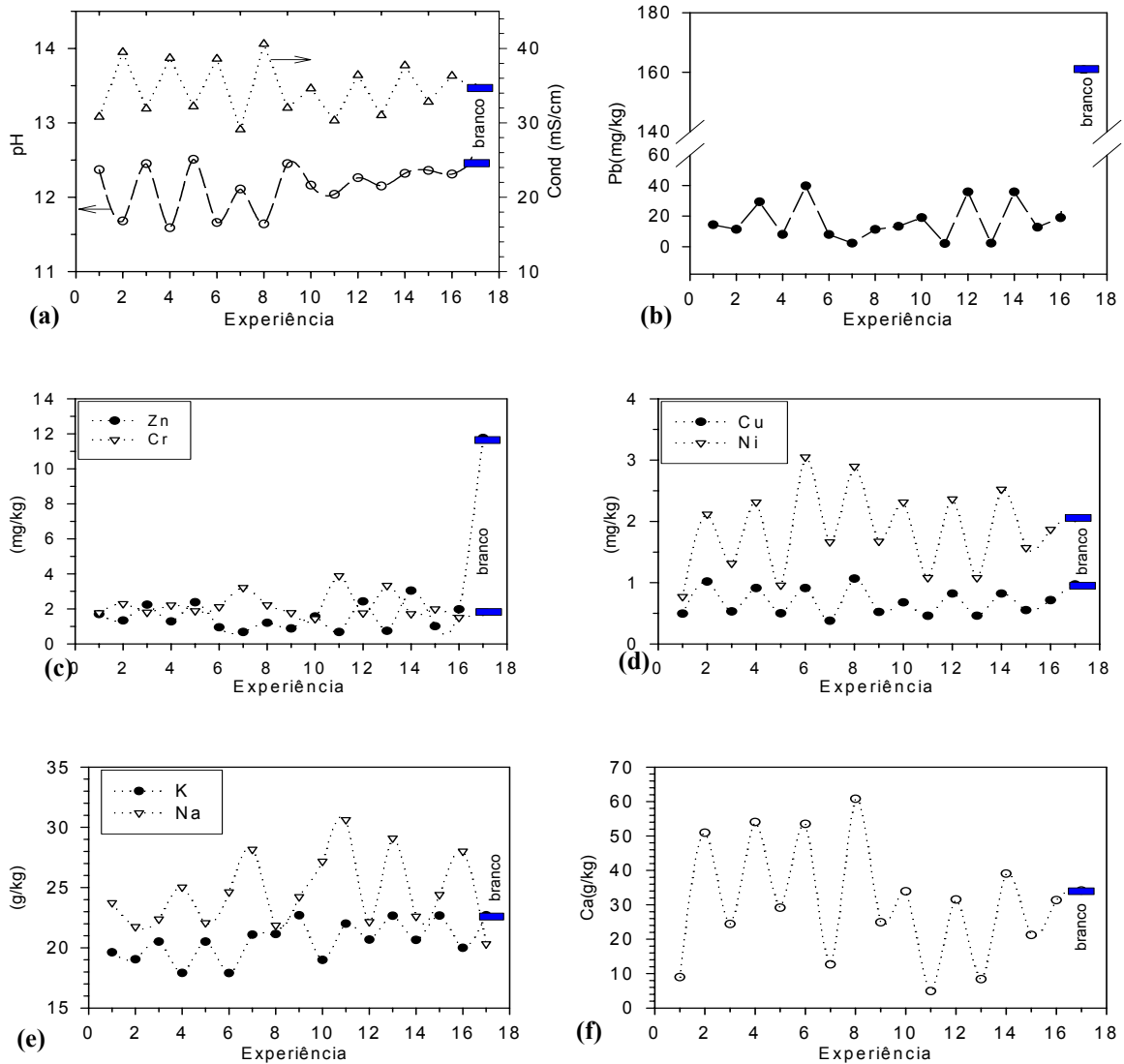


Figura 3.39- Variáveis de saída medidas nos eluatos: (a)- pH e condutividades; (b)- Pb; (c)- Zn e Cr ; (d)- Cu e Ni ; (e)- K e Na; (f)- Ca.

O efeito principal calculado através da equação (3.16) resulta no valor de -1,76, o qual corresponde ao valor indicado na Tabela 3.14. As interações entre cada par de factores (neste caso existem 10 possibilidades de interação) são calculadas através da equação (3.18)

$$y_1 y_2 = \frac{(y_1^+ / n - y_1^- / n)_{y_2=const} - (y_2^+ / n - y_2^- / n)_{y_1=const}}{2} \quad (3.18)$$

Exemplificando para a interação entre o factor (1) e (2), ou seja, entre L/S e t_{mix} , na quantidade lixiviada de Pb:

$$(y_1^+ / n - y_1^- / n)_{y_2=const} = [(14,3 + 11,3 + 29,4 + 7,9) / 4 - (13,4 + 19,0 + 0,21 + 35,9) / 4] = -1,4$$

$$(y_2^+ / n - y_2^- / n)_{y_1=const} = [(39,8 + 7,9 + 2,3 + 11,9) / 4 - (2,3 + 35,8 + 12,7 + 19,0) / 4] = -2,0$$

e pela equação (3.18) resulta $y_1 y_2 = 0,37$. As interações podem ser interpretadas como correspondendo a metade da diferença entre os efeitos principais lineares de um factor ao nível elevado e baixo do outro factor.

Tabela 3.14- Médias, efeitos principais e interações, nas 16 experiências.

		Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	K	Na	Ca	pH	Cond.
	Média	16,4	2,18	0,677	1,50	1,85	20503	24874	30598	12,1	34,5
Efeitos principais	(1) L/S	-1,76	0,013	0,098	-0,072	0,076	-1578	-2335	12410	-0,26	1,29
	(2) t_{mix}	0,037	-0,13	0,004	0,018	-0,21	-643	-473	-2807	-0,007	-0,51
	(3) T	3,15	-0,29	-0,004	0,14	-0,07	-489	-920	990	0,068	0,04
	(4) pH	-4,25	0,55	-0,38	-0,43	-1,17	1930	1437	-27554	0,35	-6,54
	(5) V_{AD}	-14,6	0,50	-0,10	-0,62	-0,16	-966	4374	-9286	-0,16	-1,71
Interações (2-way)	1 - 2	0,37	-0,21	0,021	0,32	-0,31	-240	-488	-1630	0,05	0,61
	1 - 3	2,46	-0,06	0,013	0,10	-0,25	-404	-396	-3316	0,04	0,16
	1 - 4	16,0	-0,59	-0,12	0,99	-0,25	-498	-665	-8461	0,36	-1,81
	1 - 5	-0,25	-0,23	-0,0012	-0,019	0,29	-207	-1001	262	0,022	-0,04
	2 - 3	-7,00	-0,31	0,0007	-0,42	0,024	305	87,8	-28,8	0,013	-0,14
	2 - 4	0,004	-0,17	0,025	0,15	0,10	124	-221	767	0,053	0,49
	2 - 5	2,46	-0,09	0,015	0,21	-0,087	-133	-364	1791	-0,010	0,36
	3 - 4	3,13	-0,25	0,018	0,14	-0,21	295	-692	1047	0,063	0,44
	3 - 5	0,38	-0,26	0,023	-0,05	0,15	27,6	-883	-531	0,005	0,11
4 - 5	-4,46	0,68	0,025	-0,06	-0,071	709	260	-6907	-0,12	-0,21	

Apesar de ser possível calcular também interações de ordem superior, neste caso tal não vai ser efectuado, uma vez que as interações de terceira ordem são confundidas com as de 2ª ordem, e as de 4ª ordem são confundidas com os efeitos principais. Deve salientar-se que tanto os efeitos principais como as interações entre factores podem tomar valores positivos ou negativos. Se um efeito é positivo, significa que um aumento no respectivo factor do nível mais baixo para o mais elevado conduz também a um aumento na variável de saída, enquanto que um efeito negativo significa que um aumento no factor conduz a uma diminuição da variável de saída (conceito de ganho estacionário).

Para avaliar se os resultados obtidos podem ser descritos por uma lei de probabilidades normal, é indicada como exemplo a Figura 3.40 (a)-(b), onde se confrontam os valores experimentais para o *Pb* e o *Cr*, com os previstos de acordo com uma distribuição normal. Atendendo a que os pontos se aproximam da recta, pode concluir-se que a assunção de normalidade é válida neste caso. Idênticos resultados são obtidos para as restantes variáveis de saída (pH_{final} , condutividade, *Zn*, *Cu*, *Ni*, *K*, *Na*, *Ca*).

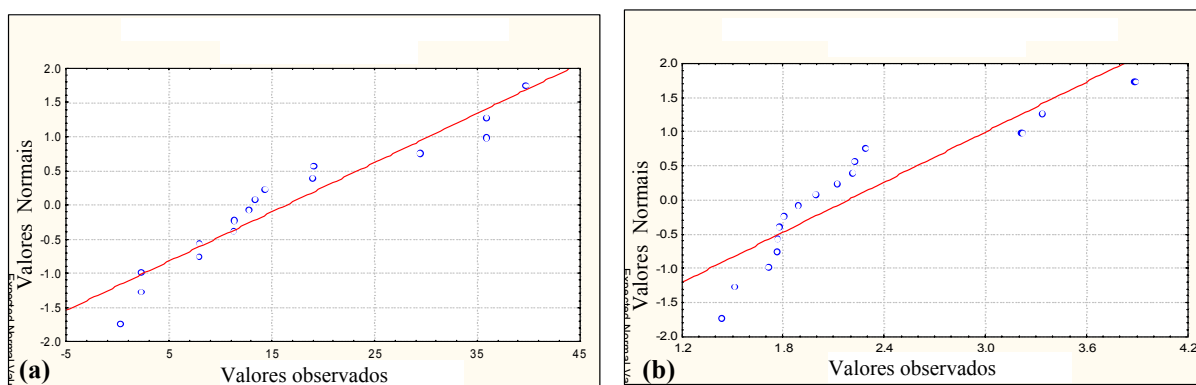


Figura 3.40- Resultados observados e previstos através de uma distribuição normal para o (a)- *Pb*; (b)-*Cr*.

Para determinar os factores que afectam significativamente as variáveis de saída foi efectuada uma análise de variância (ANOVA), baseando-se as conclusões nos valores obtidos para o nível de significância p ou F_0 . Estes parâmetros estatísticos estão correlacionados com os valores dos efeitos indicados acima, isto é, quanto maior for o valor absoluto de um efeito maior é também a

probabilidade de ser estatisticamente significativa para a variável em causa. Na Tabela 3.14 indicam-se a negrito os efeitos principais que são estatisticamente significantes ($p < 0,05$) para as variáveis de saída. Atendendo apenas aos factores principais, pode concluir-se que a concentração de *Pb* depende significativamente da quantidade de aditivo adicionada, V_{AD} , e quanto maior for, menor é a quantidade de *Pb* lixiviada (efeito principal negativo). De notar que o aumento da quantidade de aditivo adicionada origina sempre coeficientes negativos, com a excepção do *Cr* (não sendo neste caso o coeficiente significativo) e do *Na* (como se adiciona silicato de sódio, a quantidade de sódio aumenta). O factor V_{AD} é estatisticamente determinante também para *Cu*, *K*, *Na*, *Ca* e condutividade do eluato.

O condicionamento do pH da solução inicial, factor (4), afecta significativamente o comportamento de *Cu*, *Ni*, *K*, *Na*, *Ca*, pH_{final} e condutividade. Em termos práticos, o aumento do pH da solução inicial de 4 para 12 provoca efeitos principais negativos em relação às concentrações finais de *Cu*, *Ni*, *Ca*, *Pb*, *Zn* e condutividade final, o que traduz que menores quantidades são libertadas, ou seja, num efeito positivo do tratamento (formação de silicatos insolúveis).

O efeito da razão L/S só é estatisticamente significativo em relação à concentração de *Cu*, *K*, *Na* e *Ca*, e como nenhuma destas variáveis é prioritária, este parâmetro não tem, neste caso, relevância significativa para o tratamento.

Os factores t_{mix} e *T* não se revelaram significantes em relação a nenhuma das variáveis de saída, ou seja, é indiferente a fase de mistura ter uma duração de 3 ou 15 min, e a temperatura ser 20 ou 50°C.

Em resumo, de acordo com a análise DoE e a conveniência de execução experimental, os factores em análise devem ser fixados em $L/S=1$, $t_{mix}=3$ min, $T=20^\circ C$, $pH=12$ e $V_{AD}=3$ ml. Contudo, nesta análise não são tidos em conta critérios económicos e como tal em termos práticos industriais seria necessário prosseguir a optimização de forma a obter um bom compromisso entre a eficácia do tratamento e o custo (razão custo-benefício).

A análise dos resultados indicados na Tabela 3.14 pode ser simplificada através da sua representação em diagramas de Pareto, onde os efeitos principais e as interacções são organizados por ordem de magnitude (valor absoluto). Como exemplo, indicam-se na Figura 3.41(a)-(b) os resultados em relação ao *Pb* e ao *Zn*, onde está em evidência que a interacção entre a variável (1) e (4) é a mais importante para ambos os metais, e que o volume de aditivo (V_{AD}) é a variável principal mais significativa. Deve referir-se que em relação ao *Zn* nenhum dos efeitos principais nem interacções se revelou estatisticamente significativo.

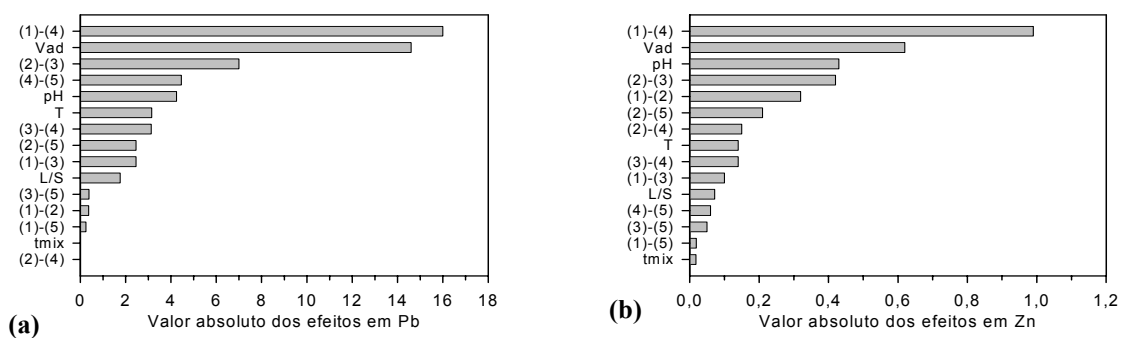


Figura 3.41- Representações de Pareto para (a)- *Pb*; (b)- *Zn*.

Para além dos resultados obtidos através de um desenho de experiências permitir averiguar quais são os factores principais e interacções significantes, permite também obter modelos matemáticos que relacionam as variáveis de entrada e saída. Tendo por base a informação da Tabela 3.14 (valores dos efeitos principais e das interacções), o valor para a variável de saída y_i pode ser estimado a partir da equação (3.19), considerando k factores (no caso em estudo $k=5$).

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \tag{3.19}$$

onde $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ são os parâmetros do modelo linear (os quais se correlacionam com os valores dos efeitos principais), ε é o erro na estimativa que inclui a falta de ajuste ao modelo e os erros experimentais.⁽¹¹⁾ Concretizando para o caso da condutividade (cond), apesar de se ter verificado que os únicos factores que tinham um efeito significativo eram o pH e o V_{AD} , a regressão multivariável (realizada no STATISTICA) permitiu obter a seguinte equação:

$$\text{cond}(\text{mS/cm}) = 41,19 + 1,28L/S - 0,04t_{\text{mix}} + 0,001T - 0,817\text{pH} - 0,856V_{AD} \quad (3.20)$$

Na Figura 3.42 comparam-se os valores experimentais (Medidos) com a previsão da variável de saída através da equação (3.20), designada de (Previsão 1), e no caso de serem apenas consideradas os 2 factores significantes pH e V_{AD} (Previsão 2).

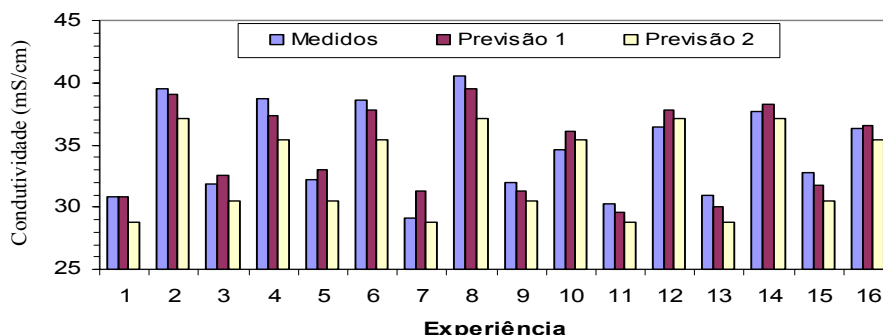


Figura 3.42- Comparação da condutividade medida e prevista pelos dois modelos.

Neste caso pode observar-se que considerando todos os factores, modelo da equação (3.20), a previsão é muito próxima do valor medido, e conduz a erros menores do que considerando apenas os dois factores estatisticamente significantes.

As conclusões mais relevantes desta análise são:

- o tempo de mistura e a temperatura do líquido não são factores relevantes para nenhuma das variáveis de saída analisadas, e podem ser fixadas nos seus valores mínimos ($t_{\text{mix}}=3$ min e $T=20^\circ\text{C}$);
- a razão L/S é significativa para algumas variáveis de saída, mas não para as mais importantes (*Pb*, *Cr*, *Zn*), e portanto também este parâmetro pode ser fixado em $L/S=1$;
- o abaixamento de pH na solução de tratamento não é benéfica, pois diminui a eficiência dos silicatos em relação aos metais e aumenta a condutividade (fracção solúvel). Deste modo, o pH natural do resíduo deve ser o seleccionado, ou seja, não deve ser feito qualquer condicionamento do valor de pH;
- o aumento de V_{AD} é benéfico em relação a todos os elementos que se pretende estabilizar (*Pb*, *Cr*, *Cu*, *Zn* e *Ni*), com a excepção do *Cr*, não havendo contudo evidência estatística de um efeito negativo em relação a este elemento. Também a condutividade ao diminuir com o aumento de V_{AD} , traduzir-se-á num ligeiro benefício uma vez que este parâmetro é correlacionável com a fracção solúvel (FS ou TDS);
- a análise do efeito dos 5 factores (L/S; t_{mix} ; T; pH; V_{AD}) permitiu confirmar que as opções de tratamento anteriormente testadas são as mais adequadas; e não se perspectivando melhorias significativas na eficácia do tratamento com silicatos, pode por comparação com os resultados experimentais concluir-se que o tratamento com ácido fosfórico é o mais eficiente.

⁽¹¹⁾ Um modelo alternativo seria considerar que as interações entre os factores também são importantes, e neste caso o modelo a adoptar tomaria a forma:

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{j'=j+1}^k \beta_{j,j'} x_j x_{j'} + \dots + e$$

onde os coeficientes β_j se correlacionam com os efeitos e $\beta_{j,j'}$ com os valores das interações.

3.2.5- Libertação de poluentes ao longo do tempo (testes em coluna)

Com o objectivo de avaliar se o resíduo tratado com fosfatos e silicatos é estável ao longo do tempo, foram realizados 3 ensaios em coluna (norma NEN 7343, Apêndice A), sendo recolhidas 7 fracções de eluato para análise durante 21 dias, correspondendo no total a uma razão L/S=10. Os tratamentos consistiram em adicionar ao resíduo (amostra A4) 60 ml/kg de H_3PO_4 e 80 ml/kg de $Na_2O.SiO_2$, tendo-se iniciado os ensaios cerca de 1 semana após o tratamento. No Apêndice E são indicados os principais registos laboratoriais, onde para cada fracção se indica o valor do pH, temperatura, condutividade, volume recolhido e razão L/S. Os 3 ensaios em coluna, relativos ao resíduo tal qual, resíduo tratado com fosfatos (referenciado de PO4) e com silicatos (referenciado de Si), decorreram em paralelo na instalação indicada na Figura 2.65 (Capítulo 2). Na Figura 3.43(a) mostra-se o comportamento do pH em função da razão L/S, sendo possível observar que apesar do tratamento com fosfatos diminuir a alcalinidade do resíduo, na gama de L/S testada este efeito é praticamente irrelevante, sendo a evolução do pH semelhante para os três casos em análise. Deste modo, o pH não será determinante nas eventuais diferenças observadas ao nível dos outros parâmetros, nomeadamente ao nível dos metais. Também a condutividade registada nos eluatos correspondentes às 7 fracções, Figura 3.43(b), apresenta uma evolução análoga para os 3 casos, principalmente até L/S=1.

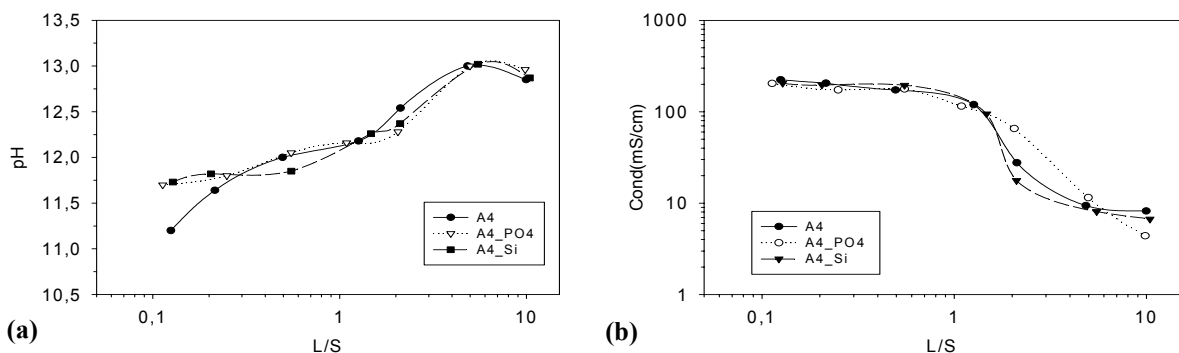


Figura 3.43- (a)- pH; (b)- Condutividade em função de L/S para o resíduo tal qual e tratado com fosfatos e silicatos.

A Figura 3.44 mostra que a libertação dos sais solúveis é semelhante nos 3 ensaios (resíduo tal qual, após tratamento com fosfatos e com silicatos), tal como se antevia com base nas evoluções registadas nas condutividades, Figura 3.43(b). A taxa de solubilização para razões $L/S \leq 1$ é mais elevada do que para $L/S > 1$, sendo este facto bem evidente se se atender ao gráfico incluído na Figura 3.44, onde se representam os mesmos parâmetros em escala linear. De facto, quando $L/S=1$ cerca de 20% dos sólidos que se encontravam nas colunas já foram solubilizados. Quando $L/S=10$, a fracção total solubilizada é $\approx 25-26\%$, o que está em concordância com os resultados observados nos ensaios descontínuos (DIN 38414, Capítulo 2) nos quais se determinaram solubilizações de 26%.

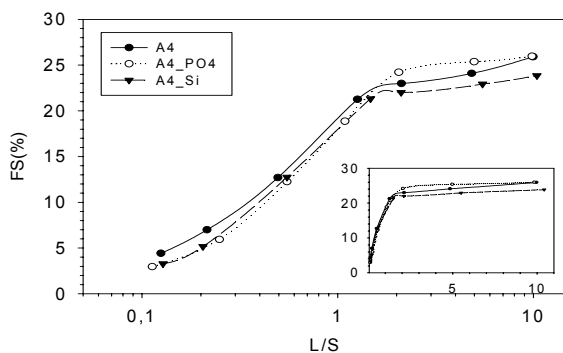


Figura 3.44- FS em função de L/S para o resíduo tal qual e após tratamento com fosfatos e silicatos.

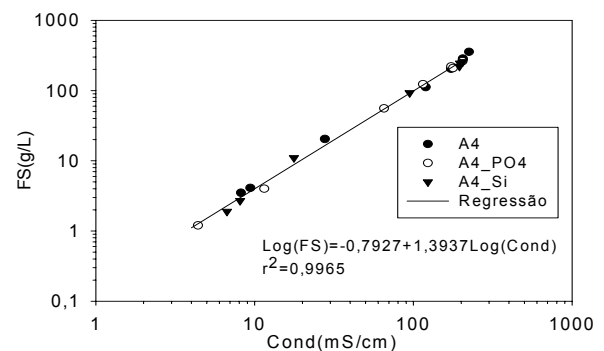


Figura 3.45- FS em função da condutividade para o resíduo tal qual e tratado com fosfatos e silicatos.

Na Figura 3.45 confronta-se a fracção solúvel (FS) com a condutividade, e tal como se pode observar estes parâmetros continuam linearmente correlacionados, mesmo considerando todos os pontos experimentais, isto é, não diferenciando entre resíduo tratado ou não tratado. Utilizando a relação linear incluída na Figura 3.45 pode obter-se FS simplesmente medindo com um eléctrodo a condutividade eléctrica nos eluatos à saída das colunas.

As Figuras 3.46 a 3.51 têm por objectivo analisar o comportamento relativo à libertação de *Pb*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Cu*, *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*, permitindo comparar a taxa de libertação do resíduo não estabilizado com o efeito do tratamento com fosfatos e silicatos. A Figura 3.46(a) mostra que, em todos os casos, a concentração de *Pb* (mg/L) diminui com o aumento de L/S. Na Figura 3.46(b) foram representados os valores cumulativos nos três ensaios em coluna, os valores medidos em testes descontínuos (norma DIN 38414; com L/S=10) e o valor do limite legal a partir do qual o material deve ser considerado perigoso (categoria U1, na legislação holandesa), relativo a uma razão L/S=1. Estes resultados mostram que o limite legal só não é excedido para o caso da estabilização com fosfatos. O tratamento com silicatos parece ser eficaz numa fase inicial, mas à medida que a razão L/S aumenta, a libertação de *Pb* aproxima-se da quantidade registada para o resíduo sem qualquer tratamento. Comparando os resultados dos testes descontínuos com os testes em coluna em relação ao *Pb*, verifica-se que enquanto para o resíduo não tratado a quantidade libertada no teste descontínuo largamente excede a quantidade libertada no teste em coluna, o mesmo não se observa para o resíduo tratado em que a situação é a oposta.

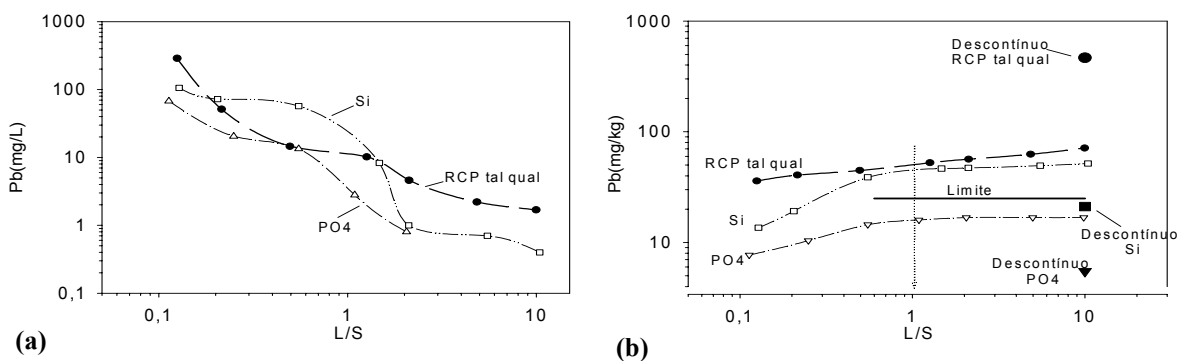


Figura 3.46- Quantidade de *Pb* libertada em testes em coluna para RCP não tratado (tal qual) e após tratamento com fosfatos e silicatos (a) – mg/L; (b)- mg/kg (valores cumulativos).

Em relação ao *Zn*, a Figura 3.47(a) evidencia que a concentração deste elemento também diminui em função de L/S para os 3 casos em estudo, sendo no entanto, o tratamento com silicatos o mais favorável. Os resultados cumulativos, Figura 3.47(b), mostram que o limite legal relativo ao *Zn* nunca é excedido, nem mesmo quando o resíduo não é tratado. Em relação a este elemento, as quantidades determinadas através de testes descontínuos são coerentes com os valores obtidos em termos cumulativos através dos testes em coluna, para os 3 ensaios experimentais.

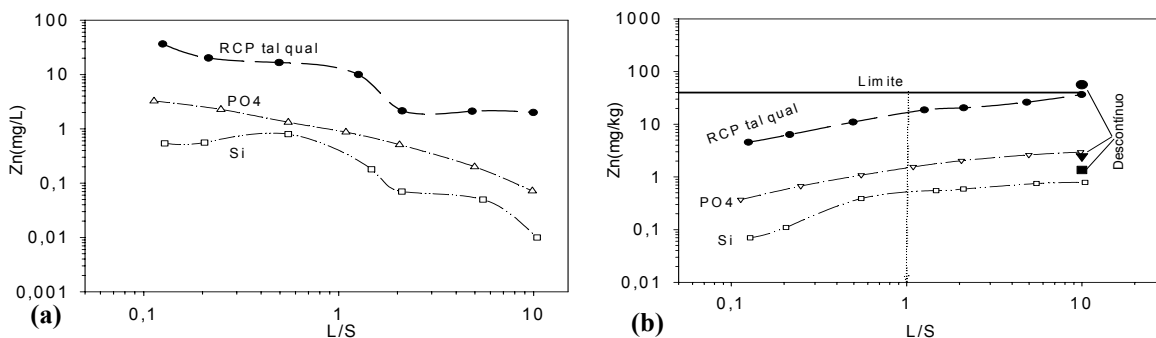


Figura 3.47- Quantidade de *Zn* libertada em testes em coluna para RCP não tratado (tal qual) e após tratamento com fosfatos e silicatos (a) – mg/L; (b)- mg/kg (valores cumulativos).

As Figuras 3.48 a 3.50 são relativas ao comportamento do *Cr*, *Ni* e *Cu*, respectivamente, podendo verificar-se que as concentrações (mg/L) diminuem à medida que a razão L/S aumenta. Os valores cumulativos (mg/kg) permitem concluir que os limites de 30 mg/kg para o *Cr* e 10 mg/kg para o *Ni* e *Cu* não são excedidos em nenhum dos casos, não se observando melhorias significativas através do tratamento do resíduo com aditivos reactivos. Os valores previstos através dos testes descontínuos, foram incluídos nas Figuras 3.48(b), 3.49(b) e 3.50(b), podendo verificar-se que são similares aos valores cumulativos obtidos através dos testes em coluna.

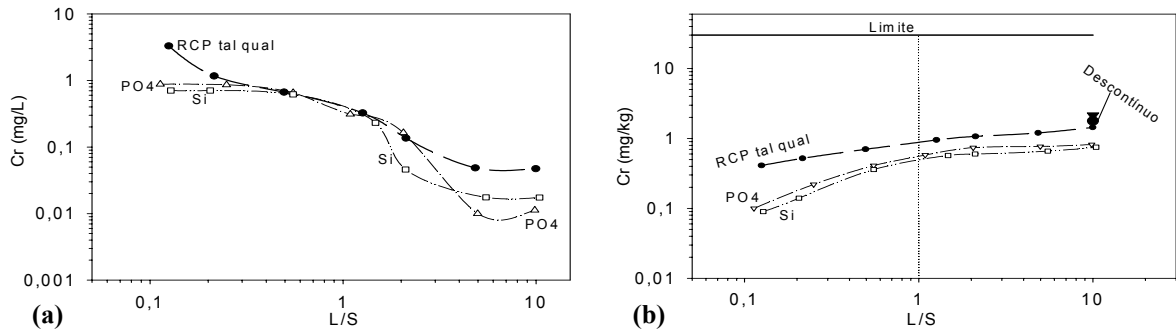


Figura 3.48- Quantidade de *Cr* libertada em testes em coluna para RCP não tratado (tal qual) e após tratamento com fosfatos e silicatos (a) – mg/L; (b)- mg/kg (valores cumulativos).

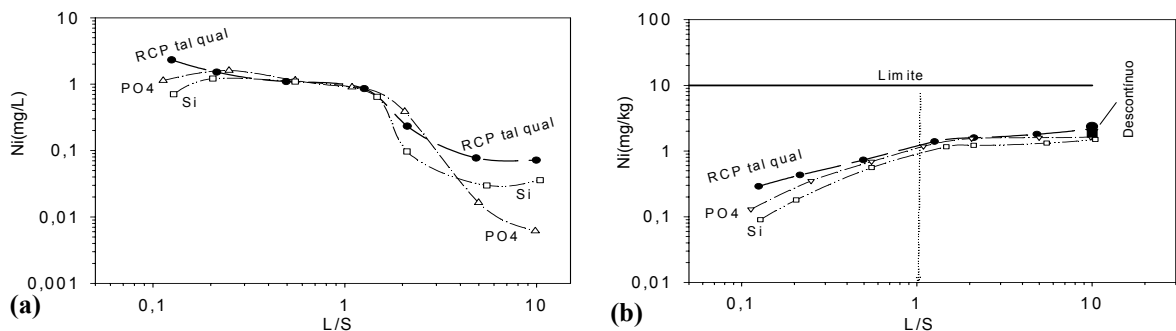


Figura 3.49- Quantidade de *Ni* libertada em testes em coluna para RCP não tratado (tal qual) e após tratamento com fosfatos e silicatos (a) – mg/L; (b)- mg/kg (valores cumulativos).

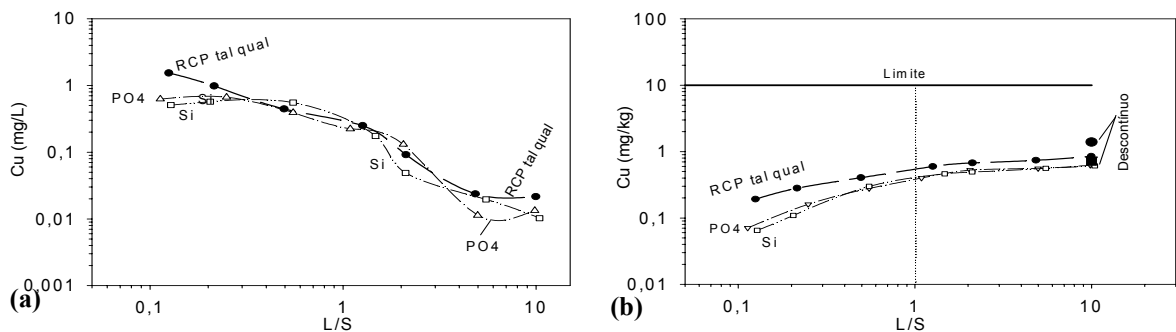


Figura 3.50- Quantidade de *Cu* libertada em testes em coluna para RCP não tratado (tal qual) e após tratamento com fosfatos e silicatos (a) – mg/L; (b)- mg/kg (valores cumulativos).

Os elementos associados aos sais solúveis (*K*, *Na*, *Ca* e *Cl*) são libertados em função de L/S de modo que os perfis são análogos aos observados para a condutividade, Figura 3.43(b). A dissolução do resíduo quer se encontre não tratado ou estabilizado com fosfatos ou silicatos, resulta da elevada quantidade de sais solúveis presentes não se observando, como era de esperar, significativa alteração após a utilização dos aditivos de tratamento. As concentrações (mg/L) em função de L/S, Figura 3.51(a)-(d), são elevadas para as primeiras 4 fracções (L/S≤1) e diminuem substancialmente nas 3 últimas fracções.

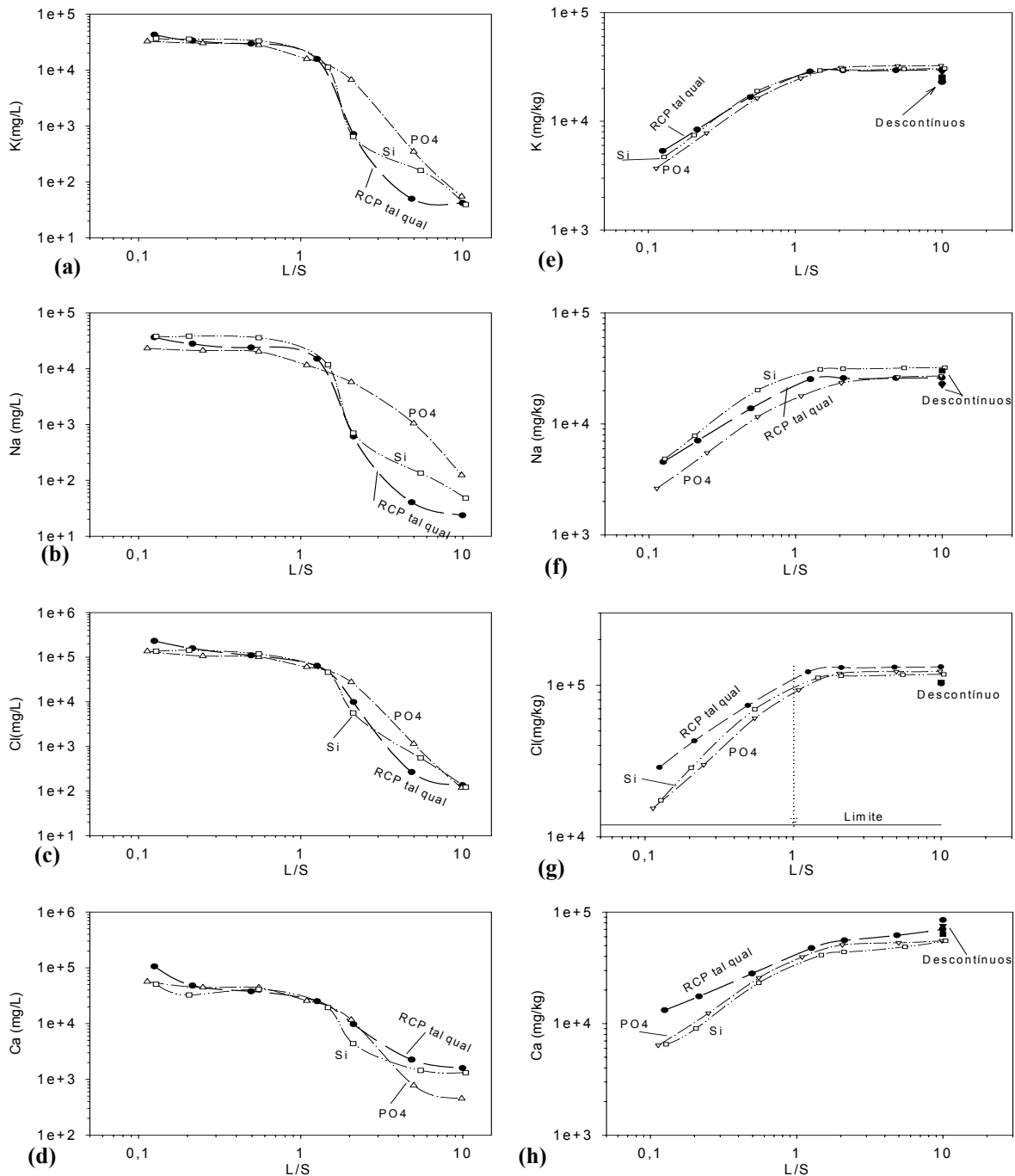


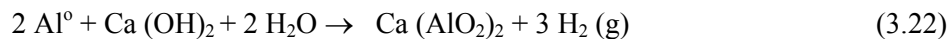
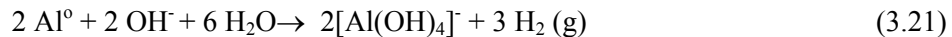
Figura 3.51- Quantidades libertada de *K*, *Na*, *Cl* e *Ca*, para os RCP tal qual e após tratamento com fosfatos e silicatos, para testes em coluna: (a), (b), (c), (d)- mg/L; (e), (f), (g), (h)- mg/kg.

Os perfis relativos às quantidades cumulativas destes elementos, Figuras 3.51(e)-(g), evidenciam que a percolação de um volume de água igual à massa de sólido na coluna (1 L/kg), permite remover a maior parte de *K*, *Na*, *Cl* e *Ca*. A Figura 3.51(g) demonstra o problema associado aos cloretos, cujo limite estabelecido é 12000 mg/kg (para L/S=1), o qual é largamente excedido em todas as situações. Este é um dos problemas mais significativos associados aos RCP, e os resultados indicam que os métodos de estabilização química testados não o permitem resolver. Para o *K*, *Na*, *Cl* e *Ca* os resultados obtidos através de testes descontínuos podem ser extrapolados para os testes em coluna. Recorde-se que os testes descontínuos têm a vantagem de serem rápidos (24 h) e de fácil execução quando comparados com os testes em coluna (21 dias e 7 fracções de eluato para analisar).

3.3- Inertização por solidificação com ligantes hidráulicos

O tratamento de solidificação/estabilização (S/S) é dos mais usados para tratar resíduos de controlo de poluição (RCP) atmosférica de processos de incineração, e tem como objectivo principal produzir um material com propriedades físicas (porosidade, tortuosidade), químicas (pH, especiação) e mecânicas (resistência à compressão e durabilidade) que diminuam a libertação dos contaminantes para o meio ambiente [Sabbas *et al.*, 2003]. Os estudos agora realizados têm por base o facto de ser consensual que os processos de lixiviação de curto e longo prazo são as vias mais importantes de impacte ambiental dos RCP de incineração [Hjelmar, 1996]. Deste modo, o principal objectivo é minimizar a lixiviação, tendo como elementos alvo os metais pesados (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Cu* e *Ni*) e os presentes em sais solúveis. Os compostos orgânicos não vão ser considerados nesta análise, não porque não sejam importantes, mas porque o respectivo estudo requer meios técnicos não disponíveis.

Nos tratamentos S/S agora considerados, o resíduo é misturado com uma determinada quantidade de cimento e água, de modo a obter uma pasta fluida que ao solidificar o estabiliza física e quimicamente. Contudo, o material monolítico obtido também está sujeito a processos de lixiviação, sendo o contacto com água, uma das principais causas de degradação química [Mainguy *et al.*, 2000]. A frequente renovação de água conduz a gradientes de concentrações, que promovem fenómenos difusionais dos iões inicialmente presentes na solução intersticial do sólido. A transferência de massa afecta os equilíbrios químicos, provocando a lixiviação da portlandite bem como a progressiva descalcificação dos silicatos de cálcio hidratados (CSH). Outro aspecto a ter em conta nos tratamentos de S/S à base de cimento está relacionado com a possível desagregação da matriz sólida devido à quantidade significativa de sais presentes no resíduo, sendo este processo potenciado por variações térmicas [Malone *et al.*, 1997]. A integridade física dos materiais S/S também é prejudicada pela potencial libertação de gases devido à reacção entre o alumínio metálico (presente do resíduo) e os iões hidróxido, através da reacção (3.21) [IAWG, 1997] ou durante os processos de hidratação do cimento de acordo com a reacção (3.22) [Pera *et al.*, 1997].



A formação de aluminatos em meio básico a partir de alumínio metálico é muito rápida, pelo que a libertação de H_2 acontece com frequência antes de ocorrer a presa da mistura.

Em relação ao cimento, principal ligante usado nos tratamentos S/S, toda a informação relevante para este trabalho foi indicada na secção 1.6. Neste estudo foi usado cimento tipo CEM I, II e IV e na Tabela 3.15 são indicadas as suas principais características típicas.

Tabela 3.15- Características gerais dos diversos tipos de cimento (I a V) [Ramachandran *et al.*, 2001]

Tipo	Designação geral (ASTM)	Composição típica (%)				Resistência à compressão em relação ao Tipo I (%)		
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	1 dia	2 dias	28 dias
I	Uso geral	50	24	11	8	100	100	100
II	Moderado calor de hidratação	42	33	5	13	75	85	90
III	Elevada resistência inicial	60	13	9	8	190	120	110
IV	Baixo calor de hidratação	26	50	5	12	55	55	55
V	Resistente aos sulfatos	40	40	4	9	65	75	85

C₃S- Silicato tricálcico; C₂S- Silicato bicálcico; C₃A- Aluminato tricálcico; C₄AF- Alumino-ferrato tetracálcico;

Foi também testado em tratamentos S/S o uso de cinzas volantes de carvão, as quais são um subproduto da queima de carvão nas centrais termoeléctricas, e no Apêndice G pode ser encontrada informação acerca deste tipo de resíduo sólido.

Nas secções seguintes apresentam-se os resultados experimentais que permitem avaliar o desempenho dos diversos tipos de tratamento do resíduo com a utilização de cimento (vários tipos e formulações) e da combinação de cimento com aditivos químicos (fosfatos e silicatos).

3.3.1- Tratamento de inertização industrial

O tratamento de inertização actualmente utilizado na unidade industrial de incineração da Valorsul é do tipo descontínuo e consiste em misturar em duas fases, os componentes indicados na Tabela 3.16. O misturador industrial tem a configuração esquematizada na Figura 3.52, e permite a admissão dos componentes na parte superior e a descarga por gravidade na parte inferior. As proporções indicadas na Tabela 3.16 foram as utilizadas aquando do processo de amostragem de A1, podendo contudo sofrer ligeiras alterações, consoante o controlo de qualidade diário ao nível do pH, condutividade e temperatura ambiente.

Tabela 3.16- Formulação industrial utilizada no tratamento S/S do resíduo de incineração de RSU.

	Resíduo (kg)	Cimento (CEM IV) (kg)	Água (kg)	Reagente Líquido (kg)
Quantidades Totais	1000	620	780	18
1ª fase	1000	0	620	0
2ª fase	0	620	160	18

Reagente Líquido – mistura de 100 kg de $Ca(NO_3)_2$ (Adubos de Portugal) e 25 kg de ácido cítrico (Roche) em 600 L de água.

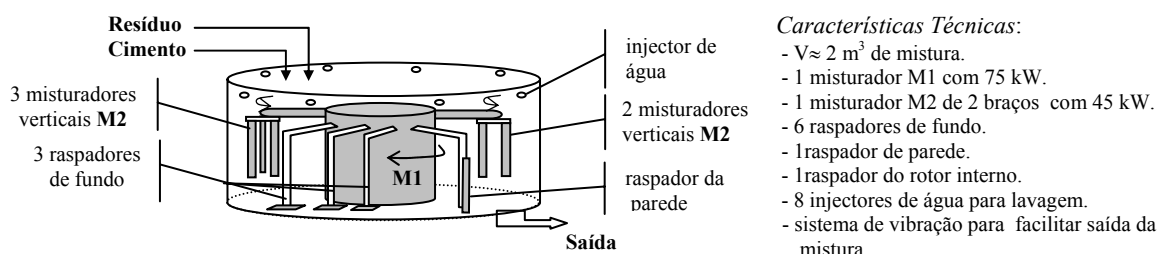


Figura 3.52- Esquema do misturador industrial utilizado no tratamento dos RCP com cimento.

No processo industrial são realizadas 7 misturas descontínuas em 31 min, ou seja, cada mistura tem uma duração de cerca de 4,5 min, sendo o tempo de mistura efectivo de 2 min em cada uma das fases. A massa total transportada por cada camião de caixa aberta é cerca de 23,2 t, das quais 9,6 t são resíduos, 5,95 t cimento, 7,5 t água e apenas 173 kg de reagente líquido (RL). Deste modo os consumos específicos teóricos no tratamento industrial são os indicados na Tabela 3.17.

Tabela 3.17- Consumos específicos industriais, em condições operatórias nominais.

	RCP	Cimento	H ₂ O	RL	Ca(NO ₃) ₂	Ac. cítrico	Total
Consumo específico (kg/t mistura final)	414	256	323	7,4	1	0,26	
Preço (euros/t)	---	70	---		240	1000	
Custo total (euros/t resíduo)	---	43,4	---		0,6	0,6	44,6

O objectivo do ácido cítrico é prolongar o tempo de presa, de modo a evitar que ocorra solidificação prematura da mistura durante a fase de transporte. Recorde-se que o tempo de presa está directamente relacionado com a possibilidade do $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A) reagir com a água. Em geral, no cimento comercial é usado gesso como retardador de presa, podendo também ser usados compostos adicionais como por exemplo o ácido cítrico [Ozkul, 2000]. No fabrico do betão armado corrente, o $Ca(NO_3)_2$ é utilizado como acelerador de presa (por efeito de aumento da força iónica) e inibidor de corrosão das armaduras, tendo a grande vantagem de ter um baixo custo [Gaidis, 2004; Justnes *et al.*, 1995]. No âmbito do tratamento S/S, o $Ca(NO_3)_2$ é usado como agente oxidante, no sentido de promover a oxidação dos metais (em particular o alumínio metálico) para que a libertação de gases (H_2) ocorra na fase de mistura e não após a deposição do resíduo em aterro (ver equação (2.1)).

Na indústria, a formulação de base indicada na Tabela 3.16 pode ser ligeiramente alterada, em função da temperatura ambiente e da condutividade medida numa suspensão com L/S=10. Assim, à

medida que a condutividade aumenta a quantidade de cimento é também aumentada, bem como a quantidade de ácido cítrico. Por outro lado, à medida que a temperatura ambiente aumenta, o tempo de presa tende a diminuir, pelo que a quantidade de ácido cítrico é aumentada nestas circunstâncias. Para o controlo de qualidade do tratamento industrial, são recolhidos periodicamente provetes em moldes plásticos, os quais são posteriormente analisados através de processos de lixiviação e resistência à compressão. Os moldes usados industrialmente e no laboratório foram adquiridos à Star-pack, S.A., com a referência BOPL040115P e dimensões interiores de $\phi=40$ mm e $h=115$ mm.

De seguida, é avaliada a eficácia do tratamento industrial através dos testes de lixiviação de acordo com as normas NF X 31-211, NEN 7345, NEN 7343 e NEN 7341.

3.3.1.1. Análise do tratamento S/S industrial através da norma NF X 31-211

Neste estudo, a avaliação do processo industrial consistiu essencialmente na lixiviação de alguns provetes fornecidos pela Valorsul (utilizando a norma NF X 31-211) e na determinação da fracção solúvel (com base na norma NF T 90-029), cujos detalhes se indicam no Apêndice A. A selecção destes testes deve-se a que no caderno de encargos da Valorsul, foi adoptada a legislação francesa, uma vez que Portugal não tem legislação adequada. Na norma NF X 31-211 é estabelecido que a dimensão dos provetes a testar deve ser 4 cm de diâmetro e 8 cm de altura (valor ajustado através de corte transversal).

A Tabela 3.18 resume algumas das características dos provetes industriais testados (com as dimensões requeridas: $h=8$ cm e $d=4$ cm), os quais permaneceram nos moldes à temperatura ambiente durante o tempo designado de “tempo de desmoldagem - t_d ”. A fracção solúvel, FS_1 , foi calculada com base nas massas dos provetes antes e após lixiviação (ambas em base seca), ou seja, $FS_1(\%)=(M_{i,s}-M_{f,s})/M_{i,s}\times 100$; os valores de FS_2 foram obtidos através da evaporação de uma determinada quantidade de eluato (de acordo com a norma NF T 90-029); os valores de FS_3 foram estimados com base na regressão linear indicada na Figura 3.56. Na Figura 3.53 estão em evidência as variações de massa antes (massa inicial - M_i ; massa inicial seca - $M_{i,s}$) e depois da lixiviação (massa final - M_f ; massa final seca - $M_{f,s}$), bem como as humidades iniciais (H_i) e após lixiviação (H_f).

Tabela 3.18- Provetes industriais testados laboratorialmente.

Referência	Data de recolha	t_d (dias)	$M_{inicial}$ (g)	H_i (%)	$M_{f,seca}$ (g)	FS_1 (%)	FS_2 (%)	FS_3 (%)
Prov.1	22-10-1999	55	169,5	24,3	nd	nd	nd	nd
Prov.2	25-10-1999	63	172,8	25,2	nd	nd	nd	nd
Prov.3	5-1-2000	77	164,9	23,3	107,2	15,3	nd	8,3
Prov.4	3-2-2000	67	171,2	23,3	110,8	15,7	nd	9,1
Prov.5	15-3-2000	54	168,5	29,3	108,1	9,2	nd	10,0
Prov.6	15-3-2000	54	165,8	30,2	104,9	9,4	nd	10,2
Prov.7	10-7-2001	48	160,0	28,1	110,0	4,4	5,94	5,6
Prov.8	27-7-2001	32	159,0	25,6	113,5	4,1	4,44	4,8

nd – não determinado.

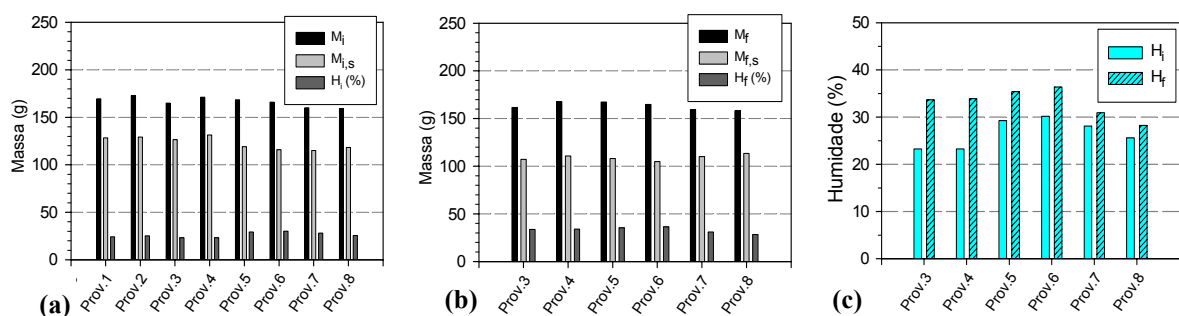


Figura 3.53- Massa e humidade dos provetes (a)- antes da lixiviação; (b)- depois da lixiviação. (c)- Comparação das humidades antes e depois da lixiviação dos provetes industriais.

Comparando os resultados das Figuras 3.53(a)-(b), em relação à massa antes (M_i) e depois da lixiviação dos provetes (M_f), não se registam variações significativas (sempre cerca de 160 g). Contudo, a Figura 3.53(c) evidencia que a humidade após lixiviação, H_f , é sempre superior à inicial, H_i , traduzindo a competição entre a perda de sais solúveis dos provetes e o ganho de água por absorção. Recorde-se que as lixiviações dos provetes de acordo com a norma X 31-211, consistem em três ensaios consecutivos de 16 h cada, sempre com uma razão L/S=10. Entre cada ensaio de lixiviação medeia um período de 8 h, durante o qual o contacto com o ar é minimizado.

Na Figura 3.54(a)-(b) são indicados os valores do pH e condutividade medidos nos eluatos no final de cada extracção (antes de qualquer operação laboratorial), podendo observar-se que o pH diminui ligeiramente durante as extracções sucessivas, o que nesta gama de pH é vantajoso em relação à libertação de metais. A condutividade é relativamente baixa e também diminui com o número de extracções, Figura 3.54(b). A dispersão de valores observada pode dever-se às diferenças na composição do resíduo à data de recolha dos provetes, às eventuais diferenças na formulação usada no tratamento industrial, ao tempo de desmoldagem (tempo que medeia a colocação da mistura no molde plástico e a desmoldagem), e à manipulação dos eluatos de modo a usar a espectrofotometria de absorção atómica com chama. Tal como foi anteriormente referido, as reacções de hidratação do cimento não cessam ao fim de 28 dias, e como tal diversas propriedades evoluem ao longo de um horizonte temporal que pode atingir alguns anos.

No Capítulo 2 concluiu-se que a fracção solúvel (FS) é um parâmetro crítico para o resíduo não tratado, e nas secções anteriores deste Capítulo foi também verificado que os métodos de estabilização com os aditivos químicos testados, também não permitiam resolver este problema. Após tratamento dos RCP através de métodos S/S, é novamente necessária a avaliação deste parâmetro, que pode ser efectuada através da comparação das massas inicial e final em base seca (FS_1 (%), Tabela 3.18). Contudo, o método mais rigoroso de determinar FS é através da norma NF T 90-029, a qual envolve a evaporação de uma quantidade de eluato de modo a determinar o resíduo seco final (FS_2 (%), Tabela 3.18). Este procedimento foi efectuado apenas para os Prov.7 e Prov.8, sendo os resultados indicados na Figura 3.55, onde se representa a fracção solúvel (FS) em função da condutividade dos eluatos. Por regressão linear, foi possível encontrar a relação incluída na Figura 3.55, caracterizada por um coeficiente de correlação de 0,978. A equação da recta foi usada para calcular os valores indicados Tabela 3.18 com a designação de FS_3 (%). Mesmo tratando-se de valores extrapolados para os Prov.3 a Prov.6, consideramos que estas estimativas são mais realistas para este parâmetro do que as determinadas com base nas massas iniciais e finais (secas). De acordo com a legislação francesa, um dos requisitos para se considerar um resíduo adequadamente estabilizado, é que a fracção solúvel não exceda os 10% [Arrêté de 18 Dezembro 1992]. Considerando os valores FS_3 indicados na Tabela 3.18, verifica-se que à escala industrial, este parâmetro pode estar em alguns casos próximo do limite legal.

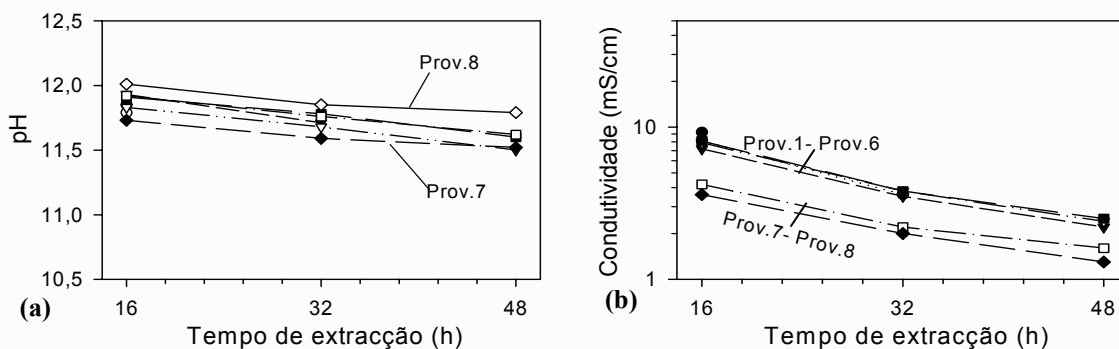


Figura 3.54- (a)- pH; (b)- condutividade dos eluatos dos provetes industriais, ao longo das 3 extracções.

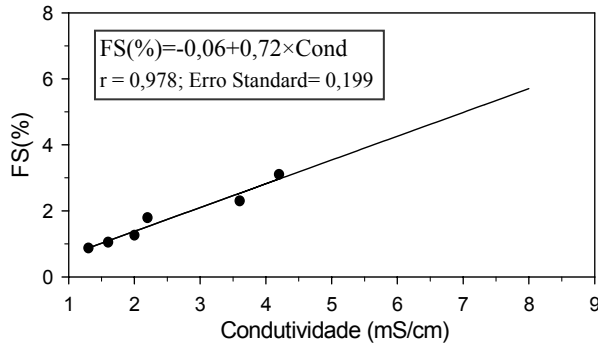


Figura 3.55- FS em função da condutividade medida nos eluatos, para os provetes industriais.

Em relação aos metais pesados, apesar das dificuldades de análise quantitativa, foi possível apurar os valores indicados na Figura 3.56(a)-(d) em relação ao *Pb*, *Zn*, *Cr* e *Ni*, utilizando métodos analíticos de absorção atômica com chama (FAAS), efectuando pré-concentração dos eluatos. Os resultados evidenciam que nenhum dos referidos elementos excede os limites legais (indicados pelas linhas horizontais na Figura 3.56), sendo as quantidades medidas uma ou duas ordens de magnitude inferiores aos limites. O elemento que mais se aproxima do limite é o *Pb*, sendo no entanto a quantidade máxima cumulativa de 8,6 mg/kg, quando o limite legal é 50 mg/kg. O *Cd* libertado durante as lixiviações (mesmo nas soluções concentradas), encontra-se abaixo do limite de detecção da FAAS não constituindo problema ambiental (o limite é neste caso 25 mg/kg). Em relação ao *Cu*, que não é um elemento regulamentado pela legislação francesa, verificou-se que os teores libertados são muito baixos (valor máximo cumulativo de 0,9 mg/kg).

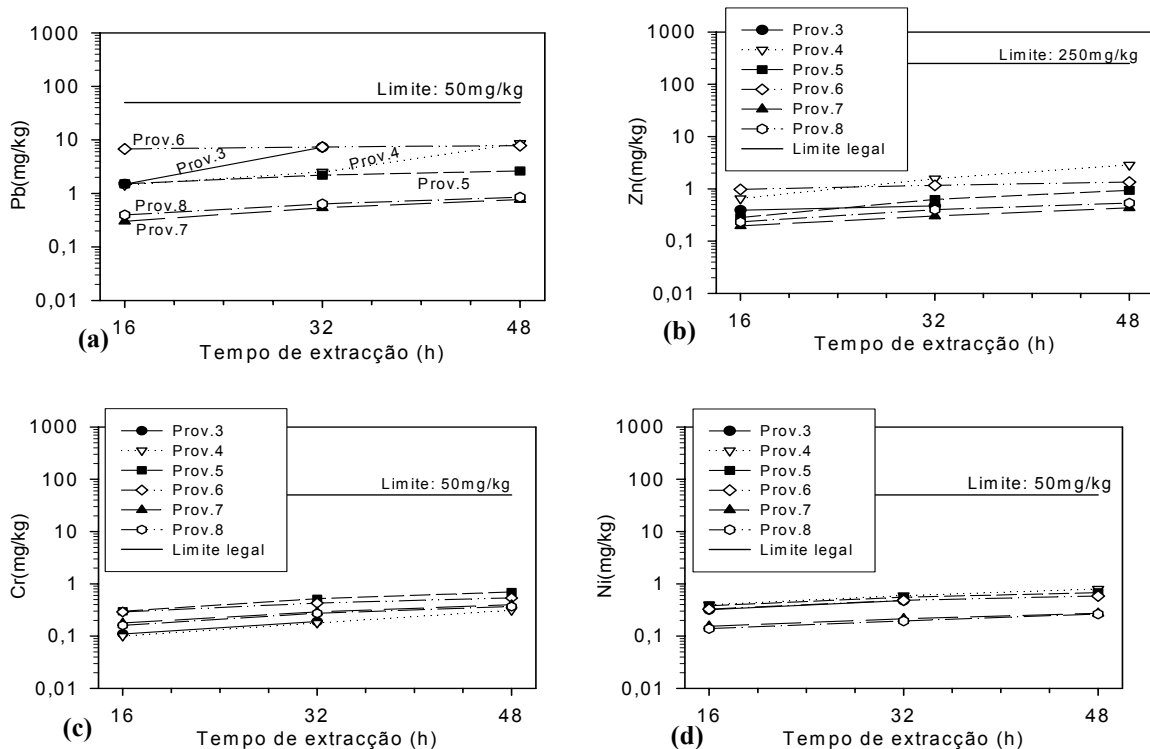


Figura 3.56- Quantidades cumulativas lixiviadas dos provetes industriais (norma X 31-211): (a)- *Pb*; (b)- *Zn*; (c)- *Cr* e (d)- *Ni*.

Os sais solúveis são os principais responsáveis pela baixa eficácia deste tipo de tratamento, pelo que é importante analisar a sua libertação ao longo das três extrações, e a Figura 3.57 mostra que a maior parte é libertada na 1ª extração.

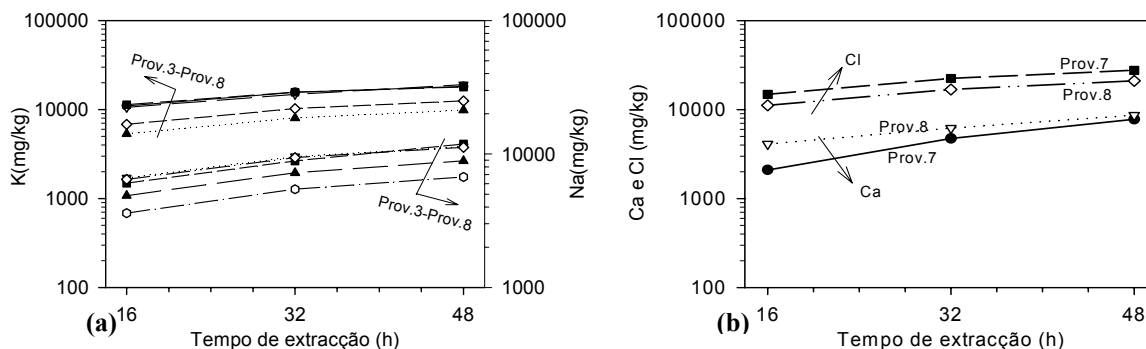


Figura 3.57- Quantidades cumulativas lixiviadas dos provetes industriais (norma X 31-211): (a)- *K* e *Na*; (b)- *Ca* e *Cl*.

Para avaliar a capacidade de retenção (%) dos diversos elementos no tratamento realizado industrialmente, é resumida a informação da Tabela 3.19, tendo por base a formulação indicada na Tabela 3.16, e admitindo que a quantidade presente dos diversos elementos provem apenas do resíduo. Os valores de retenção (%) resultam do cálculo da percentagem entre os valores da coluna 2 e 3.

Tabela 3.19- Retenção média nos provetes industriais, avaliada através da lixiviação X 31-211.

	Teores elementares totais no resíduo (mg/kg)	Massa elemento/ massa do provete seco. (mg/kg)	Valor máximo lixiviado (mg/kg)	% retenção
Pb	$2,1 \times 10^3$	1296 (=2100/1,62)	10	99,2
Zn	$5,4 \times 10^3$	3333	2,9	99,9
Cr	225	139	0,7	99,5
Ni	103	63,6	0,8	98,7
Na	$29,5 \times 10^3$	18210	11885	34,7
K	$27,2 \times 10^3$	16790	19000	---
Cl ⁻	119×10^3	73457	27621	62,4

Nota: 1 kg de RCP dá origem a 2,418 kg de provetes, ou 1,62 kg provetes em base seca.

Estes resultados permitem concluir que o tratamento industrial tem elevada eficiência na retenção dos elementos ambientalmente problemáticos (*Pb*, *Zn*, *Cr* e *Ni*), sendo em geral superior a 99%. Em relação aos elementos associados aos sais solúveis a eficiência diminui significativamente, e o requisito de que a solubilização não exceda os 10% pode ser difícil de garantir. O facto da libertação por lixiviação do *K* ser superior ao teor elementar total inicial deve-se a que, contrariamente ao que se admitiu, também o cimento contribui com componentes solúveis para o processo de lixiviação. De notar que em relação aos cloretos é válido o pressuposto de que o cimento contribui com ≈0%, já que os critérios de qualidade estabelecem um teor máximo de 0,1%.

3.3.1.2- Análise do tratamento S/S industrial através da norma NEN 7345

A eficiência do tratamento industrial foi também avaliada com base em provetes obtidos no laboratório de acordo com o procedimento descrito no Apêndice A, e seguindo a formulação indicada na Tabela 3.16 (para a amostra A2). A norma NEN 7345 foi seleccionada por envolver um procedimento que permite uma análise mais aprofundada do que a norma NF X 31-211, preconizando a realização de 8 extracções sucessivas mas desigualmente espaçadas durante 64 dias. Dos provetes produzidos no laboratório, 6 foram testados após 28 dias no molde (referência P1-P6) e 2 após 140 dias no molde (referência P7-P8), e os parâmetros relevantes ao nível dos ensaios experimentais são indicados na Tabela 3.20. A comparação dos resultados obtidos para os dois conjuntos de provetes vai permitir obter conclusões acerca do efeito do tempo de desmoldagem nas quantidades libertadas.

Tabela 3.20 – Parâmetros relativos aos ensaios efectuados de acordo com a norma NEN 7345.

Parâmetro	Condições seleccionadas
Provetes	Cilindros com diâmetro de 4 cm e altura de 4 cm ($V=50,265 \text{ cm}^3$; $A=75,398 \text{ cm}^2$)
Solução lixiviante	Água desionizada com $\text{pH}=4$ (ajuste com HNO_3)
Renovação do líquido lixiviante	0,25 – 1 – 2,25 – 4 – 9 – 16 – 36 – 64 dias
Razão Líquido/Volume do sólido	5 ml/cm^3
Tempo de desmoldagem dos provetes	28 dias (para P1-P6) e 140 dias (para P7-P8)
Condições de cura dos provetes	Em molde plástico estanque ao exterior e à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos através destes ensaios permitirão também identificar as características da libertação dos diferentes elementos químicos e calcular parâmetros como coeficientes de difusão (análise efectuada no Capítulo 4). A Figura 3.58 mostra os registos efectuados nos 8 eluatos para cada um dos provetes em relação ao pH e à condutividade.

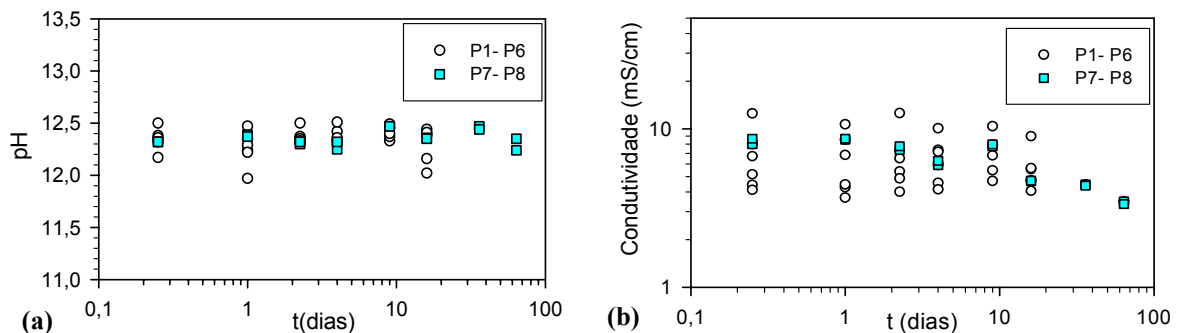


Figura 3.58- (a)- pH; (b)- condutividade de eluatos (NEN 7345), para os provetes P1-P8.

Da Figura 3.58(a) pode concluir-se que não ocorre qualquer tendência de decréscimo do pH à medida que as extracções se sucedem, ou seja, durante os 64 dias as soluções permanecem a um pH médio de 12,3. Este facto dever-se-á ao controlo do equilíbrio químico através da portlandite (presente em grandes quantidades nos materiais de cimento). Uma análise ANOVA mostra que não há diferenças estatísticas significativas entre o pH médio dos provetes P1-P6 e P7-P8, ou seja, o tempo de desmoldagem não parece ser relevante para o pH. O comportamento da condutividade, Figura 3.58(b), traduz não só a lixiviação dos iões solúveis a partir dos provetes, mas também o facto de se ter ajustado antes da extracção, o pH do líquido lixiviante com HNO_3 . Assim, contrariamente ao observado na Figura 3.54(b), em relação à lixiviação apenas com água (X 31-211), na qual era evidente o decréscimo da quantidade de sais dissolvidos, os resultados da Figura 3.58(b) não traduzem um decréscimo tão acentuado, pelo menos até aos 9 dias (5 primeiras extracções).

A medição das fracções solúveis através da norma NF T 90 029 permitiu acompanhar a libertação de sais solúveis ao longo do tempo de lixiviação (64 dias). A representação da fracção solúvel em função da condutividade, registada em relação aos provetes P7 e P8, possibilitou a realização de 2 regressões lineares, cujas equações se indicam na Figura 3.59(a) e o comportamento de FS tem a evolução temporal indicada na Figura 3.59(b). A solubilização total média foi 10,8% da massa inicial (base seca), não ultrapassando os 2% em nenhuma das extracções. Se a fracção solúvel for calculada comparando as massas iniciais dos provetes com as finais (após 64 dias), o valor médio obtido é 9,3%, ou seja, ligeiramente inferior ao medido nos eluatos. Esta diferença resulta das reacções de hidratação prosseguirem no tempo, havendo água livre que passa a água estrutural da matriz à base de cimento.

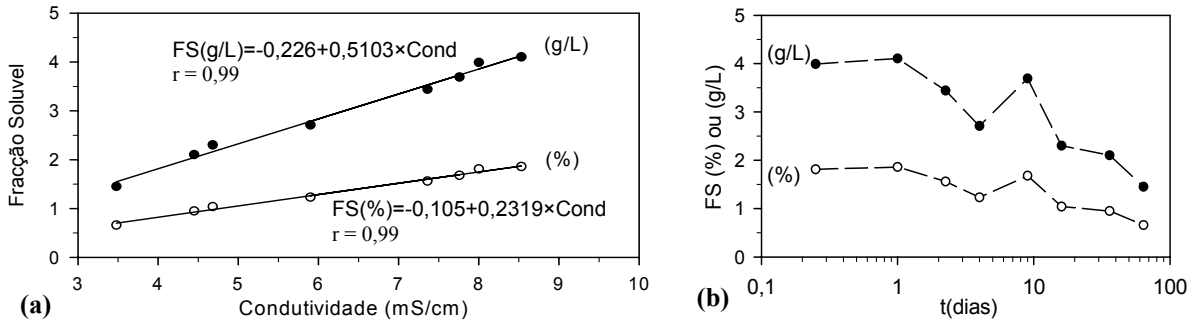


Figura 3.59- Fracção solúvel (g/L) ou (%) em função da (a)- condutividade; (b)- tempo de lixiviação (NEN 7345).

Quanto aos poluentes tóxicos, os elementos considerados foram o *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni* e *Cu*, e em relação aos sais solúveis foram analisados os teores de *Na*, *K*, *Ca* e *Cl*, sendo as quantificações dos metais realizadas utilizando absorção atômica e o *Cl* por titulação com nitrato de prata.

Nas Figuras 3.60 e 3.61 são indicados os resultados não cumulativos (mg/L) e cumulativos (mg/m²) obtidos na lixiviação de 8 provetes relativamente ao *Pb*, *Cr*, *Ni*, *Cu*, *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*, representando-se nas abcissas o tempo correspondente às 8 fracções do teste NEN 7345. Na Figura 3.60 (a)-(d) as curvas identificadas com E_{min} traduzem o comportamento que se observaria no caso de se libertar nas 8 fracções uma quantidade igual ao limite de quantificação da absorção atômica. Os valores cumulativos são indicados em mg/m², uma vez que na norma NEN 7345 são sugeridas estas unidades para análise dos resultados. Os teores em mg/m² são obtidos a partir de mg/L multiplicando pela razão de líquido/área da superfície externa dos provetes ($0,250L/75,398 \times 10^{-4} m^2$).

A Tabela 3.21 resume os resultados cumulativos obtidos ao longo de 8 extracções para os 8 provetes, em relação aos 10 elementos, sendo também indicadas as quantidades potencialmente lixiviáveis (TA), bem como E_{min} (representados na Figura 3.60). Com o objectivo de determinar se o tempo de desmoldagem é ou não relevante para as quantidades lixiviadas, ou seja, se os resultados dos provetes P1-P6 podem ser considerados ou não iguais a P7-P8, foi realizada uma análise ANOVA, cujos resultados se resumem na Tabela 3.22.

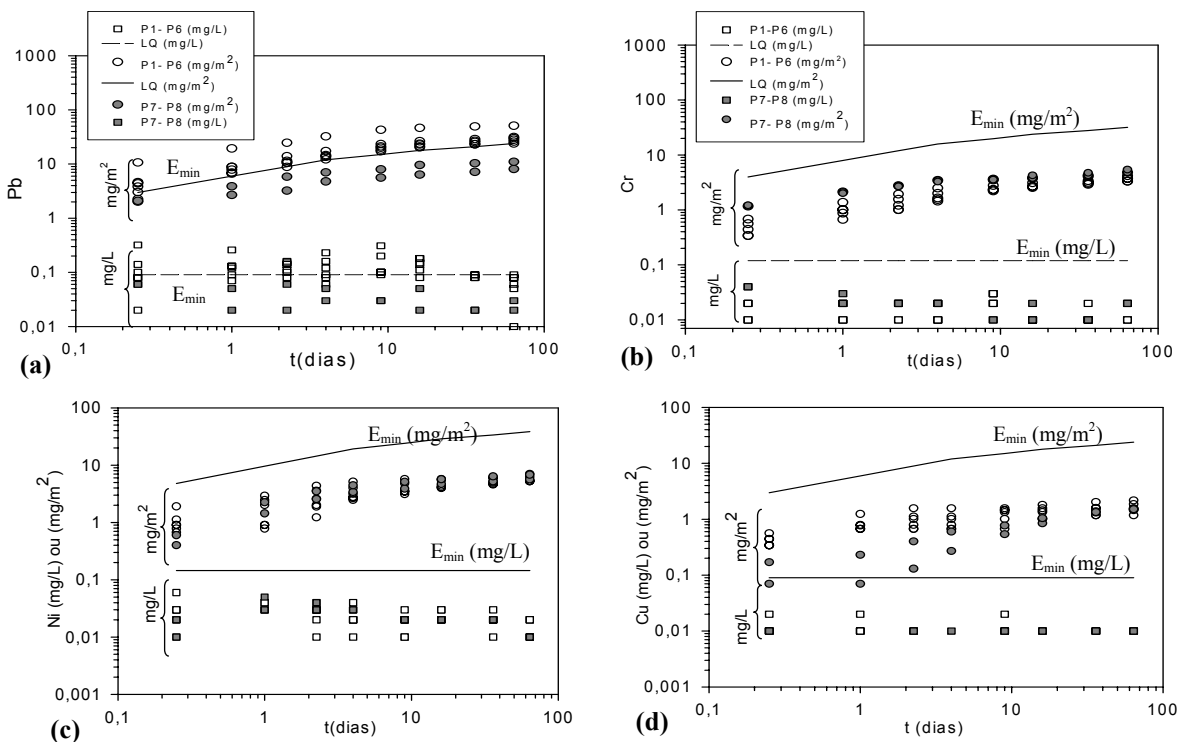


Figura 3.60- Concentrações (mg/L) e quantidades cumulativas (mg/m²) para 8 provetes (a)-*Pb*; (b)-*Cr*; (c)-*Ni*; (d)-*Cu*.

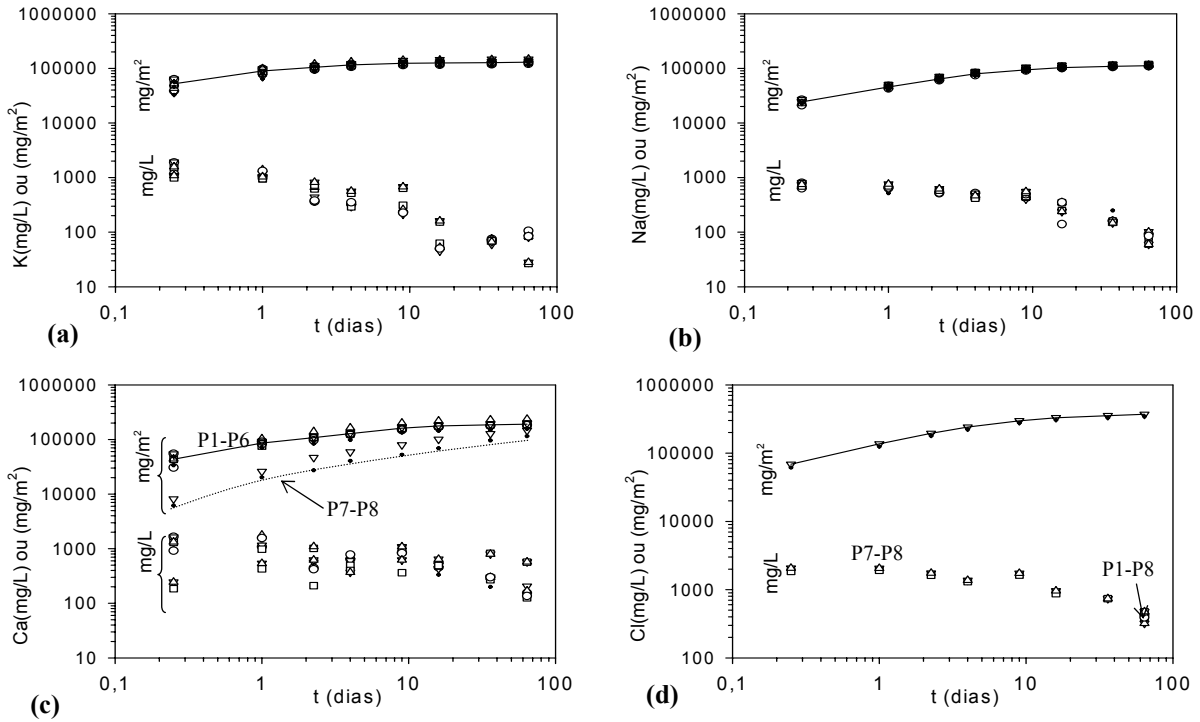


Figura 3.61- Quantidades não cumulativas (mg/L) e cumulativas (mg/m²) para 8 provetes: (a)- K; (b)- Na; (c)- Ca; (d)- Cl.

Tabela 3.21- Valores cumulativos lixiviados (norma NEN 7345), para os provetes P1-P8.

	Pb(mg/m ²)	Cd(mg/m ²)	Zn(mg/m ²)	Cr(mg/m ²)	Ni(mg/m ²)	Cu(mg/m ²)	K (g/m ²)	Na(g/m ²)	Ca(g/m ²)	Cl ⁻ (g/m ²)
TA	67,0 mg/kg	--	748 mg/kg	18 mg/kg	15 mg/kg	85 mg/kg	12,5g/kg	16,5g/kg	54,8g/kg	68,2g/kg
P1	50,8 ^(*)	<LD	<LD	4,2	5,3	2,2	130,1	109,0	184,7	nq
P2	30,04	<LD	<LD	3,3	5,3	1,5	113,1	106,2	155,9	nq
P3	23,76	<LD	<LD	3,7	5,2	1,8	134,8	112,6	198,1	nq
P4	27,94	<LD	<LD	3,7	6,2	1,5	129,2	118,2	189,4	nq
P5	31,37	<LD	<LD	4,1	7,0	1,6	147,7	114,3	234,9	nq
P6	25,74	<LD	<LD	3,3	5,3	1,2	120,7	110,9	182,0	nq
P7	8,07	<LD	<LD	4,8	5,6	1,5	135,0	112,8	115,2	345,8
P8	10,94	<LD	<LD	5,4	6,8	1,5	147,3	119,4	146,3	370,0
E_{min}	23,87	5,84	4,77	31,0	38,5	23,9				
LD(mg/L)	0,03	0,0073	0,0062	0,0391	0,00484	0,03	0,002	0,002	0,002	nq
LQ(mg/L)	0,09	0,022	0,0180	0,117	0,145	0,09	0,027	0,03	0,109	nq

LD= Limite de detecção; LQ= Limite de quantificação; nq = não quantificado. ^(*)- este valor deve ser considerado um outlier.

Tabela 3.22- Comparação dos resultados dos provetes P1-P6 com P7-P8, resumo dos resultados ANOVA.

	F ₀	F _{crit}	p	Conclusão acerca do efeito do tempo de desmoldagem	Média das emissões	
					P1-P6	P7-P8
Pb	56,12	6,61	0,00067	significativo	27,8 mg/m ²	9,5 mg/m ²
Cr	18,96	5,99	0,0048	significativo	3,7 mg/m ²	5,1 mg/m ²
Ni	0,62	5,99	0,46	não significativo	5,8 mg/m ²	
Cu	0,28	5,99	0,62	não significativo	1,6 mg/m ²	
K	1,64	5,99	0,25	não significativo	132,2 g/m ²	
Na	1,47	5,99	0,27	não significativo	112,9 g/m ²	
Ca	8,53	5,99	0,027	significativo	190,8 g/m ²	130,7 g/m ²

Com base na informação das Figura 3.60 e 3.61 e nas Tabelas 3.21 e 3.22 conclui-se que:

- as concentrações nos eluatos de *Cd* e *Zn* são inferiores aos limites de detecção (LD), e os teores de *Pb*, *Cr*, *Ni* e *Cu* em algumas soluções também não atingem os limites de quantificação (LQ). Pelo contrário, o *Na*, *K*, *Ca* e *Cl* estão presentes em concentrações elevadas, sendo necessário na maioria dos casos proceder a diluições consideráveis durante o processo de análise;
- após 64 dias de lixiviação são libertados menos de 5,84 mg/m² de *Cd* e 4,77 mg/m² de *Zn*;
- os valores obtidos para o *Cr*, *Ni* e *Cu*, sendo menores do que E_{min} , apenas permitem concluir que as quantidades libertadas são menores do que 31,0, 38,5 e 23,9 mg/m², respectivamente;
- a quantidade de *Pb* libertado ao longo do tempo é em alguns casos próxima de E_{min} (para P7-P8 são menores), o que significa que a técnica FAAS está no limite da sua utilização. A análise estatística ANOVA permite concluir que as emissões ao fim de 64 dias não são estatisticamente iguais para os dois conjuntos de provetes ($p=0,00067 < 0,05$), ou seja, os provetes P7-P8 libertam uma quantidade menor que os P2- P6 (P1 foi excluído por ser considerado um *outlier*). Neste caso, um tempo de desmoldagem 4 vezes superior permite que o *Pb* seja mais estabilizado na matriz sólida;
- o *K* e *Na* lixiviam em grandes quantidades, concluindo-se da análise de variância (ANOVA) que o tempo de desmoldagem não tem influência nas quantidades libertadas. Em relação ao cloro não há termo de comparação entre os provetes P1-P6 e P7-P8 (excepto para a fracção 8), já que inicialmente não se quantificou este anião, mas prevê-se que as conclusões sejam análogas ao *K* e *Na*, ou seja, que o tempo de desmoldagem não tem influência;
- os perfis de libertação do *Ca*, Figura 3.61(c), evidenciam menor lixiviação com o aumento do tempo de desmoldagem, o que significa que os principais produtos de hidratação (silicatos de cálcio hidratados e $Ca(OH)_2$) vão adquirindo estabilidade adicional (por reticulação de hidratação) ao longo do tempo. Contudo, os teores cumulativos no final dos 64 dias aproximam-se em todos os casos, o que pode indicar que a matriz sólida à base de cimento se vai degradando à medida que a lixiviação prossegue.

3.3.1.3- Análise da eficácia do tratamento S/S industrial utilizando a metodologia da norma NEN 7343 (coluna)

O objectivo principal deste estudo é avaliar a libertação dos diversos elementos ao longo do tempo, num cenário em que a matriz sólida à base de cimento se desintegre e o material for caracterizado por partículas < 4 mm. Para implementar laboratorialmente estes ensaios em coluna, o resíduo foi tratado com cimento (CEM IV), de acordo com a formulação indicada na Tabela 3.16, e após uma semana de cura, o material foi moído e colocado nas colunas, Figura 2.65, de modo a possibilitar a passagem de um caudal reduzido por entre as partículas, de baixo para cima (norma NEN 7343, Apêndice A).

Na Figura 3.62(a)-(b) mostra-se o pH e a condutividade registados à saída das 3 colunas, para o resíduo tratado (S/S) e não tratado (Capítulo 2). Em relação à evolução do pH, a solução encontra-se saturada com hidróxido de cálcio e contém metais alcalinos, uma vez que o pH medido em todas as soluções é $\geq 12,5$.

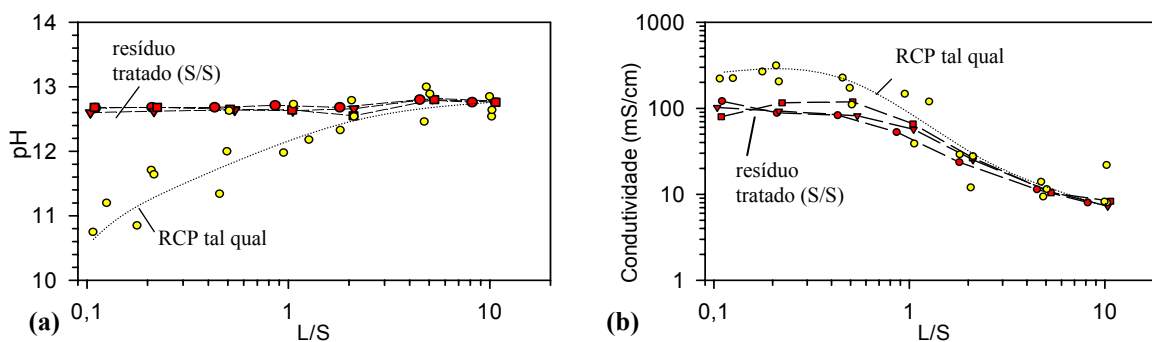


Figura 3.62- (a)- pH; (b)- condutividade nos eluatos das colunas (7 fracções), para RCP tal qual e tratado (S/S).

Dependendo das espécies, o elevado valor de pH pode ser benéfico para a insolubilização de alguns elementos (*Cd*) ou prejudicial (*Pb*, *Zn*). Na Figura 3.62(a) verifica-se que para $L/S \leq 1$, o comportamento do resíduo tratado com cimento dá origem a valores de pH substancialmente superiores aos registados para o resíduo não tratado, devido à dissolução dos sais básicos do cimento.

Em relação às quantidades cumulativas (mg/kg) que se libertam nas 7 fracções sucessivas (21 dias), indica-se na Tabela 3.23 um resumo dos valores obtidos, sendo também indicada a quantidade potencialmente lixiviável (TA) obtida através da norma NEN 7341 para o resíduo tratado, bem como a quantidade que se libertaria se em cada fracção fosse medido um valor igual ao limite de quantificação (E_{min}). Para avaliar a estabilidade do resíduo são indicados também os limites legais a partir dos quais o resíduo tem de ser acondicionado em aterros para resíduos perigosos (C2), os quais devem ser comparados com as emissões observadas para $L/S=1$.

Tabela 3.23- Quantidades cumulativas (mg/kg) libertadas nas lixiviações em coluna (NEN 7343).

	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	K	Na	Ca	Cl
TA	67	748	18	15	85	12500	16500	54750	68173
Coluna 1	4,7	0,16	0,71	0,30	0,21	12424	9531	18793	64368
Coluna 2	5,3	0,04	0,57	0,28	0,21	10315	8823	14830	66091
Coluna 3	4,9	0,04	0,73	0,83	0,29	11422	9455	15680	61962
média	5,0	0,08	0,67	0,47	0,24	11387	9270	16434	64140
E_{min}	0,9	0,18	1,17	1,45	0,9	---	---	---	---
Limites legais (C2)	25	40	30	10	10	---	---	---	12000

As Figura 3.63 a 3.65 mostram a evolução das quantidades cumulativas para o resíduo tratado com cimento (referência A) e para os RCP tal qual (referência B), a quantidade cumulativa que se observaria se em cada fracção se libertasse uma quantidade igual ao limite de quantificação da FAAS (E_{min}), a concentração (mg/L) medida nos eluatos para o material tratado, e a quantidade potencialmente lixiviável também para RCP tratados (TA).

A Figura 3.63 ilustra as velocidades de libertação do *Pb* em 3 ensaios em coluna (col.1, col.2 e col.3), podendo constatar-se que a quantidade cumulativa libertada após tratamento com cimento é substancialmente inferior (≈ 5 mg/kg) do que para o resíduo tal qual (44-51 mg/kg). A baixa libertação de *Pb* a partir do material tratado com cimento não traduz apenas o resultado da diluição subjacente ao processo de tratamento [$0,62=1000 \text{ kg RCP}/(1000+620)$]. A quantidade final libertada tendo em conta apenas a diluição de 0,62, seria 27-32 mg/kg⁽¹²⁾, quando na realidade se observa uma libertação de apenas 5 mg/kg. Na Figura 3.64 comparam-se os perfis de libertação do *Pb* para resíduo estabilizado com fosfatos (referenciado por PO₄) com os dois casos anteriormente analisados (RCP tal qual e tratados com CEM IV). Apesar da curva relativa ao resíduo estabilizado com fosfatos ocupar uma posição intermédia em relação aos RCP tal qual e tratados com CEM IV, se se atender aos valores finais libertados é possível concluir que num cenário em que o material se encontre na forma granular, o tratamento mais vantajoso em relação ao *Pb* é a estabilização. Note-se que os RCP tal qual libertam 44-51 mg/kg, tratado com CEM IV e entrando com o factor de diluição a quantidade libertada será da ordem de 27-32 mg/kg, enquanto que o tratamento com fosfatos conduz a uma libertação cumulativa de 16,8 mg/kg.

Comparando as quantidades libertadas, no caso do material S/S, para $L/S=1$ com os limites legais indicados na Tabela 3.23 é possível verificar que o resíduo cumpre o limite de 25 mg/kg e como tal deve ser considerado não perigoso em relação ao *Pb*. As concentrações de *Pb* medidas nos eluatos (mg/L) excedem no entanto em alguns casos, o limite relativo a águas residuais (1 mg/L).

⁽¹²⁾ Na amostra A2, as quantidades totais libertadas nos 2 testes em coluna são 44,1 e 51,0 mg/kg.

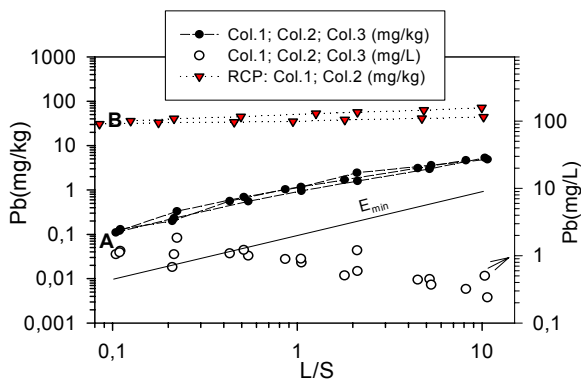


Figura 3.63- Quantidade de *Pb* libertada em coluna para RCP tratados com cimento (A) e RCP não tratado (B).

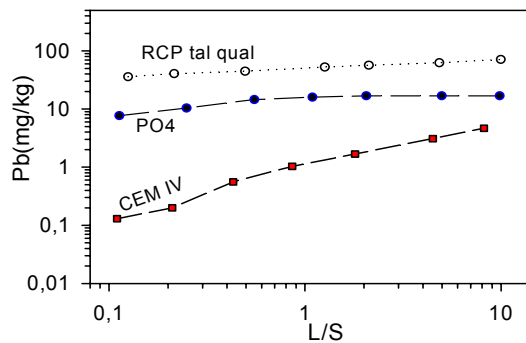
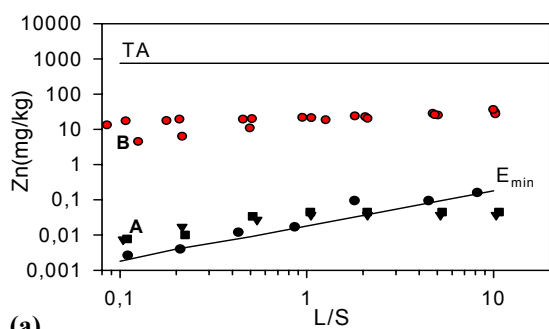
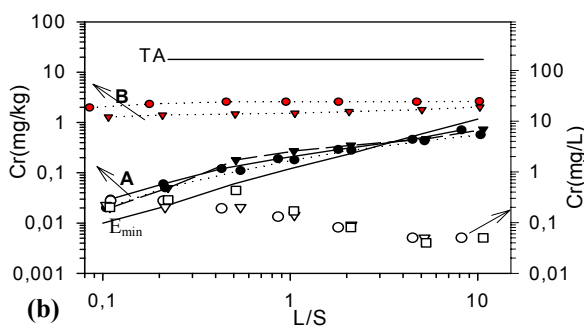


Figura 3.64- Comparação da libertação para RCP tal qual, estabilizado com fosfatos e com CEM IV.

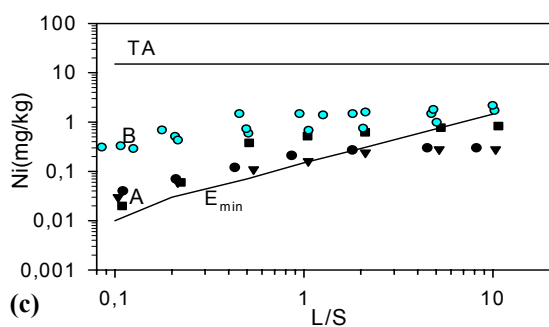
A Figura 3.65 (a)-(d) mostra as quantidades libertadas de *Zn*, *Cr*, *Ni* e *Cu*, em 3 ensaios em coluna (A), sendo evidente que as concentrações envolvidas estão muito próximas do limite de quantificação do método FAAS (curva E_{min}). Atendendo aos limites legais estabelecidos para estes elementos (Tabela 3.23), o resíduo tratado com cimento (A), mesmo encontrando-se desagregado não constitui problema ambiental no que toca a estes elementos.



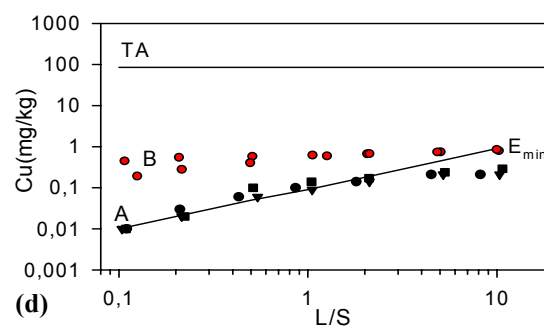
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.65- Quantidades libertadas em colunas (a)-*Zn*; (b)- *Cr*; (c)- *Ni* e (d)- *Cu* para RCP tratado com cimento (A) e RCP tal qual (B). TA- quantidades potencialmente lixiviáveis.

Na Figura 3.66 (a)-(d) estão representados os perfis de libertação para o *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*, verificando-se em todos os casos que a quantidade libertada do resíduo tratado (A) é sempre inferior à dos RCP tal qual (B). Esta diferença é mais acentuada nas primeiras fracções de eluato, o que é concordante com a evolução da condutividade indicada na Figura 3.62(b). Deve destacar-se a diferença registada nas quantidades de cálcio libertadas, Figura 3.66(c), que apesar da matriz à base de cimento (A) ser muito mais rica naquele elemento do que o resíduo (B), liberta quantidades significativamente menores. Este comportamento resulta de na matriz de cimento, mesmo após desintegração física, uma parte substancial de cálcio estar associada aos produtos estáveis de hidratação do cimento (silicatos de cálcio hidratados e $Ca(OH)_2$), pouco solúveis em água.

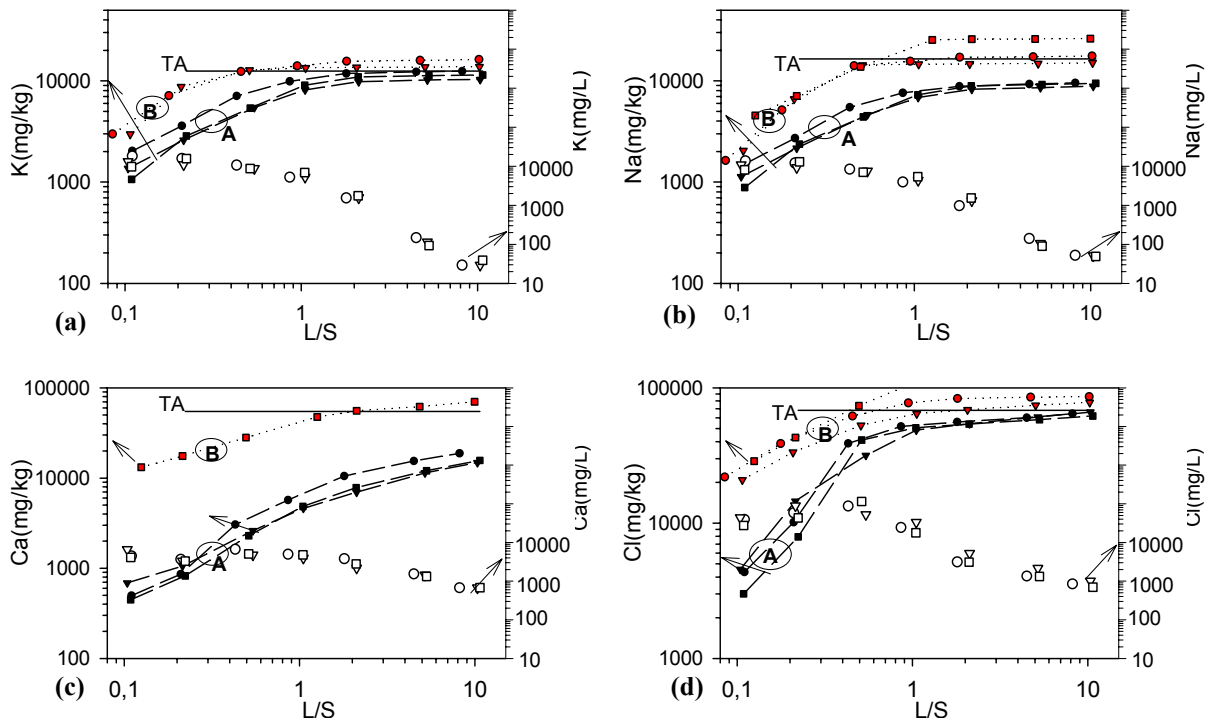


Figura 3.66- Quantidades cumulativas (mg/kg) e não cumulativas (mg/L) libertadas em 3 ensaios em coluna, para o resíduos tratado (A) e não tratado (B), para: (a)- *K*; (b)- *Na*; (c)- *Ca*; (d)- *Cl*.

Em relação à libertação de cloretos representada na Figura 3.66(d), apesar de inicialmente as quantidades serem muito menores no resíduo tratado (A) do que no não tratado (B), quando L/S se aproxima de 10 observa-se libertação quase total da quantidade potencialmente lixiviável (TA). Recorde-se que o cimento tem um teor de cloretos $<0,1\%$ (parâmetro sujeito a controlo de qualidade) e como tal a quantidade libertada provém essencialmente do resíduo. Pode concluir-se que os cloretos são muito pouco retidos nas matrizes à base de cimento desintegradas (apesar de haver a possibilidade de se formar algum sal de Friedel). Os valores de *Cl* libertados quando $L/S=1$ são em termos médios cerca de 50000 mg/kg, ou seja, excedem amplamente o limite de 12000 mg/kg, pelo que o material obtido por desintegração do resíduo tratado com cimento deve continuar a ser tratado como resíduo perigoso. Note-se que dos elementos analisados, apenas os cloretos conferem agora característica de perigosidade, sendo esta a maior limitação do tratamento industrial (baixa eficiência em relação aos sais solúveis). As concentrações (mg/L) também representadas na Figura 3.66 permitem concluir que os sais são sobretudo libertados até valores de $L/S=1$.

3.3.1.4- Quantificação do efeito de encapsulamento físico versus efeito químico

A realização de testes de lixiviação ao material na forma monolítica (norma NEN 7345; secção 3.3.1.2) e à matriz desintegrada (norma NEN 7343; secção 3.3.1.3) permite avaliar por comparação a contribuição dos efeitos físicos em relação aos efeitos químicos. Nesta análise é necessário comparar os teores libertados em mg/kg (testes em coluna), com resultados em mg/m^2 (testes aos provetes), pelo que os valores destes últimos têm de ser convertidos também em mg/kg. Recorde-se que nos testes em coluna (3 ensaios) são colectadas 7 fracções em 21 dias e nos testes aos provetes sólidos (8 ensaios) são colectadas 8 fracções em 64 dias. A Tabela 3.24 resume os resultados em mg/kg (base seca) para o *Pb*, tendo-se eliminado o provete P1 por ser *outlier* em relação ao elemento em análise. Por outro lado, a análise estatística pelo método ANOVA permitiu concluir que para o *Pb* os resultados de P2-P6 são estatisticamente diferentes de P7-P8 (com 95% de confiança),

pele que foram calculados dois valores médios, para L/S=10 e também para L/S=35 (final do ensaio NEN 7345). Assim, no final dos 3 ensaios em coluna obteve-se uma libertação média de 4,95 mg/kg e ao comparar este valor com os resultados do teste NEN 7345, para L/S=10, verifica-se que são estatisticamente diferentes, sendo menor o valor obtido pelo método NEN 7345.

Tabela 3.24- Quantidade de *Pb* (mg/kg) libertada nos ensaios em coluna e dos provetes, para RCP tratado com cimento (tratamento industrial).

Ensaio em coluna (NEN 7343)				Ensaio em provetes (NEN 7345)							
Ref.	Col.1	Col.2	Col.3	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	
L/S=10	4,67	5,29	4,88	L/S=10	1,27	1,14	1,02	1,35	1,00	0,38	0,59
Média	4,95			Média	1,20				0,48		
L/S=35				L/S=35	4,01	3,17	3,73	4,19	3,44	1,08	1,46
Média				Média	3,71				1,27		

A Figura 3.67 permite comparar os resultados obtidos nos ensaios em coluna com as lixiviações dos provetes, sendo a linha C2 relativa ao limite legal (para L/S=1) e TA é a quantidade potencialmente disponível para lixiviação. Para a razão L/S=10, o material na forma granular libertou cerca de 4,95 mg/kg, enquanto que os provetes P2-P6 libertaram cerca de 1,20 mg/kg e P7-P8 0,48 mg/kg. Assim, em relação ao *Pb* verifica-se que quando a lixiviação ocorre na forma de monólito apenas é libertado cerca de 25% da quantidade que se liberta no ensaio granular (em coluna), e para tempos de desmoldagem mais longos (por exemplo 140 dias) a quantidade libertada é ainda menor (cerca de 10%). Pode então concluir-se que o encapsulamento físico tem uma forte contribuição para diminuir os processos de lixiviação do *Pb*, aumentando a retenção com o aumento do tempo de cura.

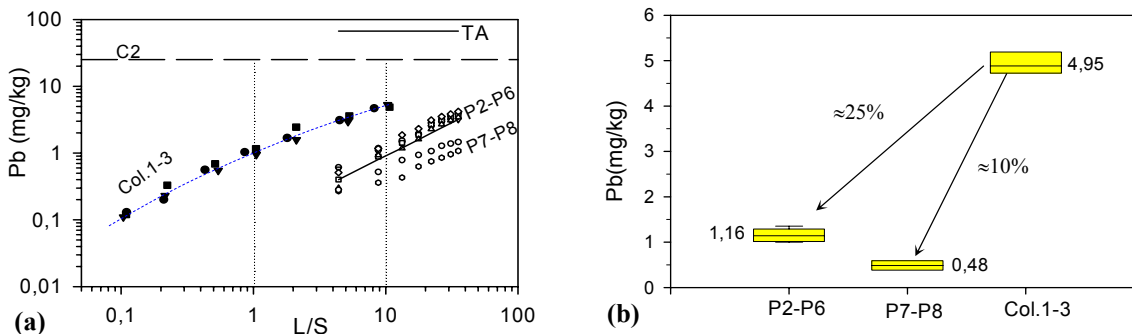


Figura 3.67- (a)- Quantidade de *Pb* libertada nos ensaios em coluna e dos provetes, após tratamento S/S; (b)- Comparação dos teores médios libertados dos provetes P2-P6; P7-P8 e colunas 1-3, para L/S=10.

De assinalar que o método seguido é apenas semiquantitativo. A desagregação provocada mecanicamente cria novas superfícies expostas aos fluidos nas secções onde ocorre a fractura, enquanto que a progressiva lixiviação em aterro provocará desagregação, prioritariamente nas zonas onde existem mais sais solúveis e sempre em zonas de concentração de microfissuras resultantes da retracção de presa (zonas de maior porosidade aberta). As superfícies expostas são assim quimicamente diferentes num caso e noutro, pelo que a avaliação deve ser considerada apenas semiquantitativa.

Em relação aos iões associados aos sais solúveis, como por exemplo *K* e *Na*, a Figura 3.68(a)-(b) permite comparar os teores libertados nos testes em coluna e nos ensaios com provetes, podendo observar-se em ambos os casos que para L/S=10, as quantidades lixiviadas são idênticas. Por exemplo, para o *K*, a quantidade média libertada nos testes em coluna foi de 11,4 g/kg e dos provetes P1-P8 de 11,9 g/kg, ou seja, existe uma diferença de apenas 4%. Pode então concluir-se que o *K* e o *Na* são elementos pouco retidos tanto na matriz desintegrada como em estruturas monolíticas.

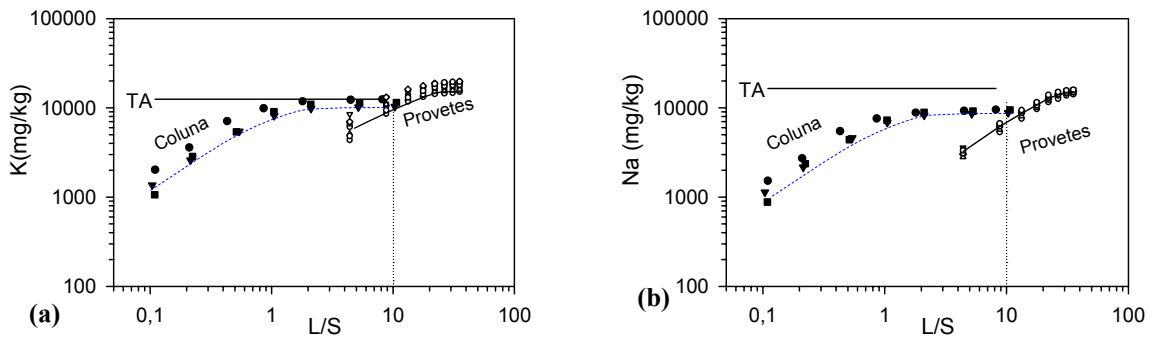


Figura 3.68- Quantidades libertadas nos ensaios em coluna e nos provetes, após tratamento S/S (a)-K; (b)-Na.

A Figura 3.69 permite a comparação da libertação dos cloretos nos testes em coluna bem como dos provetes, e neste caso ao atingir-se $L/S=10$ a libertação é cerca de 30% menor no caso das lixiviações dos provetes. Saliente-se no entanto que neste caso os resultados dos provetes são apenas relativos a P7 e P8, os quais têm um tempo de desmoldagem muito elevado (cerca de 140 dias) em relação ao material testado nas colunas (1 semana), podendo este facto provocar diferenças intrínsecas na cinética de lixiviação e nos totais lixiviados. Note-se que no final dos testes dos provetes lixiviou cerca de 75% do total, havendo evidência de que este valor tenderá a aumentar (ainda não foi atingido um patamar no final da curva com a referência “provetes”).

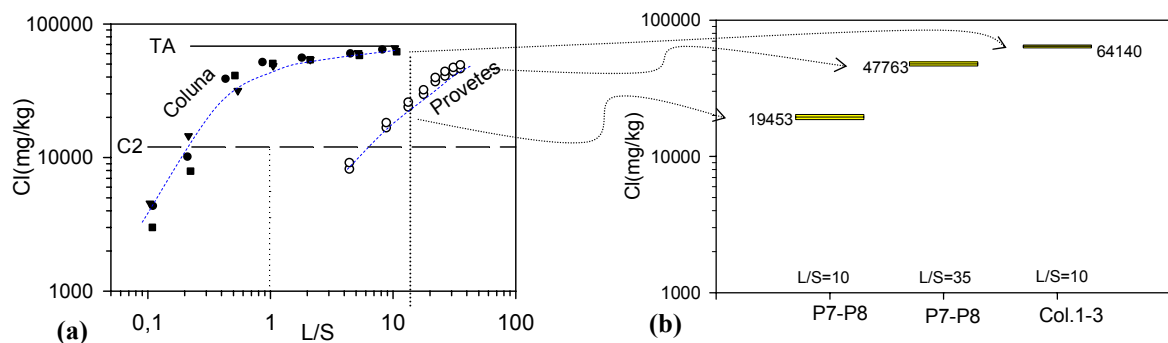


Figura 3.69- (a)- Quantidade de Cl libertada após tratamento S/S nos ensaios em coluna e dos provetes; (b)- Comparação dos teores médios libertados de P7-P8, para $L/S=10$ e $L/S=35$ e colunas 1-3, para $L/S=10$.

3.3.2- Estudo comparativo da eficácia de diferentes tratamentos S/S

Foram realizados tratamentos de solidificação/estabilização (S/S) com diferentes formulações, para a amostra A4, de acordo com as formulações indicadas na Tabela 3.25. O tratamento T1 está de acordo com a formulação utilizada industrialmente, sendo empregue cimento CEM IV 32,5R, o qual vai ser considerado o caso de referência para comparação com os restantes tratamentos; no tratamento T2 reduziu-se em 20% a quantidade de cimento em relação ao tratamento T1; no T3 usou-se como ligante uma mistura de cimento CEM I 32,5R e cinzas volantes de carvão ($CV_{carvão}$), numa proporção de 1:1; no tratamento T4 utilizou-se cimento CEM II 32,5R; a formulação T5 é igual a T1, mas uma determinada quantidade de água foi substituída por H_3PO_4 (60 ml/kg); no T6 o objectivo é similar a T5, mas foi usado $Na_2O.SiO_2$ (80 ml/kg). O recurso a cinzas volantes de carvão é frequente no âmbito da estabilização de resíduos [Poon *et al.* 2001; Wang e Vipulanandan 1996; Hill *et al.* 1993]; no Apêndice G pode ser encontrada informação acerca deste tipo de resíduo, nomeadamente a sua composição e granulometria. Os diferentes componentes foram misturados em duas fases, com recurso a um misturador laboratorial (Apêndice A). Na primeira fase misturou-se o resíduo com 79% do

líquido total, durante 2 min, e na segunda fase foi misturado o ligante, os restantes 21% de líquido e os 18 ml/kg do Reagente Líquido (RL)⁽¹³⁾, durante cerca de 2 min.

Tabela 3.25- Formulações testadas no tratamento do resíduo por solidificação/estabilização, S/S (amostra A4).

	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Cinza (g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Ligante (g)	620	496	620(1:1)	620	620	620
Água (ml)	780	660	780	780	720	700
RL (ml)	18	18	18	18	18	18
Massa total (g)	2418	2174	2418	2418	2418	2418
Tipo ligante	CEM IV	CEM IV	CEM I+CV _{carvão}	CEM II	CEM IV	CEM IV
Aditivo (ml/kg)	----	----	----	----	60	80
Tipo aditivo	----	----	----	----	H ₃ PO ₄	Na ₂ O.SiO ₂
L/S	0,49	0,45	0,49	0,49	0,49	0,49
Cimento/L	0,78	0,73	0,78	0,78	0,78	0,78
Cimento/Cinza	0,62	0,50	0,62	0,62	0,62	0,62

O desempenho dos diversos tratamentos (T1-T6) foi avaliado com base:

- nos tempos de início e fim de presa (determinado através do aparelho de Vicat, Apêndice A);
- na resistência mecânica à compressão (norma NF X 31-212);
- na quantidade potencialmente lixiviável (norma NEN7341) de *Pb*, *Cd*, *Cr*, *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*;
- na quantidade lixiviada (normas X 31-211 e NEN7345) de *Pb*, *Cd*, *Cr*, *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*;
- na fracção solúvel (sólidos dissolvidos totais) nos diversos eluatos (norma NF T 90 029).

Início e fim de presa

O início da presa de uma pasta de cimento corresponde ao instante em que a massa começa a perder a consistência pastosa (plasticidade), ou seja, assinala até quando é que a pasta é trabalhável. O fim de presa ou início do endurecimento corresponde ao instante em que a massa deixa de ser deformável (sem plasticidade), transformando-se numa massa rígida. Estes tempos dependem principalmente da quantidade de água utilizada, composição da mistura, da temperatura e da humidade relativa do ar. No âmbito deste estudo é importante determinar estes parâmetros, uma vez que o tratamento industrial é efectuado numa zona que dista cerca de 16 km do local onde o resíduo S/S vai ser depositado. Deste modo, o tempo do início de presa deve ser suficientemente longo para que não ocorra presa durante o percurso, e para que a amassadura possa ser colocada no aterro em condições adequadas. Na Tabela 3.26 são indicados os tempos de início e fim de presa medidos para cada tratamento. O início da contagem destes tempos coincide com o início da segunda fase da mistura, uma vez que é nesse instante que se faz a adição do cimento. A medição destes tempos foi realizada com base na norma NP 196-3, utilizando o aparelho de Vicat, observando-se a penetração de uma agulha na pasta de cimento até ao momento em que se atinge cerca de 4mm do fundo do reservatório de prova (Apêndice A). Apesar de ser um método tradicionalmente usado na indústria do cimento, também tem sido usado em estudos científicos [Bobrowski *et al.* 1997].

Tabela 3.26- Início e fim de presa, determinados através do aparelho de Vicat, para 6 tratamentos (T1-T6).

	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Início de presa	5h	5h45'	10h30'	10h	3h	6h
Fim de presa	8h45'	8h50'	13h	12h30'	5h	7h15'
ΔT de preservação (°C)	15 - 17	19 - 21	22 - 24	15 - 23	16 - 24	20 - 24

⁽¹³⁾ A solução RL é preparada com 1 L de H₂O, 167 g de Ca(NO₃)₂ e 41,7 g de ácido cítrico (formulação industrial).

Os resultados indicados na Tabela 3.26 foram representados na Figura 3.70, onde se verifica que em relação ao tratamento referência (T1), uma menor quantidade de cimento (T2) aumenta o tempo de início de presa; as cinzas volantes de carvão (T3) retardam o tempo do início de presa; o CEM II (T4) conduz também a um elevado tempo de início de presa; o uso de ácido fosfórico (T5) reduz consideravelmente o tempo de início de presa, e os silicatos solúveis de sódio (T6) retardam ligeiramente o processo em relação a T1.

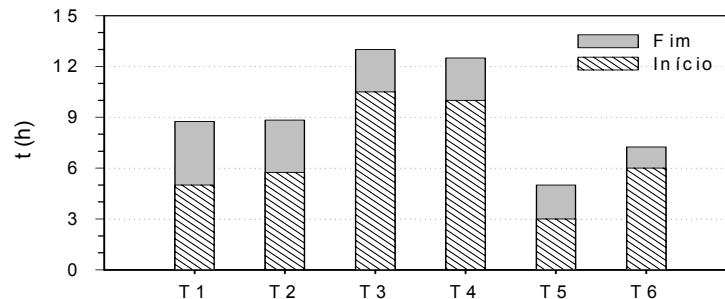


Figura 3.70- Início e fim dos tempos de presa para os tratamentos T1-T6.

Em relação ao tempo que medeia desde o início de presa até ao fim de presa, é o tratamento de referência (T1) o que apresenta maior margem, decorrendo cerca de 3h45min. O tratamento T6 é o que origina perda de plasticidade da amassadura num menor espaço de tempo, ou seja, cerca de 75 min a 90 min. Recorde-se que os tempos de início e fim de presa são significativamente influenciados pela temperatura e o tempo de fim de presa é também algo influenciado pela humidade relativa (presa na superfície). Na norma NP EN 196-3 é referido que o ambiente de cura dos provetes deve ser mantido a $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e a uma humidade relativa de pelo menos 65%. No presente estudo comparativo estes requisitos não foram controlados, mas as condições de cura foram iguais para todos os tratamentos (T1-T6), pelo que as conclusões são válidas em termos relativos.

Resistência mecânica à compressão

A resistência à compressão foi determinada de acordo com a norma X 31-212, onde provetes cilíndricos (8 cm de altura e 4 cm de diâmetro) são testados através da aplicação de uma força longitudinal de compressão (Apêndice A). Os testes de compressão foram realizados depois de 28 dias de cura, sendo alguns provetes mantidos em moldes plásticos estanques e noutros casos submersos em água (sem molde). A cura dos materiais de cimento submersos é uma prática usual de controlo de qualidade dos cimentos comerciais, tendo por objectivo que as reacções de hidratação ocorram sem limitações de água. Na Tabela 3.27 indicam-se os resultados obtidos para provetes curados em moldes plásticos e submersos em água, relativamente à força de compressão, F_c (medidos numa prensa específica), resistência à compressão, R_c , fracção solúvel e humidade.

Tabela 3.27- Resistências à compressão obtidas em provetes curados em moldes plásticos e submersos em água.

Parâmetros		T1	T2	T3	T4	T5	T6
Provetes curados em molde	Nº de provetes	2	1	1	2	2	2
	F_c (kN)	10,29	9,53	3,58	6,42	8,80	10,25
		9,91 // 10,67(*)			6,28 // 6,55(*)	9,98 // 7,62(*)	9,44 // 11,05(*)
	R_c (MPa)	8,19	7,59	2,85	5,11	7,00	8,16
Provetes curados em água destilada	Nº de provetes	2	1	1	1	1	1
	Fracção Solúvel (%)	14,73	11,32	9,35	12,17	13,15	15,75
		14,38 // 15,07(*)					
	F_c (kN)	8,19	4,99	3,32	5,596	7,226	8,695
		8,74 // 7,64(*)					
R_c (MPa)	6,52	3,97	2,65	4,45	5,75	6,92	
Humidade (%)		27,18	27,01	28,94	28,40	27,50	28,38

(*)- 2 determinações usadas para calcular o valor médio da propriedade.

Em laboratório, foi medida a força de compressão, F_c (força necessária para provocar a desintegração física dos provetes), e a resistência à compressão (MPa) é determinada a partir de F_c (kN) através de:

$$R_c = \frac{F_c}{A_c} = \frac{l}{\pi r_c^2} F_c = 0,796 F_c \quad (3.23)$$

O factor 0,796 resulta do diâmetro dos cilindros ser aproximadamente 4 cm. Na Figura 3.71(a) compara-se a resistência à compressão para T1 a T6, indicando-se para cada tratamento duas situações: cura em molde plástico (Prov.seco) e em água (Prov.hum). Na Figura 3.71(a) representou-se R_c para os provetes curados em água em função da fracção solúvel observada na água de cura.

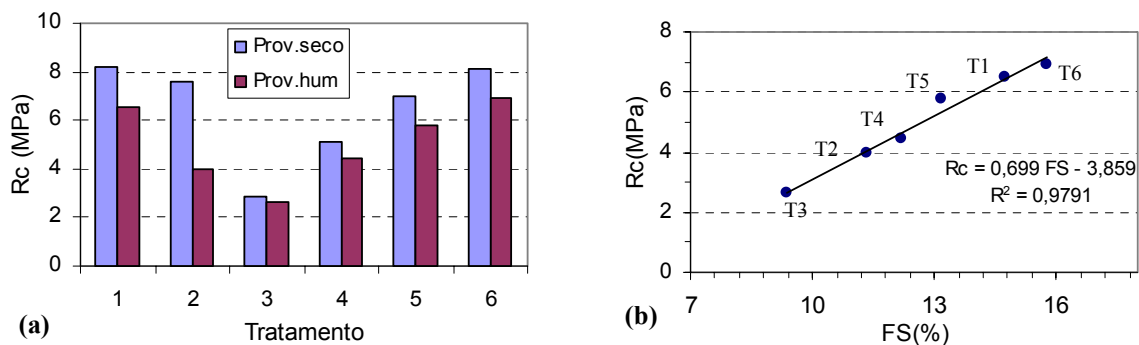


Figura 3.71– (a)- Resistência à compressão para T1 a T6 - comparação entre a cura dentro de moldes e em água. (b)- R_c em função de FS, para os provetes curados em água.

Atendendo ao requisito estabelecido na legislação francesa de que a resistência à compressão de resíduos solidificados deve ser superior a 1 MPa [Arrêté du 30 décembre 2002], pode concluir-se a partir da Figura 3.71(a) que todos os tratamentos (T1-T6) cumprem este critério. Observa-se que a cura em água é em todos os casos prejudicial para a resistência, uma vez que o seu valor diminui em relação à cura dos provetes nos moldes plásticos. A diminuição em 20% na quantidade de cimento (T2) diminui R_c em relação ao caso de referência (T1), o que era esperado dado que é essencialmente o cimento que tem a capacidade ligante. A substituição de 50% de cimento por 50% de cinzas volantes de carvão (T3) diminui para menos de metade a resistência à compressão, quando medida ao fim de 28 dias. Recorde-se contudo que os principais objectivos da adição cinzas volantes de carvão (pozolana), são melhorar a trabalhabilidade, baixar o valor e a cinética de libertação do calor de hidratação. De facto, as cinzas de carvão permitem que o endurecimento ocorra durante meses, aumentando também a resistência em meios agressivos, bem como a compacidade, impermeabilidade e durabilidade. Contudo, para obter estes resultados é fundamental otimizar a quantidade de cinza utilizada e eventualmente usar agentes activadores, como por exemplo Na_2CO_3 [Asavapisit *et al.*, 2004] ou silicatos de sódio solúveis [Roy *et al.*, 2000]. A resistência à compressão também é menor quando se usa CEM II em vez de CEM IV (comparação de T4 e T1). O efeito da adição de H_3PO_4 origina um ligeiro decréscimo de R_c (comparação de T5 e T1) não se verificando o mesmo ao usar os silicatos solúveis (comparação de T6 e T1). Os resultados obtidos quando se utilizam silicatos solúveis está em concordância com os efeitos benéficos ao nível do desempenho dos materiais de cimento, sendo frequente o seu uso neste contexto.

Apesar da cura em água originar sempre uma diminuição da resistência mecânica, a Figura 3.71(b) mostra que quanto maior for a quantidade solubilizada maior é R_c . Estes resultados aparentemente contraditórios, traduzem o facto de que uma elevada fracção solúvel significa que uma quantidade considerável de sais solúveis foi libertada, os quais como é sabido têm um efeito deletério nos materiais à base de cimento. Deste modo, o efeito indesejado dos sais na matriz é atenuado e as reacções de hidratação do cimento prosseguem de um modo mais regular, quando a força iónica do líquido intersticial é mais elevada. Os resultados permitem estabelecer uma dependência linear entre R_c e FS, pelo que se inclui na Figura 3.71(b) uma equação que pode ser usada para, em certa medida,

prever a resistência face ao valor da fracção solúvel, a qual por sua vez pode ser relacionada com a condutividade (muito fácil de medir). Esta estimativa implica que não haja grande variabilidade de composição da fracção sólida a inertizar.

Quantidade potencialmente lixiviável (NEN 7341)

Na Tabela 3.28 são indicadas as quantidades potencialmente lixiviáveis, TA, determinadas de acordo com a norma NEN 7341, para os cimentos do tipo CEM I e CEM IV, e cinzas volantes de carvão ($CV_{carvão}$) usadas neste estudo, onde cada valor é a média de duas determinações. Com base na composição dos óxidos do CEM I 32,5R [Ye, 2005] foram calculados os teores elementares totais (TC), dos elementos maioritários presentes no cimento.

Tabela 3.28- Quantidade potencialmente lixiviável (mg/kg), obtida para cimento CEM I, CEM IV e $CV_{carvão}$.

	Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Cu	K	Na	Ca	Fe	Al	Si	Cl ⁻	
CEM I	31,6	<LD	46,3	46,6	35,2	15,4	$10,4 \times 10^3$	$0,9 \times 10^3$	412×10^3	20	476	$11,6 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$	
CEM IV	25,5	<LD	60,7	40,3	35,4	11,6	$5,7 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	367×10^3	16	145	$8,8 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	
$CV_{carvão}$	1,46	<LD	6,8	9,4	2,6	3,3	$1,4 \times 10^3$	$0,18 \times 10^3$	57×10^3	9	128	$1,3 \times 10^3$	<LD	
Composição elementar calculada para CEM I 32,5R							K	Na	Ca	Fe	Al	Si		
							(g/kg)	5,4	1,8	453	19,8	26,6	163	

Os teores de *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni* e *Cu* são relativamente baixos no CEM I, CEM IV e $CV_{carvão}$, sendo muito inferiores aos valores determinados no resíduo. As quantidades potencialmente lixiviáveis determinadas para *K*, *Na* e *Ca*, têm a mesma ordem de grandeza dos teores encontrados na literatura, para o CEM I. Contudo, elementos como *Fe*, *Al* e *Si* não podem ser determinados com base na quantidade potencialmente lixiviável (norma NEN 7341).

Na Tabela 3.29 são indicados os meq de ácido nítrico (1,1 M) gastos por grama de material testado na realização dos testes TA (norma NEN 7341) para determinar a quantidade potencialmente lixiviável. Esta quantidade de ácido permite estimar a capacidade de neutralização de ácidos (ANC) dos materiais, tendo como referência pH=7 e pH=4. Na Figura 3.72 compara-se o ANC de cimento CEM I, CEM IV, $CV_{carvão}$ e uma amostra de resíduo (A4), sendo evidente que as $CV_{carvão}$ apesar de serem caracterizadas por pH natural básico, a adição de pequenas quantidades de ácido provocam um abaixamento rápido de pH, devido à reduzida alcalinidade deste material ($ANC_{pH=7} = 0,21$ meq/g).

Tabela 3.29- Quantidade de ácido /g de material para manter o pH = 7 e pH = 4, durante 3 h.

	pH=7	pH=4
	(meq/g)	(meq/g)
CEM I	14,87	19,17
CEM IV	13,86	14,81
$CV_{carvão}$	0,21	0,21
A4	6,5	9,3

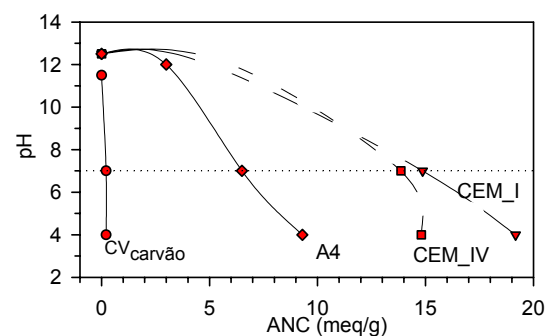


Figura 3.72- ANC para CEM I, CEM IV, $CV_{carvão}$ e amostra A4.

Em oposição, os RCP (amostra A4) apresentam um ANC considerável (6,5 meq/g), sendo no entanto inferior ao observado para o CEM IV e CEM I, os quais são caracterizados por $ANC_{pH=7} \approx 15$ meq/g. Note-se que o cimento CEM I é o material que apresenta maior alcalinidade, o que pode ser benéfico para as características finais do produto S/S. Em relação aos cimentos CEM I e CEM IV, as linhas da Figura 3.72 são descontínuas, pelo facto de não ter sido determinado o comportamento intermédio.

A quantidade total de cada elemento nos produtos finais dos tratamentos pode ser determinada através de balanços mássicos totais e parciais a cada elemento, atendendo à composição da amostra A4 (Capítulo 2), à formulação relativa a cada tratamento (Tabela 3.25), e à composição elementar típica dos diversos cimentos e cinzas volantes. A massa total, M_{total} é igual à soma das massas do resíduo ($M_{residuo}$), do(s) ligante(s) ($M_{ligante}$) e do líquido ($M_{liquido}$), equação (3.24); A massa total em base seca, $M_{t,s}$ exclui a massa de líquido, equação (3.25), e o conteúdo total da espécie i ($TC_{i,s}$) em base seca [mg/kg], pode ser calculada pela equação (3.26), admitindo que o líquido não tem qualquer contribuição para os diversos elementos em causa. De notar que a água industrial, bem como a água potável podem ter mais de 400 mg/L de sólidos dissolvidos e suspensos, e com elevada frequência mais de 100 mg/L.

$$M_{total} = M_{residuo} + M_{ligante} + M_{liquido} \quad (3.24)$$

$$M_{t,s} = M_{residuo,s} + M_{ligante,s} \quad (3.25)$$

$$TC_{i,s} = (TC_{i,res}M_{residuo,s} + TC_{i,lig}M_{ligante} + 0M_{liquido}) / M_{t,s} \quad (3.26)$$

Contudo, a massa seca final dos provetes não é exactamente igual à soma das massas secas do resíduo mais ligante, uma vez que há água livre que passa a estrutural. Por exemplo, para o tratamento T1, a humidade calculada a partir da formulação indicada na Tabela 3.25 é $M_{liquido}/M_{total} = 33\%$, enquanto que a humidade determinada experimentalmente para este tratamento foi $27,2\%$. Assim, a equação (3.26) foi corrigida tendo em consideração a humidade determinada experimentalmente (indicada para cada tratamento na Tabela 3.27), obtendo-se a equação (3.27).

$$TC_{i,s} = \frac{TC_{i,res}M_{residuo,s} + \sum TC_{i,lig}M_{ligante}}{M_{s,exp}} \quad (3.27)$$

onde $M_{s,exp}$ é a massa seca obtida com base na massa total, M_{total} , e na humidade determinada experimentalmente, $H(\%)$, ou seja, $M_{s,exp} = M_{total}(1-H(\%)/100)$. Os teores elementares presentes nos produtos dos diversos tratamentos (T1-T6) foram calculados através da equação (3.27), e os valores obtidos são indicados na Tabela 3.30, tendo sido consideradas as composições indicadas na referida tabela para o resíduo (A4), CEM IV, CEM I, CV_{carvão} e CEM II.

Tabela 3.30 – Conteúdo elementar total ($TC_{i,s}$) presente nos produtos finais S/S dos tratamentos T1-T6.

		$TC_{i,s}$											
		RCP (A4)	CEM I (TA)	CEM II [Sloot 2002]	CEM IV (TA)	CV _{carvão} (TA)	T1	T2	T3	T4	T5	T6	
Pb	(mg/kg)	2453	31,6	43	25,5	129*	1402	1554	1457	1432	1408	1426	
Cd		87	≈0	2	≈0	2*	49	55	51	51	50	50	
Cr		155	46,6	29	40,3	137*	102	110	123	100	103	104	
K	(g/kg)	25,9	10,4	4,9	5,7	1,4	16,7	18,1	17,1	16,7	16,8	17,0	
Na		26,1	0,91	0,80	1,1	0,18	15,2	16,8	15,4	15,4	15,3	15,5	
Cl		131,9	2,0	≈0	1,9	≈0	75,6	83,7	77,2	76,2	75,9	76,9	
		Humidade, H(%)					27,2	27,0	28,9	28,4	27,5	28,4	
		Massa específica, ρ_{seca} (kg/m ³)					1249	1256	1183	1207	1242	1238	
		$M_{residuo}/M_{produto\ final}$					0,57	0,64	0,58	0,58	0,57	0,58	

*- Com base em Moreno *et al.* (2004) para as CV_{carvão} de Compostilla.

A Tabela 3.30 mostra que os teores totais de metais tóxicos nos produtos S/S são da mesma ordem de grandeza das quantidades presentes nos RCP, o que resulta do facto dos ligantes terem em geral baixos teores destes elementos.

Na Tabela 3.31 indicam-se as quantidades potencialmente lixiviáveis, TA, para os produtos dos tratamentos T1 a T6 (correspondente à média de 2 determinações experimentais) e as fracções lixiviadas (%), tendo em conta os teores totais, TC, indicados na Tabela 3.30. Para o tratamento T2 não foi realizada esta determinação, uma vez que a formulação de base é muito próxima de T1.

Tabela 3.31 - Quantidade potencialmente lixiviável, TA (base seca) e percentagem de lixiviação (TA/TC).

	T1		T3		T4		T5		T6	
	TA	TA/TC (%)	TA	TA/TC (%)	TA	TA/TC (%)	TA	TA/TC (%)	TA	TA/TC (%)
Pb	56,4	4	331	23	198	14	4,7	0,33	269	19
Cd (mg/kg)	48,5	99	50,4	99	49,7	97	44,1	88	44,2	88
Cr	32,4	32	23,1	19	47,4	47	23,5	23	20,6	20
K	19,6	118	19,2	112	14,9	89	16,4	98	16,2	96
Na (g/kg)	17,1	112	15,8	103	15,3	99	14,3	94	17,9	115
Cl	74,4	98	72,9	95	70,7	93	70,8	93	64,2	84

As percentagens indicadas na Tabela 3.31 para as razões TA/TC são indicadas conjuntamente com as quantidades potencialmente lixiviáveis na Figura 3.73, para o *Pb*, *Cd*, *Cr* e *Cl*, podendo concluir-se que num cenário agressivo, como o simulado no teste NEN 7341 (material moído e 2 extracções de 3 h cada, a pH=7 e pH=4), o comportamento dos diversos elementos pode ser muito distinto.

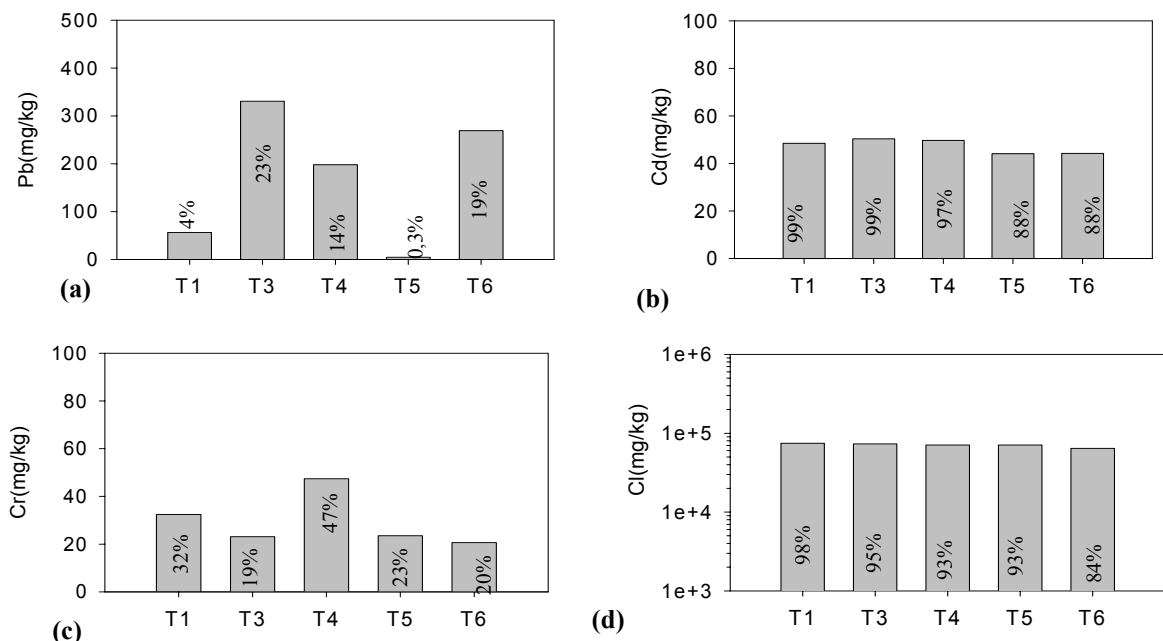


Figura 3.73 – Quantidade potencialmente lixiviável, TA, para T1-T6: (a)-*Pb*; (b)-*Cd*; (c)- *Cr*; (d)- *Cl*.

O *Pb*, Figura 3.73(a), é bem estabilizado no tratamento de referência (T1), bastante menos estabilizado na situação em que se usa $CV_{\text{carvão}}$ (T3), CEM II (T4) ou silicatos (T4). O tratamento mais eficiente em relação ao *Pb* é T5, o qual consiste na utilização de H_3PO_4 como aditivo reactivo na formulação de referência (T1). A quantidade de *Cd* libertado num cenário adverso, como seja um abaixamento de pH até 4, é praticamente total para os tratamentos T1, T3 e T4, Figura 3.73(b), e ligeiramente inferior quando se usam fosfatos e silicatos (T5 e T6). Em relação ao *Cr*, Figura 3.73(c), a sua “mobilidade” excede em geral os 20%, observando-se que a adição de fosfatos e silicatos melhora a eficácia em relação ao tratamento de base (T1). O tratamento T4 (CEM II) é pouco eficiente em relação a este elemento. Como exemplo do comportamento característico dos iões solúveis, mostram-se na Figura 3.73(d) os resultados obtidos em relação ao cloro. Neste caso podemos concluir que todos os

tratamentos são pouco eficientes, havendo contudo uma ligeira redução da quantidade de cloretos libertados após tratamento com silicatos, sendo de atribuir esta alteração à menor microporosidade e melhor compacidade da textura devido à formação de ligações adicionais na estrutura (reticulação).

Estudos de lixiviação utilizando a metodologia da norma X 31-211

A norma NF X 31-211 foi referida na secção anterior e é agora usada de novo para avaliar os produtos finais dos 6 tipos de tratamento (T1-T6). Neste teste são ensaiados provetes com a forma cilíndrica (4 cm de diâmetro e 8 cm de altura) em contacto com líquido de extracção numa razão L/S=10, após 28 dias de cura dentro dos moldes de plástico estanques. O procedimento experimental consiste em colocar provetes em contacto com água destilada em agitação, sendo realizadas 3 extracções sucessivas (16 h/extracção), sendo usada sempre a mesma razão L/S. Entre cada extracção medeia um tempo máximo de 8 h, durante o qual os provetes são isolados do contacto com ar (para minimizar os processos de carbonatação). No Apêndice E são indicados os principais registos laboratoriais para alguns provetes dos diversos tratamentos (3 provetes para T1; 1 para T2; 2 para T3, T4, T5 e T6). Um dos provetes relativos a T1 (*Prov.3*) foi curado sem molde numa atmosfera saturada com vapor de água à temperatura ambiente. O objectivo deste ensaio foi favorecer as reacções de hidratação do material à base de cimento, evitando contudo a lixiviação. No entanto, apesar do provete não contactar com a água líquida, ocorreu alguma libertação de sais, devido à condensação na sua superfície, provocada por variações de temperatura. A realização de menos ensaios para T2, deveu-se a que no processo de desmoldagem os provetes ficavam danificados, devido à sua baixa resistência mecânica. Os registos laboratoriais do pH e condutividade foram representados na Figura 3.74(a)-(b), tendo-se calculado o valor médio para cada tratamento em relação a cada uma das 3 extracções.

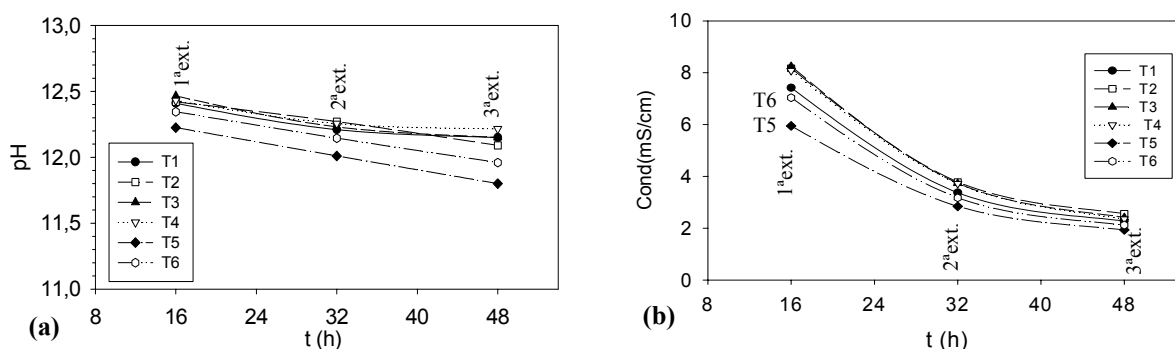


Figura 3.74– (a)- pH; (b)- Condutividade nas 3 extracções sucessivas (NF X 31-211), para T1-T6.

O pH dos eluatos de todos os tratamentos, varia entre 12,3-12,5 para a 1ª extracção e 11,8-12,2 na 3ª extracção, e apesar destas diferenças não serem muito significativas, para elementos como o *Pb* podem ser suficientes para induzir algumas diferenças nas quantidades lixiviadas. Apesar das reduzidas diferenças, os provetes relativos a T5 revelam um menor pH em todas as extracções, o que traduz o carácter ácido do aditivo usado no tratamento (H_3PO_4). Em relação à evolução da condutividade, a Figura 3.74(b) mostra que é uma função decrescente em todos os casos, havendo um decréscimo mais acentuado da 1ª para a 2ª extracção do que da 2ª para a 3ª. Este comportamento resulta de serem libertados na 1ª extracção os sais solúveis da superfície, enquanto que nas extracções seguintes são libertados predominantemente os sais decorrentes de equilíbrios de solubilização, bem como os retidos por limitações difusionais.

A fracção solúvel, FS, foi determinada em todos os casos evaporando um volume conhecido de eluato até peso constante (NF T 90-029), sendo o seu valor calculado em g/L através da relação:

$$FS' (g/L) = \frac{M_R}{V \times 10^{-3}} \quad (3.28)$$

sendo M_R a massa de resíduo seco (g) e V o volume de líquido evaporado (ml). O resíduo seco também pode ser expresso em %, através da equação (3.29), relacionando-se numa base seca a massa inicial do provete com a massa solubilizada.

$$FS(\%) = FS' \times \frac{L}{S} \times 100 \quad (3.29)$$

onde FS' é obtida através da equação (3.28) e L/S é a razão líquido/sólido (L/g). A massa solubilizada, MS , também pode ser estimada relacionando em base seca, a massa inicial antes da lixiviação, $M_{i,s}$, com a massa final dos provetes depois da lixiviação, $M_{f,s}$, de acordo com a equação (3.30), sendo apenas coerente fazer esta determinação no final dos três ciclos de lixiviação.

$$MS(\%) = \frac{M_{i,s} - M_{f,s}}{M_{i,s}} \times 100 \quad (3.30)$$

Na Tabela 3.32 indicam-se os valores da fracção solúvel determinados pelos dois métodos [equação (3.29) e (3.30)] para T1-T6, os quais são também representados na Figura 3.75.

Tabela 3.32– Fracção solúvel (%) e massa solubilizada (%) para T1-T6 (nos eluatos da norma X 31-211).

		T1		T2		T3		T4		T5		T6	
ensaio		FS	MS	FS	MS	FS	MS	FS	MS	FS	MS	FS	MS
Provete 1	1 ^a ext.	5,9		6,5		6,5		6,3		4,9		5,8	
	2 ^a ext.	2,8		2,7		2,6		2,6		2,3		2,4	
	3 ^a ext.	1,8		1,8		1,7		1,6		1,4		1,5	
	Total	10,5	8,8	11,0	9,7	10,8	9,2	10,5	9,7	8,9	7,6	9,7	8,3
Provete 2	1 ^a ext.	5,9		---		6,6		6,3		4,9		6,2	
	2 ^a ext.	2,9		---		2,7		2,7		2,3		2,5	
	3 ^a ext.	1,7		---		1,7		1,6		1,4		1,5	
	Total	10,5	8,6	---	---	11,0	9,9	10,3	9,7	8,9	7,6	10,2	8,1
Média 2 Prov.		10,5	8,7	11,0	9,7	10,9	9,6	10,4	9,7	8,9	7,6	10,0	8,2
Provete 3	1 ^a ext.	4,1		---		---		---		---		---	
	2 ^a ext.	2,5		---		---		---		---		---	
	3 ^a ext.	1,6		---		---		---		---		---	
	Total	8,2	9,6	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

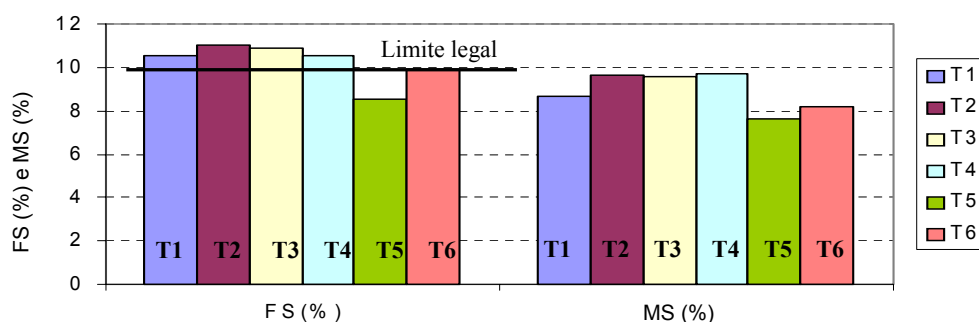


Figura 3.75- Fracção solúvel nos eluatos da norma X 31-211 e massa solubilizada após os tratamentos T1-T6.

Os resultados mostram que FS calculada por evaporação de eluato conduz sempre a valores superiores aos calculados pela variação de massa, equação (3.30), estando este facto relacionado com a possibilidade da passagem de água livre a água estrutural na matriz de cimento. A massa seca final dos provetes, obtida por gravimetria, resulta da competição entre a libertação de sais solúveis para os eluatos e absorção de água para as reacções de hidratação prosseguirem. Deste modo, dado que não se conhece a quantidade de água incorporada na matriz, considera-se que o método que envolve a evaporação é neste contexto mais correcto. De notar que a legislação francesa [Arrêté de 18 Dezembro 1992] indica como método de determinação a norma NF T 90-029, ou seja, a equação (3.29). A

determinação da variação de massa (base seca) entre o início e o final dos testes de lixiviação, MS, permite simplesmente obter uma estimativa, que para os exemplos considerados originou diferenças relativas de 8-20%.

Tendo em conta que o valor máximo admissível para a fracção solúvel em materiais S/S é 10% (limite legal), pode concluir-se que à excepção de T5 (tratamento com fosfatos solúveis) todos os tratamentos falham este critério. Apesar do *Provete 3* (T1) apresentar FS=8,2%, não é possível concluir que o critério é cumprido, uma vez que não foi contabilizada a quantidade que se solubilizou durante a cura do mesmo, devido aos processos de condensação. Note-se que este provete foi o único que conduziu ao resultado singular em que MS é superior a FS, o que pode resultar de FS estar subestimada. Tal como era esperado, a redução de cimento em 20%, conduz a um aumento de FS. Deste modo, uma vez que é objectivo industrial reduzir na medida do possível o consumo de cimento, tal só pode acontecer se forem tomadas medidas extras para garantir o limite de 10% para FS. A utilização de CV_{carvão} (T3) em 50% para substituir o CEM I ou o CEM II(T4) também não garantem o cumprimento do limite legal em relação a FS. O recurso a silicatos reduz um pouco FS mas não garante o limite. Uma ANOVA aos valores de FS para os tratamentos T1 a T6, conduz a $F_0=92,56$, o qual ao ser comparado com $F_{crit}=5,19$ permite concluir que há evidência estatística (com 95% de confiança) para considerar que os tratamentos têm efeito em FS, ou seja, não podem ser considerados iguais em relação a este parâmetro ($p=7,1 \times 10^{-5} < 0,05$). Excluindo T5 (por ser o que origina resultados mais diferentes), a ANOVA conduz a $F_0=13,94$, o qual comparado com $F_{crit}=6,59$ ($p=0,014 < 0,05$) ainda permite concluir que há diferenças entre T1, T3, T4 e T6. De notar que a rejeição da hipótese H_0 (não há efeito dos tratamentos em FS) está bastante mais próxima de permitir obter a conclusão contrária ($F_0 < F_{crit}$).

Atendendo à importância industrial da fracção solúvel (FS), na Figura 3.76(a)-(b), representou-se FS(g/L) e FS(%) em função da condutividade medida nos eluatos, continuando a observar-se uma relação linear entre FS e a condutividade. Deste modo, indicam-se as equações das regressões lineares, as quais permitem avaliar se um dado tratamento cumpre ou não o requisito legal de que FS(%) é $\leq 10\%$. Note-se que uma vez que o teste de lixiviação pressupõe a realização de 3 extracções, é requerida a determinação de FS nos 3 eluatos, e o valor a comparar com 10% é o cumulativo. Anteriormente, quando se analisaram os resultados obtidos em relação a alguns provetes industriais, a relação obtida foi: $FS_{ind}(\%) = -0,0601 + 0,720 \times Cond(mS/cm)$.

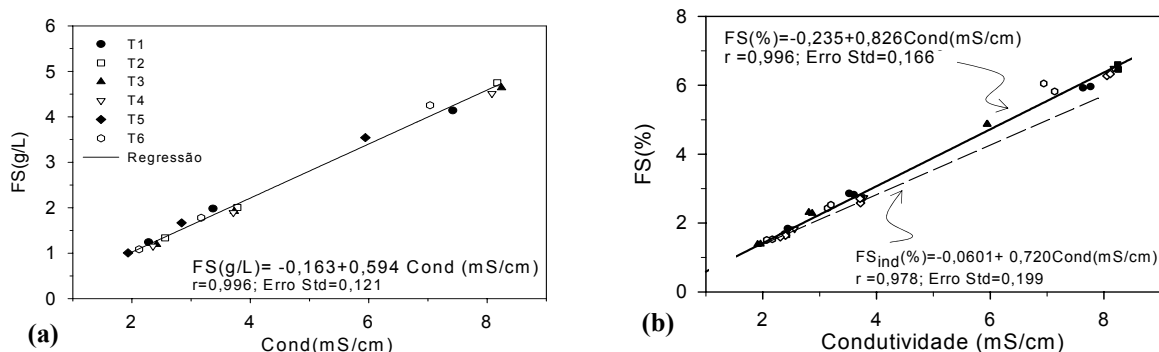


Figura 3.76- (a)- FS(g/L); (b)- FS(%) em função da condutividade nos eluatos (X 31-211), para T1 - T6.

Na Figura 3.76(b) representou-se também esta recta, e como se pode observar onde os resultados diferem mais é na zona das condutividades mais elevadas, correspondendo à zona onde se fez extrapolação de resultados (a recta foi obtida com base em resultados em provetes curados durante um longo período de tempo, e como tal as condutividade registadas eram já muito baixas).

A eficácia dos tratamentos T1 a T6 pode também ser comparada com base nas quantidades de Pb, Cd, Cr, K, Na, Ca e Cl presentes nos lixiviados obtidos de acordo com a norma NF X 31-211. A título de exemplo indica-se na Tabela 3.33 os resultados para o Pb. Para os restantes elementos os resultados podem ser encontrados no Apêndice E. A determinação das quantidades de Pb, Cd e Cr

presentes nos eluatos foi obtida através de absorção atômica com câmara de grafite (GFAAS), a qual permite conhecer com rigor concentrações na gama ppb ($\mu\text{g/L}$). No Apêndice H são resumidos os detalhes relevantes do trabalho desenvolvido no âmbito destas quantificações.

Para além de ser importante comparar os valores cumulativos obtidos nos tratamentos T1-T6 (Tabela 3.33) é também útil a análise numa forma gráfica, estando neste caso em evidência os perfis obtidos em função do tempo, Figura 3.77(a).

Tabela 3.33 - Quantidade cumulativa de *Pb* libertada nos eluatos NF X 31-211, para os tratamentos T1-T6.

	<i>Pb</i> ($\mu\text{g /kg}$)											
	T1			T2	T3		T4		T5		T6	
	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.3</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>
1ªext	573	603	774	902	651	631	575	674	380	388	622	893
2ªext	788	910	1028	1399	940	888	825	989	567	559	930	1491
3ªext	976	1286	1165	1599	1125	1048	1015	1167	668	642	1466	1846
Média	1131*			1599	1086		1091		655		1656	

*- média relativa a *Prov.1* e *Prov.2*.

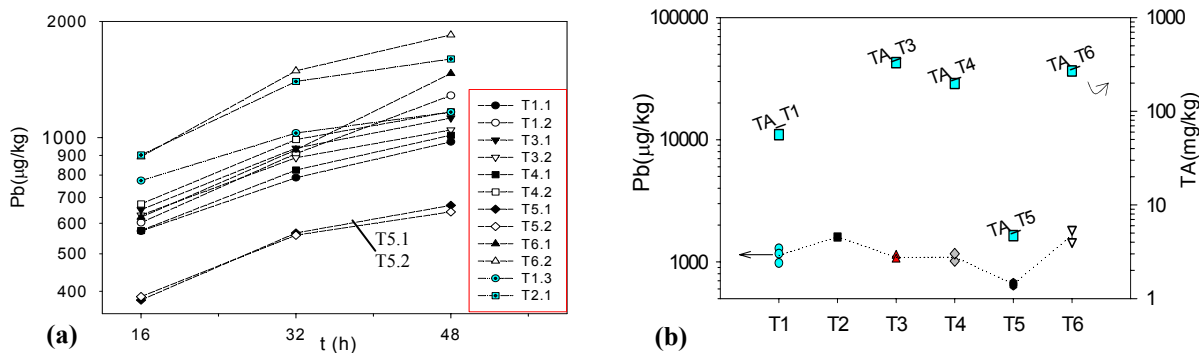


Figura 3.77- Quantidade de *Pb* lixiviada (NF X 31-211), para T1-T6: (a)- valores cumulativos ao longo do tempo; (b)- variabilidade dos valores cumulativos finais e quantidades potencialmente lixiviáveis (TA).

A Figura 3.77(a) mostra que as velocidades de libertação do *Pb* são idênticas em todos os casos, sendo possível verificar que as quantidades libertadas para T5 são inferiores aos restantes tratamentos, para as 3 extracções. A Figura 3.77(b) indica a variabilidade das quantidades cumulativas totais dentro de cada um dos tratamentos (excepto para o T2, para o qual há apenas uma determinação). Esta figura coloca ainda em evidência a diferença entre as quantidades libertadas e as quantidades disponíveis para lixiviar (TA), observando-se que T5 tem a vantagem de libertar a menor quantidade de *Pb* e ser o tratamento que tem menor valor para TA.

Os resultados obtidos para *Cr* e *Cd* nos tratamentos T1-T6, foram representados na Figura 3.78(a)-(b) e 3.79(a)-(b), respectivamente. Em relação ao *Cr*, as velocidades de libertação e os valores cumulativos totais são idênticos para todos os tratamentos, com a excepção de T4, para o qual se liberta uma quantidade superior (provavelmente devido a um maior teor de *Cr* no CEM II). A Figura 3.78-(b) permite concluir que a dispersão de valores em termos cumulativos não é significativa e que existe uma ordem de grandeza de diferença entre os valores observados e os potencialmente lixiviáveis (TA). Em relação ao *Cd*, Figura 3.79(a), os valores totais libertados são muito próximos em todos os tratamentos e a libertação é semelhante em todos os casos. A Figura 3.79(b) mostra a baixa variabilidade dentro de cada tratamento, e atendendo a que as quantidades TA para o *Cd* variam entre 44,1 e 50,4 mg/kg e que as quantidades efectivamente libertadas variam entre 4,9 e 6,6 $\mu\text{g/kg}$, pode concluir-se que há 3 ordens de magnitude de diferença, ou seja, dificilmente o *Cd* constituirá problema ambiental, se a composição do resíduo não sofrer alterações drásticas.

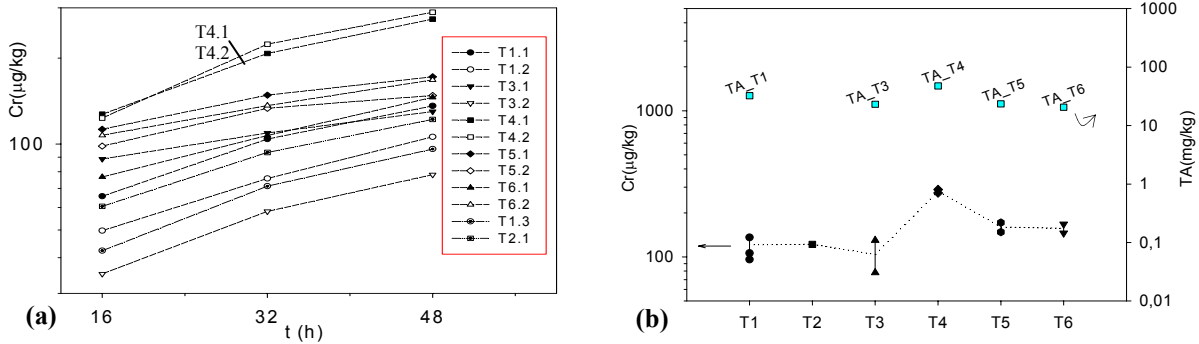


Figura 3.78- Quantidade de *Cr* lixiviada (NF X 31-211), para T1-T6: (a)- valores cumulativos nas 3 extracções; (b)- variabilidade dos valores cumulativos finais e TA.

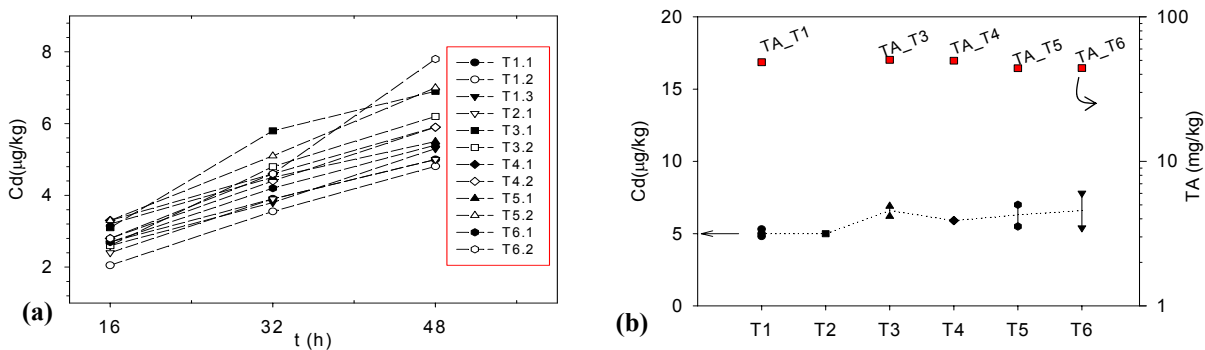


Figura 3.79- Quantidade de *Cd* lixiviada (NF X 31-211), para T1-T6: (a)- valores cumulativos nas 3 extracções; (b)- variabilidade dos valores cumulativos finais e TA.

Na Figura 3.80(a)-(c) indicam-se as concentrações medidas nos eluatos (µg/L) de *Pb*, *Cr* e *Cd*, conjuntamente com os valores estabelecidos legalmente em relação à qualidade da água potável (DL N° 243/2001). Esta comparação mostra que as quantidades libertadas destes metais, de produtos S/S, podem atingir valores baixos, cumprindo em alguns casos os critérios restritivos da água potável.

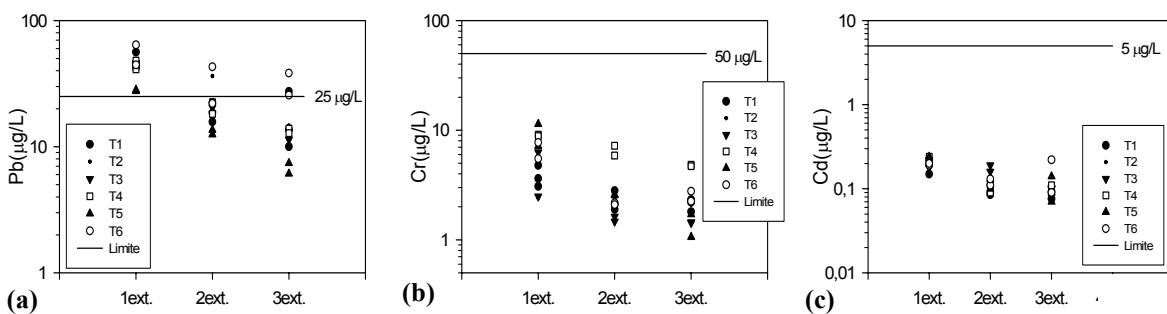


Figura 3.80- Quantidades lixiviadas (µg/L) de provetes após tratamento T1-T6 em relação ao (a)- *Pb*; (b)-*Cr* e (c)- *Cd*. Os valores limite são relativos à água de consumo humano (DL n°243/2001).

Os resultados obtidos para *K*, *Na*, *Ca* e *Cl* para os tratamentos T1-T6, são indicados na Figura 3.81(a)-(d), tendo as quantificações dos metais sido efectuada através de FAAS e o *Cl* através de titulação com nitrato de prata. Mais uma vez, as taxas de libertação dos sais solúveis são similares para todos os tratamentos, devendo notar-se que as curvas relativas a T5 correspondem em geral às menores libertações, o que está concordante com o comportamento anteriormente observado para a fracção solúvel.

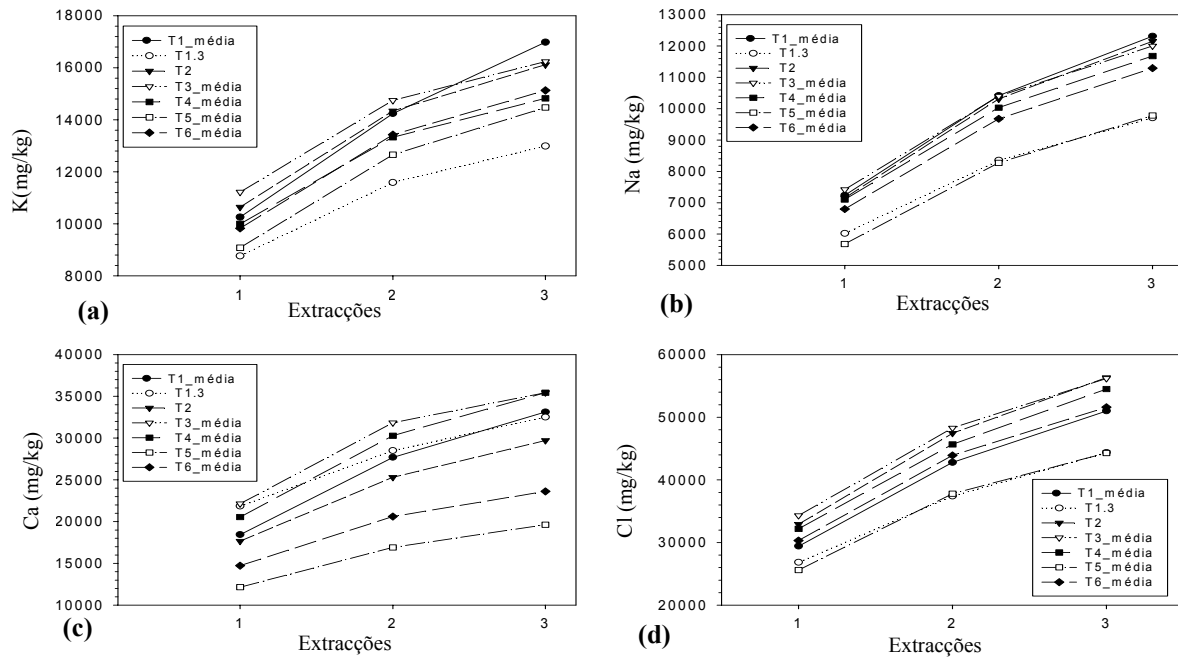


Figura 3.81- Quantidades lixiviadas para os tratamentos T1-T6 (NF X 31-211): (a)- K; (b)- Na; (c)- Ca; (d)- Cl.

Para determinar a significância estatística dos resultados dos tratamentos T1-T6 ao nível dos teores lixiviados dos diversos elementos, foi efectuada uma análise de variância (ANOVA), considerando como hipótese nula, H_0 , que existe igualdade das quantidades médias cumulativas para todos os tratamentos. A Tabela 3.34 resume os resultados obtidos através do *software* STATISTICA. Para o *Pb* foram efectuadas 2 análises ANOVA: inicialmente foram comparados T1 a T6 e concluiu-se que os tratamentos devem ser considerados diferentes entre si; seguidamente o T5 foi excluído da análise ANOVA (por ser o que apresentava resultados mais díspares), tendo sido concluído que os restantes tratamentos (T1, T2, T3, T4 e T6) são estatisticamente iguais. Para o *Cr* foi efectuada uma análise similar, mas neste caso em relação a T4.

Tabela 3.34- Avaliação ANOVA do efeito dos tratamentos T1- T6, em relação ao *Pb*, *Cd*, *Cr*, *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*.

	Tratamentos em análise	F_0	F_{crit}	$p=0,05$ (95%)	Conclusão
Pb	T1 a T6	8,99	5,05	0,015	diferentes
	T1, T2, T3, T4, T6	4,27	6,39	0,094	iguais
Cd	T1 a T6	1,14	5,05	0,311	iguais
Cr	T1 a T6	17,65	5,05	0,003	diferentes
	T1, T2, T3, T5, T6	2,60	6,39	0,189	iguais
K	T1 a T6	8,05	5,05	0,019	diferentes
Na	T1 a T6	44,47	5,05	0,00038	diferentes
Ca	T1 a T6	22,50	5,05	0,0019	diferentes
Cl	T1 a T6	39,51	5,05	0,0005	diferentes

As principais conclusões desta análise são:

- existem diferenças entre os valores médios lixiviados de *Pb*, *Cr*, *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*, nos tratamentos T1 a T6. Apenas em relação ao *Cd* não se observam diferenças significativas entre T1 a T6;
- o tratamento T5 tem efeito positivo e estatisticamente significativo em relação ao *Pb*, o que demonstra a eficácia dos fosfatos nos tratamentos do tipo S/S;
- apenas T4 pode ser considerado estatisticamente diferente em relação ao *Cr*, dando origem a valores superiores nos eluatos;

- na generalidade dos casos, os resultados relativos a T5 (tratamento com fosfatos) parecem indicar ser este o processo mais favorável.

Estudos de lixiviação segundo a metodologia da norma NEN 7345

De acordo com a metodologia da norma NEN 7345, foram também testados dois provetes por tratamento (T1 a T6), produzidos laboratorialmente com base nas formulações indicadas na Tabela 3.25, os quais permaneceram à temperatura ambiente até se proceder à desmoldagem ao fim de 28 dias. O procedimento experimental estabelecido na norma NEN 7345 (Apêndice A) consiste em lixiviar provetes de geometria conhecida, com água destilada e acidificada até pH=4, a qual é renovada após 8 intervalos de tempos predefinidos. Este teste é em geral seleccionado quando estão envolvidas libertações de poluentes controladas por mecanismos difusionais, sendo indicados na Tabela 3.35 os principais parâmetros considerados.

Tabela 3.35 – Parâmetros característicos dos provetes testados de acordo com a norma NEN 7345.

Parâmetro	Condições seleccionadas
Provetes	cilindros com 4cm de diâmetro e 4cm de altura
Solução lixiviante	água destilada com pH=4 (ajuste com HNO ₃)
Renovação dos eluatos	0,25- 1- 2,25- 4- 9-16- 36 - 64 dias
Líquido/volume do sólido	5 ml/cm ³ (em cada uma das 8 extracções)
Condições até a desmoldagem	28 dias em molde plástico estanque e à temperatura ambiente

Os resultados obtidos através deste teste permitirão identificar as características da libertação dos diferentes elementos e calcular parâmetros indispensáveis para cálculos de simulação. A identificação do tipo de mecanismo associado à libertação dos diferentes componentes pode ser obtida de forma gráfica, representando a quantidade cumulativa libertada versus o tempo. Na norma NEN 7345 são requeridos registos relativamente ao pH e à condutividade ao longo das 8 extracções, e as médias dos resultados obtidos para 2 provetes de cada tratamento foram representadas na Figura 3.82 (a)-(b) (no Apêndice E são indicados os valores de pH e condutividade para todos os provetes).

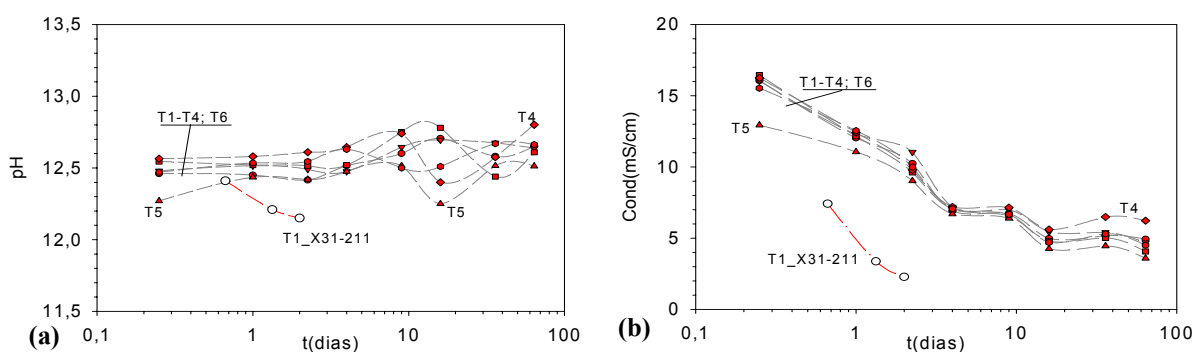


Figura 3.82- (a) pH; (b)- condutividade durante 64 dias (NEN 7345), para T1-T6. Comparação com X 31-211.

O pH dos eluatos mantém-se sempre acima de 12 ao longo das 8 extracções (64 dias), não se observando diferenças substanciais entre os diversos tratamentos. A comparação destes resultados com os obtidos de acordo com a norma X 31-211 (para T1), permite verificar que o pH apresenta uma evolução diferente nas duas situações, o que pode estar relacionado com o facto do período de 16 h do teste X 31-211 não ser suficiente para atingir o equilíbrio químico, principalmente na 2ª e 3ª extracção. Saliente-se que o tempo de cada extracção na norma NEN 7345 vai aumentando de acordo com uma

progressão geométrica. A evolução da condutividade é similar para os tratamentos T1-T4 e T6, observando-se um menor valor para T5 (principalmente nos tempos iniciais). A Figura 3.82(b) mostra que as condutividades dos eluatos da norma X 31-211 são inferiores, sendo a principal razão o facto de L/S neste caso ser 10 L/kg, enquanto que para NEN 7345 a razão L/S é apenas da ordem de 3 L/kg.

A Figura 3.83(a) mostra a fracção solúvel (FS) determinada nos eluatos ao longo das 8 extracções (norma NEN 7345), observando-se também neste caso uma correlação linear entre FS (g/L) e a condutividade. Em relação à percentagem mássica solubilizada, a Figura 3.83(b) permite verificar que apesar das diferenças serem baixas entre os tratamentos T1-T6, o menos eficiente é T2 e o mais eficiente é T5. Nesta figura são também incluídos os valores da FS (%) obtidos para T1 de acordo com a norma X 31-211, podendo observar-se que o grau de solubilização obtido ao longo das extracções é agora idêntico ao registado para a norma NEN 7345 (neste caso o facto de L/S ser diferente não é relevante).

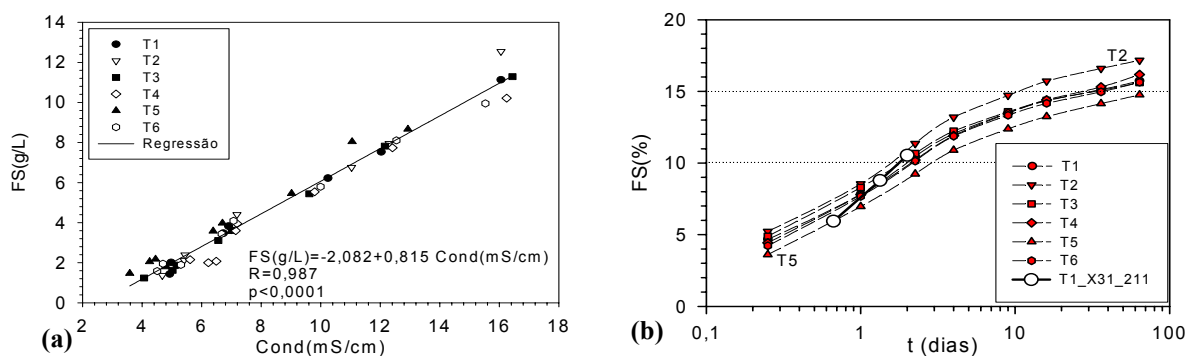


Figura 3.83- (a)- FS (g/L) em função da condutividade; (b)- FS(%) em função do tempo de lixiviação (NEN 7345), para os tratamentos T1-T6.

Na Tabela 3.36 indicam-se as quantidades cumulativas médias lixiviadas em 64 dias, para o *Pb*, *Cd* e *Cr* ($\mu\text{g}/\text{m}^2$), *K*, *Na*, *Ca*, *Cl* (g/m^2) e FS (%), sendo os resultados obtidos para cada provete indicados no Apêndice E. As determinações de *Pb*, *Cd* e *Cr* foram obtidas através de absorção atómica em câmara de grafite, sendo referidos os detalhes relevantes destas análises no Apêndice H. O *K*, *Na* e *Ca* foram obtidos por absorção atómica com chama, o *Cl* por titulação com nitrato de prata, e a fracção solúvel foi obtida evaporando um determinado volume de eluato (tal como é estabelecido na norma NF T 90-029).

Tabela 3.36 - Quantidades cumulativas médias de *Pb*, *Cd*, *Cr*, *K*, *Na*, *Ca*, *Cl* e FS para T1- T6 (NEN 7345).

		T1	T2	T3	T4	T5	T6
Pb	$(\mu\text{g}/\text{m}^2)$	10099	18793	13841	18229	8978	4596
Cd		91	93	87	83	92	85
Cr		1537	1515	1006	7245	1376	1129
K	(g/m^2)	159	163	154	141	152	150
Na		134	135	122	123	111	119
Ca		532	562	493	560	445	424
Cl		592	629	570	571	561	569
FS	(%)	15,7	17,2	15,6	16,2	14,8	15,6

Na Figura 3.84(a)-(f) indicam-se as concentrações de *Pb* medidas nos 8 eluatos ($\mu\text{g}/\text{L}$) e as quantidades cumulativas libertadas ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) para 2 provetes por tratamento, durante 64 dias de lixiviação. Os valores cumulativos indicados nas figuras são relativos ao valor médio libertado dos dois provetes (Tabela 3.36).

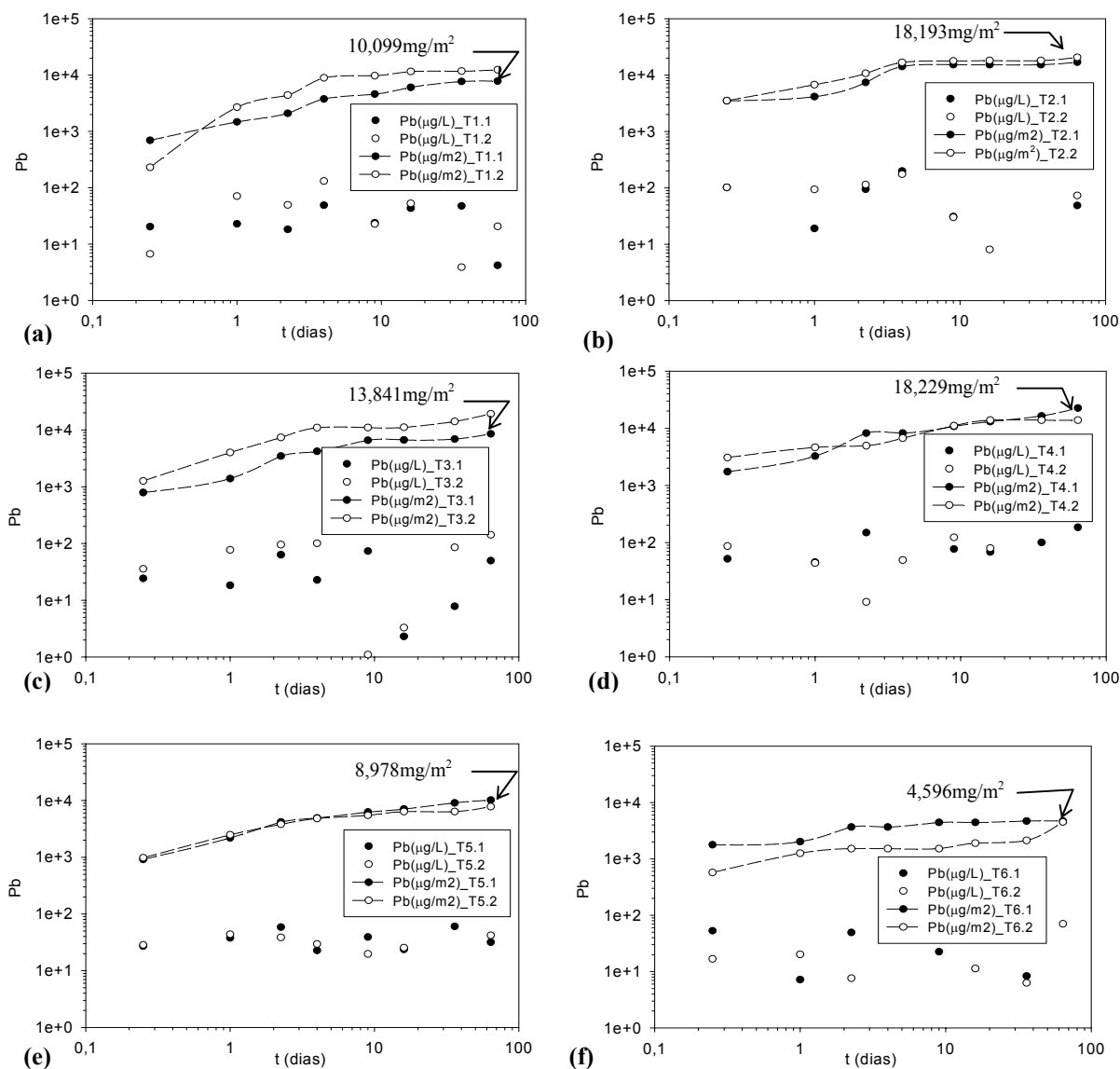
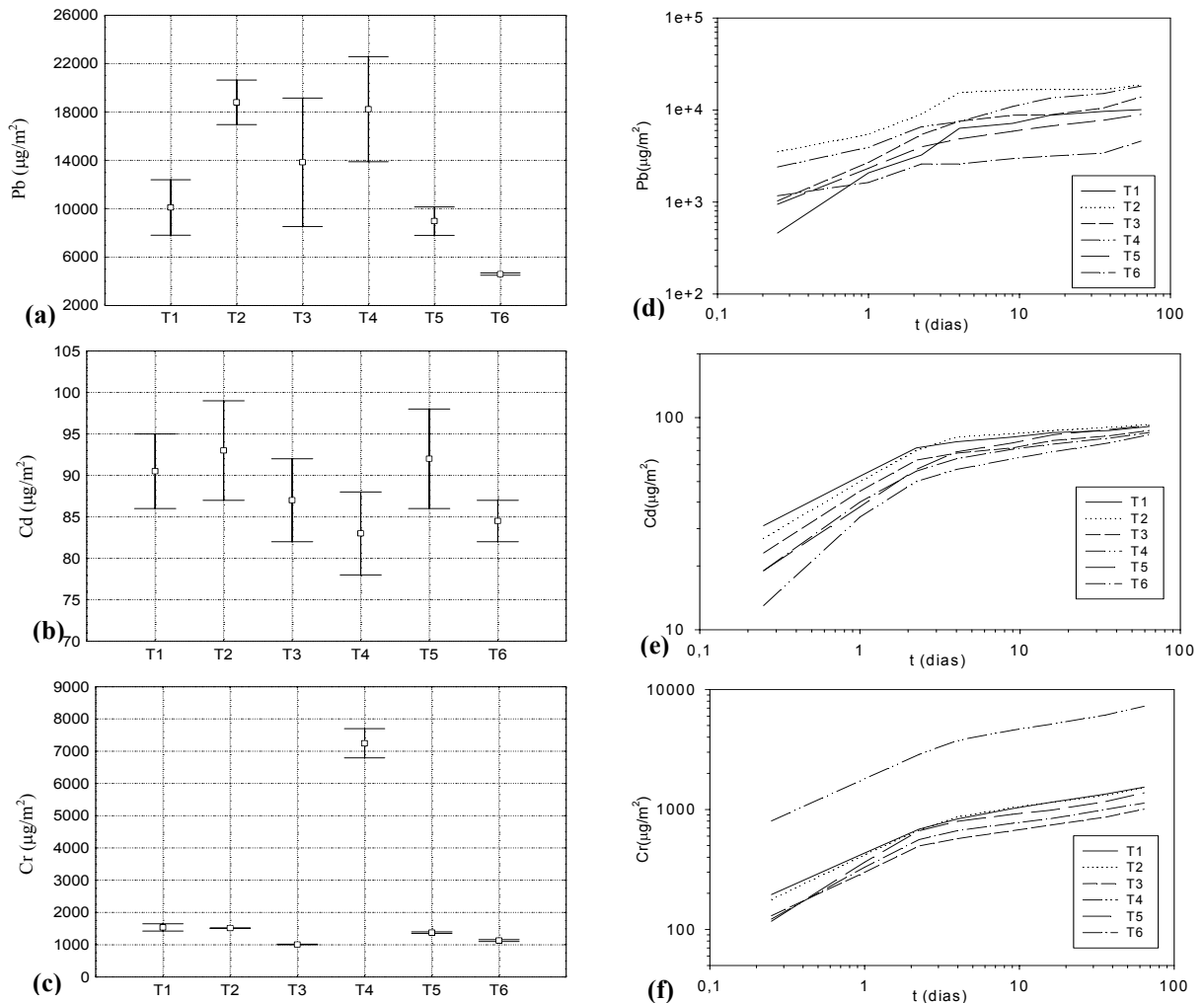
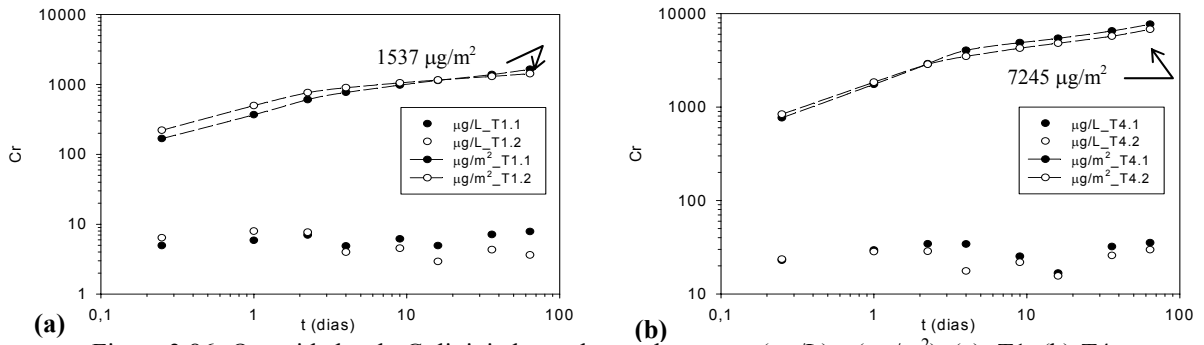
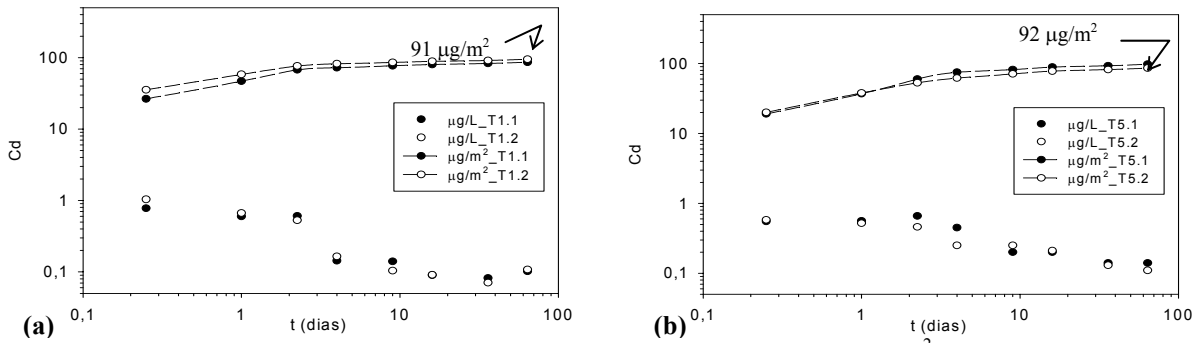


Figura 3.84- Quantidades de *Pb* lixiviadas ao longo do tempo, ($\mu\text{g/L}$) e ($\mu\text{g/m}^2$), de acordo com a norma NEN 7345, para os tratamentos (a)- T1; (b)- T2; (c)- T3; (d)- T4; (e)- T5 e (f)- T6.

As concentrações de *Pb* nos eluatos estão em geral compreendidas entre 10 e 100 $\mu\text{g/L}$, e as quantidades libertadas variam entre 4 a 19 mg/m^2 (no final dos 64 dias). Estes resultados serão analisados com maior profundidade no Capítulo 4, tendo como objectivo designadamente a determinação do tipo de regime de libertação e os coeficientes de difusão efectivos.

Nas Figura 3.85(a)-(b) e Figura 3.86(a)-(b) são indicados para o *Cd* e *Cr* dois exemplos dos perfis típicos obtidos para estes elementos. Apesar das quantidades libertadas de *Cd* e *Cr* serem muito baixas, os resultados dos 2 provetes por tratamento apresentam uma significativa concordância. De referir que enquanto as concentrações de *Pb* presentes requeriam em geral diluições para proceder às quantificações na GFAAS, o mesmo não acontecia para o *Cd* nem para o *Cr*.

A Figura 3.87(a)-(c) evidencia a variabilidade dos valores cumulativos observados no final dos 64 dias, para os 2 provetes por tratamento, não se registando diferenças entre T1 a T6 para o *Pb* e *Cd*, o mesmo não se verificando para o *Cr* no tratamento T4, o qual conduz a libertações superiores. A Figura 3.87(d)-(f) permite a comparação dos resultados dos 6 tratamentos em termos de libertação, sendo cada curva a média dos resultados dos 2 provetes. Os perfis obtidos evidenciam duas regiões com quantidades libertadas diferente, diminuindo as quantidades libertadas de *Pb*, *Cd* e *Cr* após os primeiros 4 dias de lixiviação.



A Figura 3.88(a)-(d) mostra as concentrações em mg/L de *K*, *Na*, *Ca* e *Cl*, para T1 a T6, e na Figura 3.88(e)-(h) podem ser observados os fluxos mássicos por unidade de área (mg/m^2). Nestas figuras são também indicados os perfis de libertação observados para 2 provetes do tipo T1 (referência T1*), relativamente aos quais o tempo de desmoldagem foi de 464 dias.

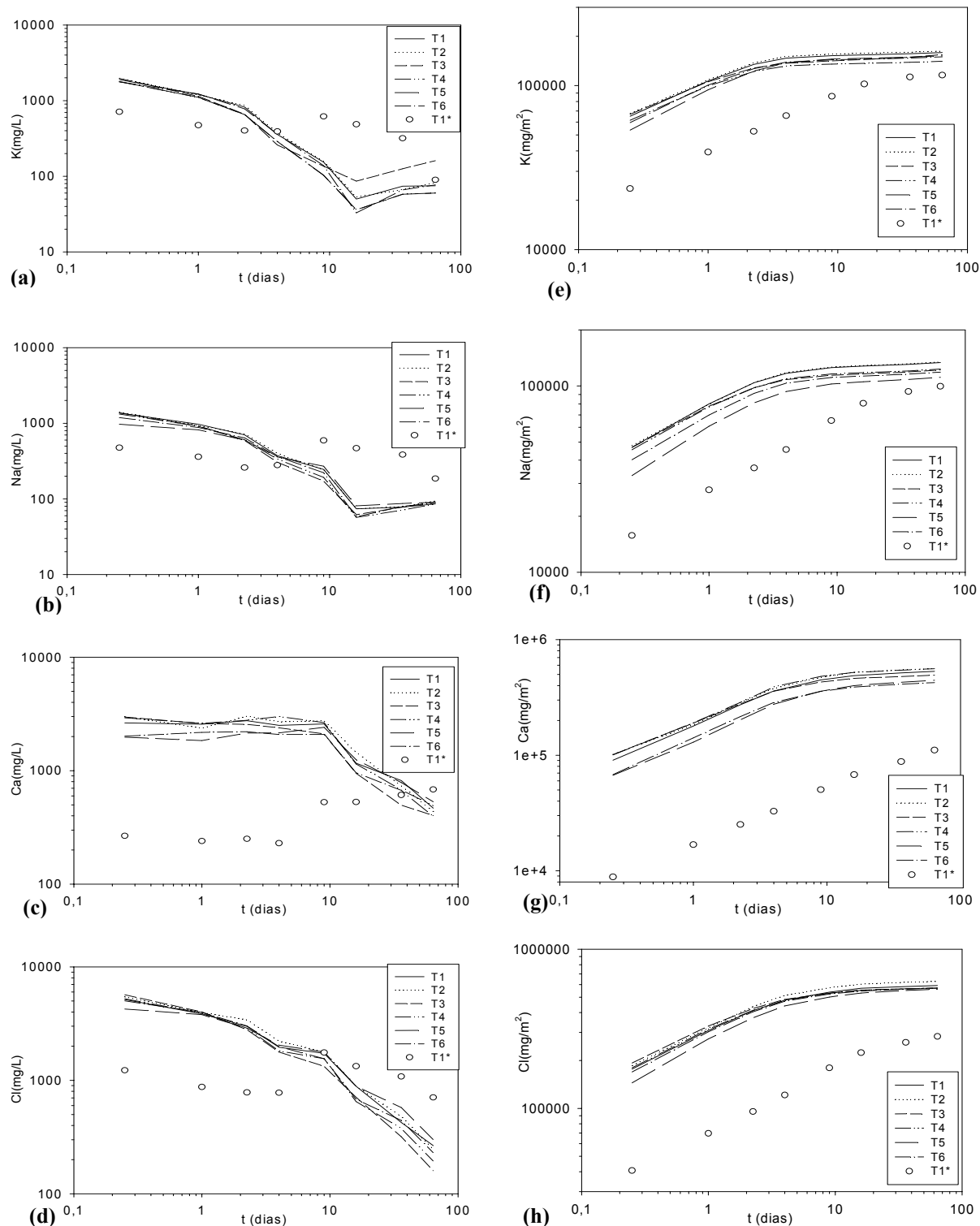


Figura 3.88- Quantidades lixiviadas ao longo do tempo (média de 2 provetes), norma NEN 7345, para T1-T6 e T1* (a)- *K*(mg/L); (b)- *Na*(mg/L); (c)- *Ca*(mg/L); (d)- *Cl* (mg/L); (e)- *K*(mg/m^2); (f)- *Na*(mg/m^2); (g)-*Ca*(mg/m^2); (h)- *Cl* (mg/m^2).

Estes resultados mostram que os comportamentos são análogos para T1-T6, ou seja, a formulação de tratamento não afecta substancialmente as quantidades libertadas. Pelo contrário, as quantidades observadas durante a lixiviação de Tl^* são substancialmente menores de que em T1, o que evidencia o efeito do tempo de desmoldagem nos processos de lixiviação. Tal como foi referido anteriormente, o tempo de desmoldagem geralmente considerado foi 28 dias, uma vez que é um tempo característico no controlo de qualidade de cimentos, designadamente para avaliar a resistência mecânica. As normas de lixiviação utilizadas para testar o material na forma monolítica (X 31-211 e NEN 7345), não estabelecem os tempos de desmoldagem. Os resultados da Figura 3.88 mostram claramente que este é um parâmetro que pode ter uma influência muito relevante nos teores lixiviados.

Os valores cumulativos obtidos para T1 a T6 foram analisados estatisticamente utilizando a metodologia de análise ANOVA, cujos resultados são resumidos na Tabela 3.37. O valor de F_{crit} é neste caso 4,39 (valor tabelado), e deve ser comparado com o valor F_0 calculado, por exemplo através do *software* comercial STATISTICA 6, sendo também indicada no Apêndice D a fórmula de cálculo. O nível de significância p está relacionado com a probabilidade de cometer um erro do tipo I (rejeitar a hipótese H_0 quando esta é verdadeira). Deste modo, se $F_0 > F_{crit}$ ou se $p < 0,05$ pode concluir-se que a hipótese H_0 deve ser rejeitada, ou seja, que os tratamentos dão origem a resultados diferentes.

Tabela 3.37- Resumo da ANOVA às quantidade cumulativas libertadas para T1-T6 (NEN 7345).

	Tratamentos em análise	F_0	F_{crit}	$p = 0,05$ (95%)	Conclusão relativa ao efeito de T1 a T6
Pb	T1 a T6	3,25	4,39	0,091781	iguais
Cd	T1 a T6	0,69	4,39	0,652246	iguais
Cr	T1 a T6	161,9	4,39	0,000003	diferentes
K	T1 a T6	11,54	4,39	0,004918	diferentes
Na	T1 a T6	21,59	4,39	0,000902	diferentes
Ca	T1 a T6	30,50	4,39	0,000341	diferentes
Cl	T1 a T6	9,04	4,39	0,009213	diferentes
FS(%)	T1 a T6	10,86	4,39	0,005761	diferentes

H_0 : Os tratamentos T1 a T6 dão origem a resultados iguais (com 95% confiança).

No caso em análise pode-se concluir que:

- as quantidades cumulativas de *Pb* libertadas no final de 8 extracções, não são estatisticamente distintas, ou seja, não é possível concluir com 95% de confiança se há uns tratamentos mais eficazes do que outros. Contudo, o valor de p é relativamente próximo de 0,05, o que significa que a hipótese de os tratamentos conduzirem a resultados semelhante (H_0) foi aceite mas a margem de certeza é reduzida. Recorde-se que a análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos de acordo com a norma X 31-211 (Tabela 3.34) permitiu concluir que o tratamento com fosfatos (T5) era mais eficiente do que os restantes;
- para o *Cd*, uma vez que $p \gg 0,05$ (13 vezes superior), existe forte evidência estatística para aceitar H_0 , ou seja, nenhum tratamento se destaca em particular em relação a este elemento;
- os resultados relativos ao *Cr* permitem obter $p \ll 0,05$, o que significa que T4 conduz a libertações estatisticamente superiores aos restantes tratamentos;
- para os elementos *K*, *Na*, *Ca* e *Cl* também deve ser rejeitada a hipótese nula, ou seja, há diferenças com significado estatístico entre os tratamentos;
- o problema associado à libertação dos sais pode ser analisado de forma global no parâmetro FS(%), o qual também regista resultados com significado estatístico, podendo concluir-se que a adição de fosfatos na forma H_3PO_4 reduz ligeiramente este parâmetro. Ainda assim, deve salientar-se que as diferenças não permitem eliminar o problema da libertação dos sais solúveis.

3.4- Impacte ambiental

O Decreto-Lei N.º 69/2000 de Maio estabelece o regime jurídico da avaliação do impacte ambiental dos projectos públicos e privados, susceptíveis de produzir efeitos significativos no ambiente [http://www.diramb.gov.pt/]. Neste diploma, o impacte ambiental é definido como o conjunto das alterações favoráveis e desfavoráveis produzidas em parâmetros ambientais e sociais, num determinado período de tempo e numa determinada área em relação a uma situação de referência, resultantes da realização de um projecto, comparadas com a situação que ocorreria, nesse período de tempo e nessa área, se esse projecto não viesse a ter lugar. O impacte ambiental é medido em descritores ambientais, que podem ser por exemplo, a qualidade das águas, do ar e dos solos, o ruído, clima, ordenamento do território, a sócio-economia, geologia e hidrogeologia, a paisagem, fauna e flora, e o património arqueológico e construído. Na matriz de avaliação comparativa dos impactes ambientais, os descritores ambientais são classificados em impacte negativo, positivo ou nulo, significativo ou pouco significativo.

Nesta secção procura quantificar-se o impacte ambiental do resíduo tratado por métodos de estabilização e solidificação/estabilização (S/S) à base de cimento, sendo o solo e a qualidade das águas os descritores mais afectados neste contexto. Os resultados relativos ao resíduo tratado são ainda comparados com os RCP tal qual. A análise é baseada na metodologia holandesa actualmente em vigor, recorrendo ao Decreto sobre Materiais de Construção [*Building Materials Decree* –BMD, 1999]. Esta metodologia é pioneira e provavelmente virá a ser seguida pela UE num futuro próximo, tendo como objectivo quantificar o impacto ambiental de materiais de construção minerais, nos quais poderá ser incluído o material S/S em análise. De notar que o BMD tem subjacente uma política de estímulo à utilização de resíduos como materiais de construção, mas estabelece critérios para proteger os solos e as águas de superfície da poluição devido aos elementos/ compostos lixiviados. Nesta análise, não vão ser considerados compostos orgânicos, uma vez que não fazem parte do âmbito do trabalho. Por outro lado, tal como vai ser demonstrado de seguida, se existir pelo menos um parâmetro que falhe os critérios legais, a aplicação do material como material de construção não é possível, não sendo necessário testar a totalidade dos parâmetros previstos no BMD.

A libertação de poluentes para o meio ambiente ocorre através de processos de lixiviação, sendo a quantidade e a cinética de libertação dependente do tipo de material e da forma como vai ser usado numa dada aplicação. Os limites estabelecidos no Apêndice 2 do BMD tiveram por base os critérios de qualidade do solo e da água, ou seja, o fluxo de potenciais poluentes para o meio ambiente deve ser mantido baixo para não degradar a qualidade dos meios receptores.

Os critérios de análise têm em conta o *valor da carga máxima admissível para o solo (I_{max})*, o qual tem subjacente o princípio de que “*devido ao uso de materiais de construção o I_{max} de uma camada de 1 m de solo não deve exceder em mais de 1% o valor de referência num período de 100 anos*”. Na Figura 3.89 este conceito é indicado de forma esquematizada, e na equação (3.31) indica-se a expressão para determinar I_{max} .

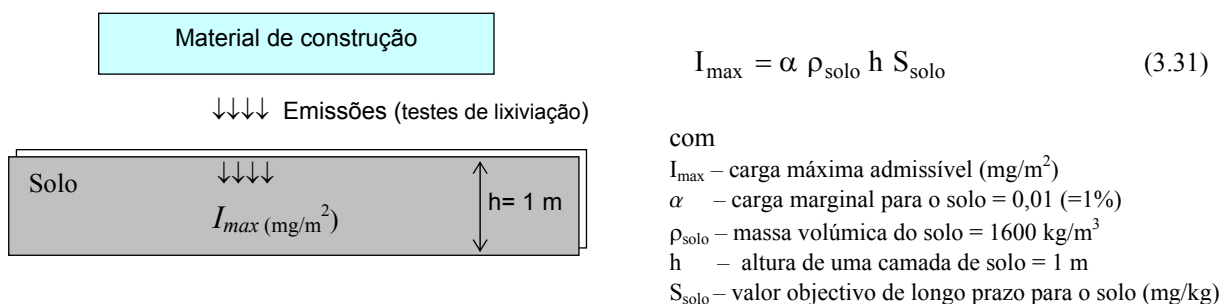


Figura 3.89- Interpretação física do parâmetro I_{max} .

Para que o BMD seja mais fácil de aplicar, os vários materiais de construção são divididos em 5 categorias⁽¹⁴⁾, das quais apenas são relevantes neste caso (i)- materiais de construção na forma monolítica (*M-moulded*) e (ii)- materiais na forma não monolítica (*U-unmoulded*). Por outro lado, é também necessário distinguir se a construção terá lugar sobre o solo, dentro do solo ou em contacto com água.

Atendendo apenas aos componentes inorgânicos (metais e aniões indicados na Tabela 3.38), a classificação dos materiais de construção (monolíticos- *M*; ou não monolíticos-*U*) é efectuada com base na Figura 3.90. Deste modo, tal como vai ser analisado a seguir, partindo de resultados de testes de lixiviação específicos (mg/kg ou mg/m²), é calculado o valor do parâmetro I_c , em relação aos metais e aniões, o qual corresponde ao valor da carga que 1m² de solo vai efectivamente receber devido ao uso do material de construção. Comparando I_c com I_{max} , relativo às categorias 1 e 2, se se observar que pelo menos 1 metal ou anião excede os critérios, conclui-se que o material é não aplicável (NA) como material de construção.⁽¹⁵⁾

Tabela 3.38- Elementos inorgânicos considerados no BMD.

Metais:
As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn
Aniões:
Br ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CN _{complexado} , CN _{livre}

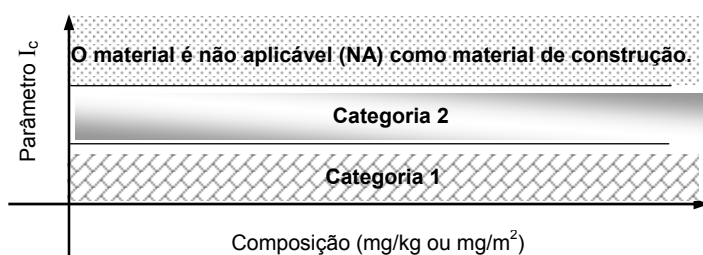


Figura 3.90- Categorias dos materiais de construção com base no valor da composição elementar e no parâmetro I_c .

Os testes de lixiviação permitidos para aplicação do BMD são apenas o NEN 7343 (coluna), NEN 7341 e NEN 7345, os quais foram utilizados no decurso deste estudo. Para avaliar materiais do tipo não-monolítico (*U*) devem usar-se os testes previstos na norma NEN 7343 (teste em coluna, cujas quantidades cumulativas se designam por E(10)) e NEN 7341 (quantidade potencialmente lixiviável, TA); para os materiais monolíticos (*M*) devem ser usados os testes previstos na norma NEN 7345 (cujas quantidades cumulativas se designam E(64)) e NEN 7341.

Em suma, para avaliar o impacte ambiental é necessário traduzir o valor das emissões, E(10) ou E(64), calculadas pelos testes de lixiviação, em parâmetros I_c , os quais correspondem à carga por m² de solo. A conformidade com o BMD só pode ser avaliada após o cálculo de I_c . A fórmula de cálculo de I_c depende do tipo de material de construção (*M* ou *U*) e da forma como se utiliza o material na aplicação prática. O valor de I_c calculado para cada elemento é então comparado com o respectivo valor de I_{max} . Os teste utilizados (NEN7343 e NEN7345) têm subjacentes dois modelos distintos para descrever os processos de lixiviação: percolação e difusão (Figura 3.91).

No caso de ocorrer percolação, Figura 3.91(a), a quantidade libertada para o solo depende da altura do material granular (não monolítico). Pelo contrário, quando o mecanismo de lixiviação é controlado por difusão, Figura 3.91(b), a quantidade que chega ao solo não depende da altura mas sim dos mecanismos difusionais, relativamente aos quais se admitem válidos os pressuposta da Figura 3.91(c). De modo resumido em relação ao estabelecido no BMD, as quantidades I_c são calculadas através da equação (3.32) para o caso de materiais granulares (*U*) ou da equação (3.34) para materiais monolíticos (*M*).

⁽¹⁴⁾ Categorias dos materiais abrangidas pelo BMD: (1)- *clean earth*; (2)- *earth*; (3)- *unmoulded building material*; (4)- *moulded building material*; (5)- *special category* (escórias de incineração de RSU).

⁽¹⁵⁾ Um material que obtenha a classificação (i)- *categoria 1* - pode ser aplicado sem qualquer restrição; (ii)- *categoria 2* - pode ser aplicado com medidas de isolamento específicas; (iii)- *não aplicável* – significa que não pode ser usado como material de construção.

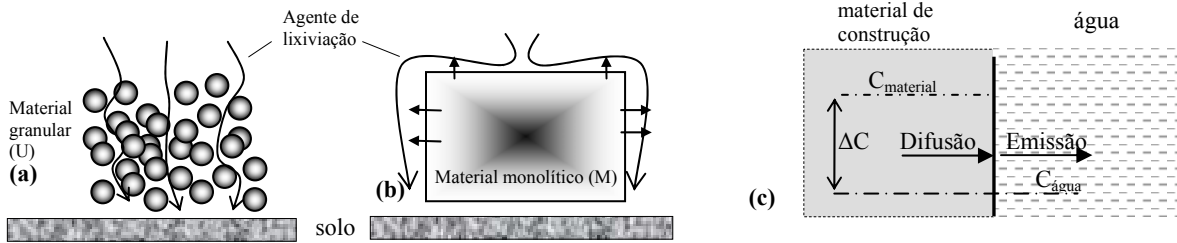


Figura 3.91- Lixiviação por (a)- percolação (NEN 7343); (b)- por difusão (NEN 7345); (c)- Esquema dos pressupostos subjacentes aos fenômenos difusionais.

$$I_c = \rho_b \times h \times (E(10) - E_g) \frac{1 - \exp(-k \times LS_{pratica})}{1 - \exp(-k \times LS_{laboratorio})} \quad (3.32)$$

onde ρ_b é a massa específica do material (kg/m^3), h a altura da aplicação (m), $E(10)$ o valor das emissões medidas no final de 21 dias do teste em coluna (mg/kg), E_g factor de correcção do laboratório para a prática (valor tabelado, mg/kg), k constante tabelada para cada elemento, $LS_{pratica}$ razão líquido/sólido na prática (L/kg), $LS_{laboratorio}$ valor medido no final do teste NEN 7343 ($=10\text{L/kg}$). O valor de $LS_{pratica}$ é calculado através da equação (3.33)

$$LS_{pratica} = y \times N / (\rho_b \times h) \quad (3.33)$$

sendo, em geral, considerado que $y=100$ anos, $N=300$ mm/ano (precipitação anual), $\rho_b=1550$ kg/m^3 e h (m) é a altura seleccionada de acordo com a aplicação pretendida. Na prática, sendo conhecido $E(10)$, a incógnita a decidir é o valor da altura da aplicação h (m). Na Tabela 3.39 são indicados os valores de E_g e k necessários aos cálculos do presente estudo. Com o valor de E_g pretende-se extrapolar os resultados laboratoriais para a prática, sendo considerados aspectos como as variações de temperatura, e o valor de k está relacionado com a taxa de declínio das concentrações nos eluatos das sucessivas fracções (o valor indicado na tabela teve em conta um conjunto vasto de análises).

Tabela 3.39- Valores dos parâmetros E_g e k indicados no Decreto de materiais de construção (BMD).

Metais	E_g (mg/kg)	k	Metais	E_g (mg/kg)	k
<i>Cd</i>	0,021	0,5	<i>Pb</i>	0,8	0,27
<i>Cr</i>	0,09	0,18	<i>Zn</i>	2	0,28
<i>Cu</i>	0,25	0,28	<i>Anião</i>		
<i>Ni</i>	0,63	0,29	<i>Cl</i>	51	0,57

Para o caso de materiais na forma monolítica (M), I_c é calculado através da equação:

$$I_c = E(64d) \times f_{temp} \times f_{ext} \times \sqrt{f_{bev} \times f_{iso}} \quad (3.34)$$

onde $E(64d)$ é o valor das emissões medidas no teste NEN 7345 (mg/m^2); f_{temp} é o factor de correcção da temperatura do laboratório para as condições ambientais de campo (geralmente 0,7); f_{ext} é o factor de extrapolação dos resultados obtidos em 64 dias para 1 ano (no caso de Cl , Br^- e SO_4^{2-}) e para 100 anos no caso dos restantes 15 metais (normalmente $f_{ext}=15$ para os metais e 2,4 para os aniões); f_{bev} é o factor correctivo em relação ao período em que o material está em contacto com água ($f_{bev}=1$ no caso de contacto contínuo e $f_{bev}=0,1$ se o contacto é limitado); f_{iso} é o factor de correcção no caso de serem usadas medidas de isolamento ($f_{iso}=1$ se não for usado isolamento e $f_{iso}=0,1$ no caso de existir isolamento). Neste caso, uma vez conhecido $E(64d)$, apenas é necessário especificar o valor de f_{bev} e f_{iso} . Deve referir-se que os valores indicados como geralmente usados têm por base pressupostos científicos. Por exemplo, o valor usado para $f_{temp}=0,7$ tem por base a relação de Arrhenius entre os

coeficientes de difusão e a temperatura⁽¹⁶⁾, admitindo que no laboratório a temperatura média é 20°C e no meio ambiente é 10°C. O f_{ext} é usado com o objectivo de contabilizar os efeitos do envelhecimento do material, o qual provoca em geral uma diminuição dos coeficientes de difusão efectivos (De).

Com base nos resultados do teste NEN 7341 é também possível fazer inferências, existindo neste caso a vantagem do teste de lixiviação decorrer em 6 h, em oposição aos 21 dias para o teste NEN 7343 e aos 64 dias para NEN 7345, sendo a carga para o solo calculada por:

$$I_b = \rho_b \times h \times E_{bes} \tag{3.35}$$

onde ρ_b é a massa específica do material (kg/m^3), h é a altura da aplicação do material U ou M (m), e E_{bes} valor das emissões medidas no teste NEN 7341 (mg/kg).

A análise de conformidade foi efectuada com base num programa em EXCEL (*Leaching 1.23.xls*; www.Scheurs-Mileuconsultant.nl], e incidiu nos casos indicados na Figura 3.92 e designados por cenário A, B, C, D, e T1 – T6. Assim, para além do material na forma monolítica, resultante dos tratamentos T1 a T6, foi também avaliado o resíduo tal qual (A), o resíduo estabilizado com fosfatos (B) e silicatos (C) e também o material do tratamento T1 na forma granular (D).

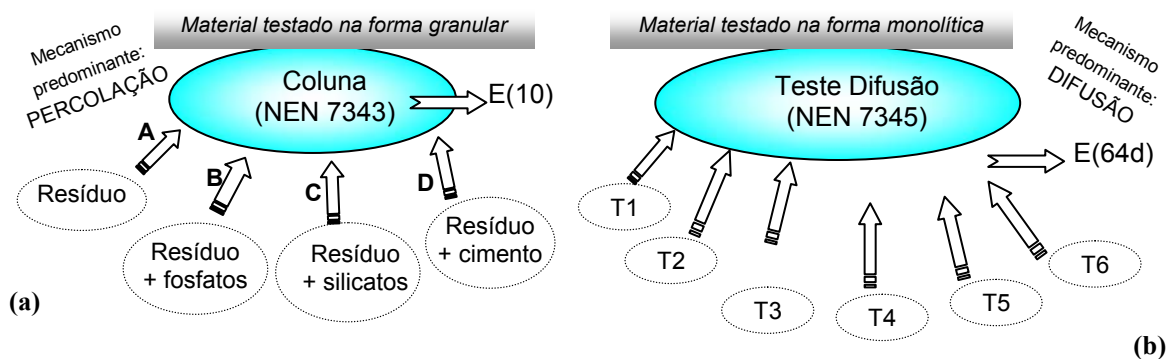


Figura 3.92- Cenários avaliados para materiais de construção na forma: (a)- granular (U); (b)- monolítica (M).

Para classificar o material de construção é necessário especificar a altura (h) da aplicação para os cenários da Figura 3.92(a), e os parâmetros f_{bev} e f_{iso} para os cenários da Figura 3.92(b), os quais estão relacionados com o facto do material monolítico estar em contacto contínuo ou intermitente com água e existir ou não isolamento.

Para os materiais granulares (U) testados em coluna, foram obtidos os resultados indicados nas Tabelas 3.40 a 3.43, nas quais se incluem os valores de $E(10)$ determinados para Cr , Cu , Pb , Ni , Zn e Cl . Os resultados incluem os valores I_c calculados para 2 cenários: aplicações com uma altura $h=0,2$ m (valor mínimo admitido no BMD) e $h= 1$ m. Em cada caso a comparação dos valores de I_c com I_{max} permite classificar o material na categoria 1 (cat.1), categoria 2 (cat.2) ou não aplicável como material de construção (NA). Relativamente ao cenário em que $h=0,2$ m é também indicado o valor da altura máxima, h_{max} , o qual corresponde à altura que pode ser usada para que o material cumpra os requisitos da categoria em que se encontra classificado. Por exemplo, o valor $h_{max}= 0,5$ m indicado na Tabela 3.40 para o Cr , significa que para alturas superiores o material passa a ser classificado na categoria 2. Os resultados permitem concluir que os RCP não cumprem os requisitos mínimos para poderem ser usados como material de construção em relação a Pb , Zn e Cl , uma vez que os respectivos valores de I_{max} são excedidos. A classificação “não aplicável como material de construção” (NA) é válida tanto para $h=0,2$ m como para $h=1$ m, como para qualquer aplicação com altura superior a estes valores.

⁽¹⁶⁾ Relação de Arrhenius entre o coeficiente de difusão a T1 e T2: $pD_{e1} - pD_{e2} \propto (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

Tabela 3.40- Parâmetro I_c e classificação como material de construção no cenário **A** (RCP tal qual).

	A2 (*)	A4 (*)	média E(10) (mg/kg)	h=0,2 m			h= 1 m			I_{max} (mg/m ²)		
	E(10) (mg/kg)	E(10) (mg/kg)		I_c (mg/m ²)		Classificação	$h_{max}(m)$		I_c (mg/m ²)			
				cat.1	cat.2		cat.1	cat.2	cat.1		cat.2	Classificação
Cr	2,33	1,44	1,88	667	196	cat.1	0,5	> 10	3230	224	cat.2	1500
Cu	0,80	0,85	0,83	182	76	cat.1	0,6	> 10	908	94	cat.2	540
Pb	47,6	71,2	59,4	19470	7925	NA	nd	nd	96829	9661	NA	1275
Ni	1,35	2,17	1,76	371	159	cat.1	0,3	> 10	1847	197	cat.2	525
Zn	28,9	36,4	32,7	10117	4233	NA	nd	nd	50361	5196	NA	2100
Cl ⁻	81957	132483	107220	14132930	365728	NA	nd	nd	17409457	367343	NA	87000

(*) - referência das amostras de resíduo; nd- não definida (a classificação é NA- não aplicável como material de construção).

O tratamento do resíduo com fosfatos solúveis, de acordo com os resultados da Tabela 3.41, permite cumprir os limites em relação ao *Zn*, sendo agora classificado na categoria 1; o mesmo não acontece para o *Pb* nem para o *Cl*, relativamente aos quais a classificação continua a ser “não aplicável- NA”. No entanto, o valor de I_c em relação ao *Pb* foi substancialmente reduzido de 7925 mg/m² para 2168 mg/m² (para h= 0,2 m) e portanto relativamente próximo do valor de I_{max} (1275 mg/m²). Em relação aos cloretos, é improvável que se obtenha $I_c < 87000$ mg/m² sem tomar medidas adicionais (como por exemplo a pré-lavagem do resíduo).

Em relação aos resultados do tratamento com silicatos (cenário **C**) expressos na Tabela 3.42, as conclusões são análogas às do cenário **B**, sendo contudo menos favorável neste caso. De notar que o I_c do *Pb* é agora muito superior ao limite de 1275 mg/m². O problema dos cloretos subsiste e como tal o material continua com a classificação *NA*. Também o tratamento com silicatos permite estabilizar o *Zn*, de modo a não ter um impacte ambiental negativo.

Tabela 3.41- Parâmetro I_c e classificação como material de construção no cenário **B** (tratamento com fosfatos).

	A4 (*)	h=0,2m				h=1m			I_{max} (mg/m ²)	
	E(10) (mg/kg)	I_c (mg/m ²)		Classificação	$h_{max}(m)$		I_c (mg/m ²)			
		cat.1	cat.2		cat.1	cat.2	cat.1	cat.2		Classificação
Cr	0,82	271	80	cat.1	1,2	> 10 m	1314	91	cat.1	1500
Cu	0,62	122	51	cat.1	0,9	> 10 m	608	63	cat.2	540
Pb	16,83	5327	2168	NA	nd	nd	26493	2643	NA	1275
Ni	1,63	328	141	cat.1	0,3	> 10 m	1634	174	cat.2	525
Zn	2,97	320	134	cat.1	1,3	> 10 m	1594	164	cat.1	2100
Cl ⁻	123772	16315713	422213	NA	nd	nd	20098289	424078	NA	87000

(*) - referência da amostras de resíduo; nd- não definida.

Tabela 3.42- Parâmetro I_c e classificação como material de construção no cenário **C** (tratamento com silicatos).

	A4 (*)	h=0,2 m				h= 1 m			I_{max} (mg/m ²)	
	E(10) (mg/kg)	I_c (mg/m ²)		Classificação	$h_{max}(m)$		I_c (mg/m ²)			
		cat.1	cat.2		cat.1	cat.2	cat.1	cat.2		Classificação
Cr	0,75	245	72	cat.1	1,3	> 10	1188	82	cat.1	1500
Cu	0,61	119	50	cat.1	0,9	> 10	591	61	cat.2	540
Pb	51,66	16903	6880	NA	nd	nd	84058	8387	NA	1275
Ni	1,50	285	123	cat.1	0,4	> 10	1422	152	cat.2	525
Zn	0,79	0	0	cat.1	> 10	> 10	0	0	cat.1	2100
Cl ⁻	118129	15571542	402956	NA	nd	nd	19181592	404736	NA	87000

(*) - referência da amostras de resíduo. nd- não definida.

Quando o material é tratado apenas com cimento, mas testado na forma granular, os resultados da Tabela 3.43 mostram que são cumpridos os requisitos em relação aos metais analisados (*Cr*, *Cu*, *Pb*, *Ni* e *Zn*) mas não em relação ao *Cl*. A classificação do material em relação aos metais é na categoria 1 ou categoria 2, mas o elevado valor de I_c relativo aos cloretos continua a conferir a classificação de material *NA*. Outro aspecto importante em relação ao *Pb*, é que mesmo neste cenário a sua classificação não ultrapassa a categoria 2, isto é, mesmo que não existisse o problema com o *Cl*, o material só poderia ser utilizado com medidas de isolamento.

Tabela 3.43- Parâmetro I_c e classificação como material de construção no cenário **D** (tratamento com cimento).

	TA E(10) (mg/kg) (mg/kg)		h=0,2m				h=1m				I_{max} (mg/m ²)
			I_c (mg/m ²)		Classificação	h_{max} (m)		I_c (mg/m ²)		Classificação	
			cat.1	cat.2		cat.1	cat.2	cat.1	cat.2		
Cr	18	1,17	401	118	cat.1	0,8 m	> 10 m	1944	135	cat.2	1500
Cu	85,0	0,90	215	90	cat.1	0,5 m	> 10 m	1068	110	cat.2	540
Pb	67,0	4,97	1386	564	cat.2	nd	> 10 m	6892	688	cat.2	1275
Ni	15,0	1,45	269	116	cat.1	0,4 m	> 10 m	1340	143	cat.2	525
Zn	748	0,18	0	0	cat.1	> 10 m	> 10 m	0	0	cat.1	2100
Cl	68173	64140	8451740	218712	NA	nd	nd	10411161	219678	NA	87000

nd- não definida.

A Figura 3.93(a) mostra a dependência de I_c com a altura da aplicação (h) para o *Pb* (mg/m²), observando-se que mesmo no cenário D, não será possível uma aplicação do tipo categoria 1. A Figura 3.93(b) ilustra a mesma análise para os cloretos, sendo evidente que o critério de 87×10^3 mg/m² está muito longe das libertações efectivamente observadas (sempre maior que 2×10^5 mg/m²), pelo que só processos adicionais de tratamento poderão permitir valorização como material de construção.

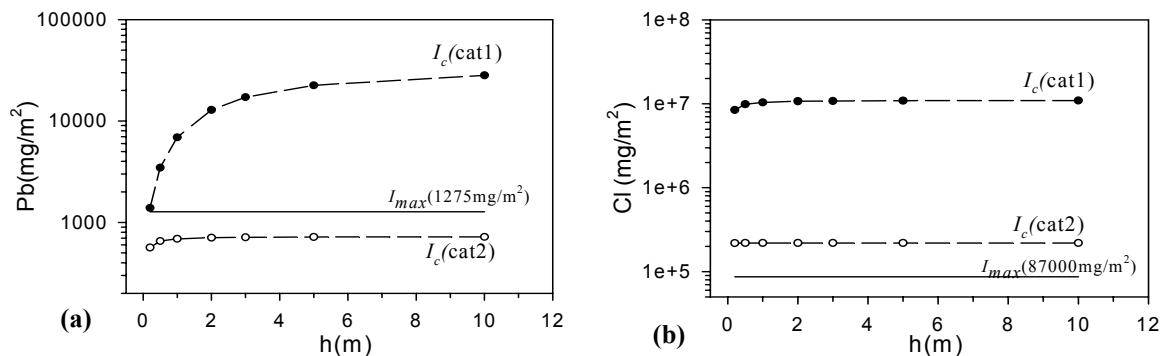


Figura 3.93- Evolução de I_c (cat.1) e I_c (cat.2) em função da altura da aplicação (cenário D): (a)- *Pb*; (b)- *Cl*.

Se por hipótese o resíduo fosse lavado e ocorresse uma remoção de 98% do cloro, então $E(10) = 64140 \times 0,02 = 1283$ mg/kg, e neste cenário I_c (cat.1) = 200137 mg/m²; I_c (cat.2) = 4223 mg/m², valores que ao serem comparados com I_{max} (87000 mg/m²) permitem classificar o resíduo tratado com cimento na categoria 2, ou seja, poderia ser usado como material de construção desde que se providenciem medidas de isolamento adequadas.

Em relação à avaliação dos materiais na forma monolítica (cenários T1 a T6), o cálculo de I_c foi efectuado através da equação (3.34), sendo indicados na Tabela 3.44 os valores para I_c em dois cenários alternativos: quando é tido em conta a diminuição dos coeficientes de difusão ($f_{ext}=15$) e no caso menos conservativo em que não se atribui qualquer importância a este aspecto ($f_{ext}=24$). Nesta tabela são também indicados os valores medidos para E(64d), tendo o *Cd*, *Cr* e *Pb* sido determinados por absorção atômica em câmara de grafite e o *Cl* por titulação com nitrato de prata. Da análise dos resultados conclui-se que tanto o *Cd* como o *Cr* não constituem qualquer impacte ambiental negativo,

podendo o material ser usado na cat.1 (note-se o baixo valor de I_{max} em relação ao Cd : 12 mg/m²). Em relação ao Pb apesar de se observarem algumas diferenças nos diversos tratamentos (T1-T6), o valor de I_c permite agora classificar o material sempre na cat.1. Pode então concluir-se que apesar do tipo de tratamento T1 -T6 ter influência nos valores de I_c o impacte ambiental esperado para os diversos metais (Cd , Cr e Pb) é pouco significativo. No entanto, em relação ao Cl o problema persiste, ou seja, nem na forma monolítica o material é aplicável como material de construção. Esta metodologia de análise permite obter uma conclusão muito importante: em todos os cenários testados a classificação global obtida foi sempre *Não Aplicável (NA)* como material de construção.

Tabela 3.44- Parâmetro I_c e classificação como material de construção nos cenários **T1-T6** (material monolítico).

T1	E(64) (mg/m ²)	$f_{temp}=0,7; f_{ext}=15$			$f_{temp}=0,7; f_{ext}=24$			I_{max} (mg/m ²)
		I_c (mg/m ²)		Classificação	I_c (mg/m ²)		Classificação	
		catg.1	catg.2		catg.1	catg.2		
Cd	0,09	1,0	0,3	cat.1	1,5	0,5	cat.1	12
Cr	1,54	16	5	cat.1	26	8	cat.1	1500
Pb	10,10	106	34	cat.1	170	54	cat.1	1275
Cl	592147	994807	314586	NA	994807	314586	NA	87000
T2								
Cd	0,09	1,0	0,3	cat.1	1,6	0,5	cat.1	12
Cr	1,54	16	5	cat.1	26	8	cat.1	1500
Pb	18,79	197	62	cat.1	316	100	cat.1	1275
Cl	628762	1056320	334038	NA	1056320	334038	NA	87000
T3								
Cd	0,09	0,9	0,3	cat.1	1,5	0,5	cat.1	12
Cr	1,01	11	3	cat.1	17	5	cat.1	1500
Pb	13,84	145	46	cat.1	233	74	cat.1	1275
Cl	570074	957725	302859	NA	957725	302859	NA	87000
T4								
Cd	0,08	0,9	0,3	cat.1	1,4	0,4	cat.1	12
Cr	7,25	76	24	cat.1	122	38	cat.1	1500
Pb	18,23	191	61	cat.1	306	97	cat.1	1275
Cl	571381	959920	303553	NA	959920	303553	NA	87000
T5								
Cd	0,09	1,0	0,3	cat.1	1,5	0,5	cat.1	12
Cr	1,38	14	5	cat.1	23	7	cat.1	1500
Pb	8,98	94	30	cat.1	151	48	cat.1	1275
Cl	560838	942209	297953	NA	942209	297953	NA	87000
T6								
Cd	0,08	0,9	0,3	cat.1	1,4	0,4	cat.1	12
Cr	1,13	12	4	cat.1	19	6	cat.1	1500
Pb	4,60	48	15	cat.1	77	24	cat.1	1275
Cl	569240	956323	302416	NA	956323	302416	NA	87000

I_c (cat.1) é calculado com $f_{bev}=f_{iso}=1,0$; I_c (cat.2) é calculado com $f_{bev}=0,1$ e $f_{iso}=1,0$; Para o cloro $f_{ext}=2,5$.

Na Figura 3.94 são colocados em evidência os resultados da Tabela 3.44 em relação aos valores de I_c calculados para os cenários T1-T6, relativamente ao Cd , Cr , Pb e Cl , sendo evidente que o Cd , Cr e Pb cumprem com uma margem considerável o limite, I_{max} . Note-se que para o Cd , apesar dos valores de I_c serem muito baixos (cat.1: ≈ 1 mg/m²; cat.2 $\approx 0,3$ mg/m²) o valor de I_{max} é neste caso também muito baixo (12 mg/m²). A Figura 3.94(d) evidencia para o cloro, um aspecto diferente em relação aos outros elementos, uma vez que para além do limite I_{max} ser sempre excedido, o valor de E(64) situa-se entre os valores I_c para a categoria 1 e categoria 2. Este facto significa que o valor determinado no teste NEN 7345 (mg/m²) é superior ao que se observará num cenário real em que se aplique o material devidamente isolado.

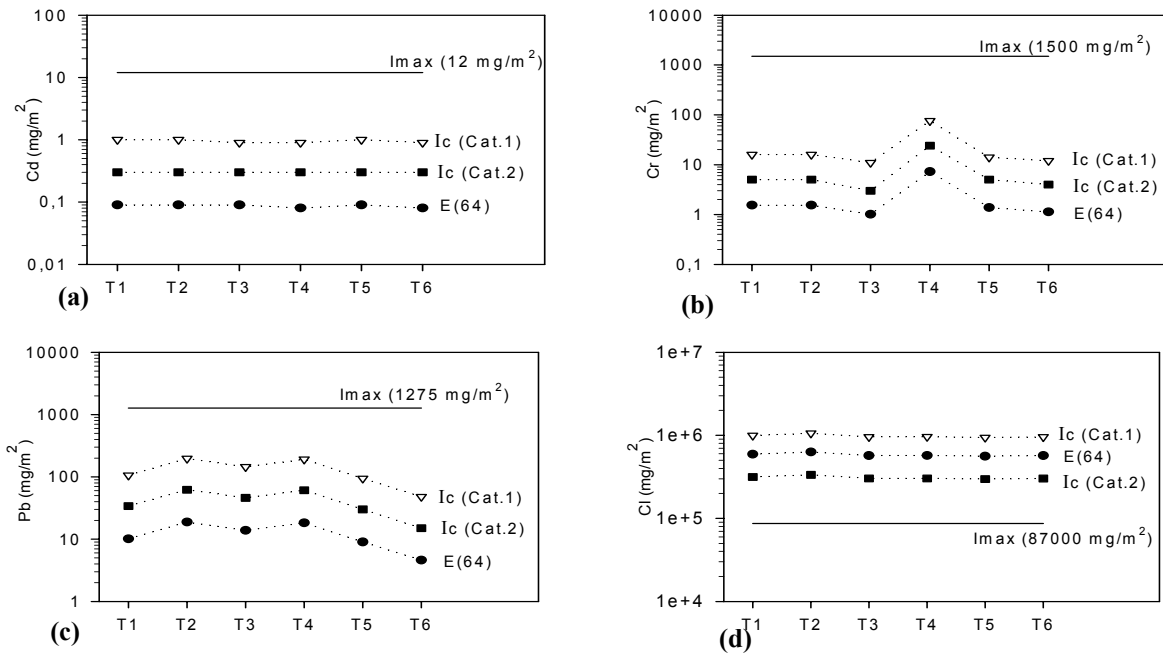


Figura 3.94- Comparação de I_c e das emissões $E(64)$ com I_{max} (limite) nos cenários T1-T6: (a)- Cd ; (b)- Cr ; (c)- Pb e (d)- Cl .

Na Figura 3.95 compara-se o comportamento do Pb nos diversos cenários analisados, podendo verificar-se que na forma granular o material dificilmente pode ser usado, uma vez que I_{max} é excedido. O recurso a fosfatos solúveis (cenário B) reduz as emissões, mas I_c pode ultrapassar I_{max} . As aplicações na forma monolítica seriam, em relação a este elemento, possíveis até na categoria 1, e o recurso adicional a aditivos reactivos, apesar de evidenciar algum aumento de eficácia, não altera a classificação.

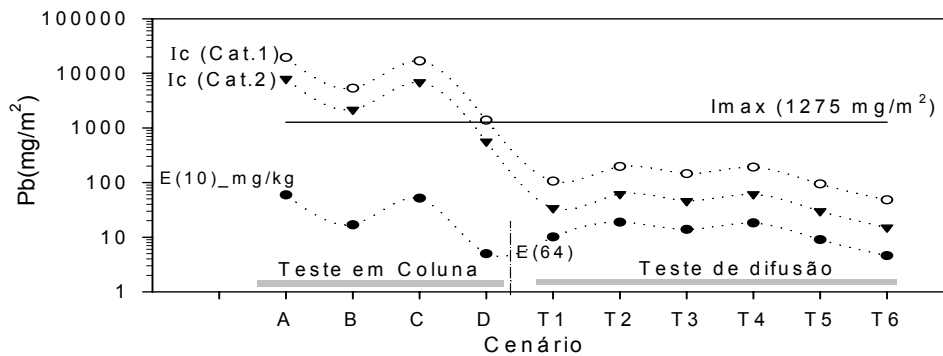


Figura 3.95- Comparação das emissões de Pb , $E(64)$ ou $E(10)$ e de I_c com I_{max} (limite) nos cenários A-D e T1-T6.

Em relação ao Cr , a Figura 3.96 mostra um comportamento análogo, podendo concluir-se que em princípio este elemento não constitui problema ambiental, pelo menos na categoria 2, podendo em alguns casos ser usado na categoria 1. De notar que a altura da aplicação (0,2 m ou 1 m) pode mudar a classificação do material no que diz respeito ao Cr . Na forma monolítica, este elemento não constitui impacto ambiental negativo para o meio ambiente.

Em relação ao Cl , a Figura 3.97 mostra claramente que sem medidas adicionais, o material nunca cumpre os requisitos para ser usado como material de construção, sendo I_{max} sempre excedido. A classificação final, tal como foi referido acima, é que o material é não aplicável (NA) em qualquer dos cenários testados.

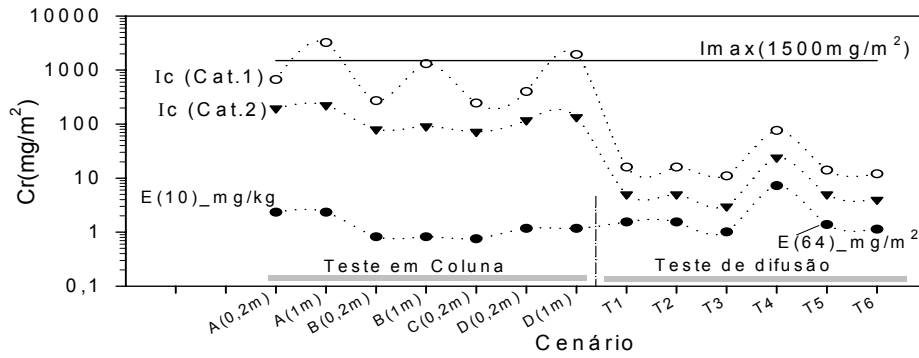


Figura 3.96- Comparação das emissões de Cr , $E(64)$ ou $E(10)$ e de I_c com I_{max} (limite) nos cenários $A-D$ e $T1-T6$.

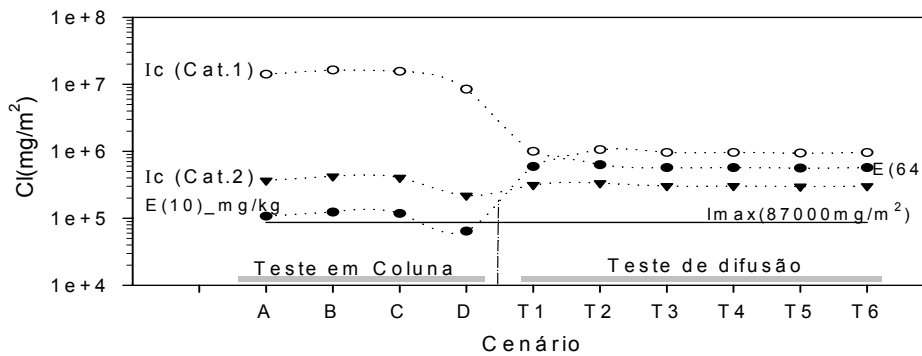


Figura 3.97- Comparação das emissões de Cl , $E(64)$ ou $E(10)$ e de I_c com I_{max} (limite) nos cenários $A-D$ e $T1-T6$.

As Figuras 3.98 e 3.99 permitem avaliar a percentagem de remoção de cloretos que tem de se observar para que os materiais granulares e monolíticos possam ser aplicados como materiais de construção. Considerando, por exemplo, as emissões da amostra $A2$, cujo valor de $E(10)=81957\text{mg/kg}$ para os testes em coluna, a Figura 3.98 mostra a variação de I_c para duas aplicações ($h=0,2\text{ m}$ e $h=1\text{ m}$) em função da redução de cloro na amostra. Por exemplo, o cenário referido por $A2/2$ traduz uma situação em que a quantidade de cloro inicial foi reduzida para metade, e $A2/20$ para uma redução de 20 vezes.

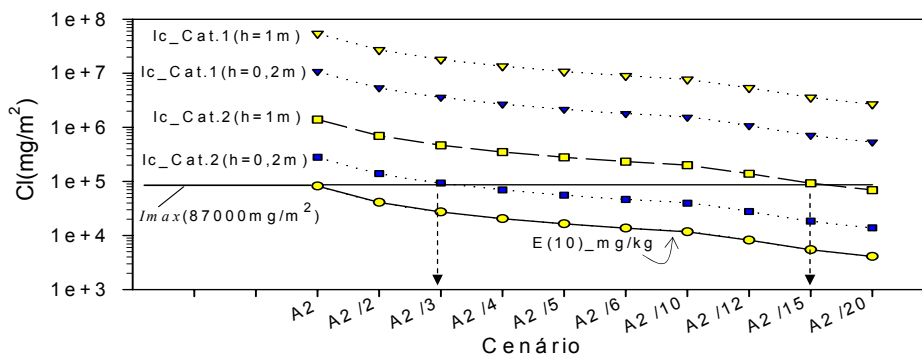


Figura 3.98- Parâmetro I_c relativamente a Cl para o material na forma granular e aplicações de $h=0,2\text{ m}$ e $h=1\text{ m}$.

Os resultados da Figura 3.98 permitem concluir que a amostra $A2$ só pode ser utilizada numa aplicação como material de construção na forma granular na categoria 2, numa aplicação com apenas $0,2\text{ m}$ de altura, se a quantidade inicial de cloro for reduzida para $1/3$. Para ser possível utilizar este material na categoria 1, nem uma redução de 20 vezes na quantidade de cloro seria suficiente. As aplicações com 1 m de altura requerem uma redução da quantidade inicial de 15 vezes. Recorde-se que

o teor de cloro presente no resíduo pode ser muito superior ao caso em análise; por exemplo, a amostra A4 é caracterizada por $E(10) = 132482 \text{ mg/kg}$, enquanto que para a amostra A2 $E(10) = 81957 \text{ mg/kg}$.

Na Figura 3.99 indica-se uma análise análoga, mas para o cenário de aplicações com o material na forma monolítica (para o caso particular do tratamento T1), sendo evidente o efeito da redução no valor de $E(64)$ no parâmetro I_c calculados para a categoria 1 e categoria 2.

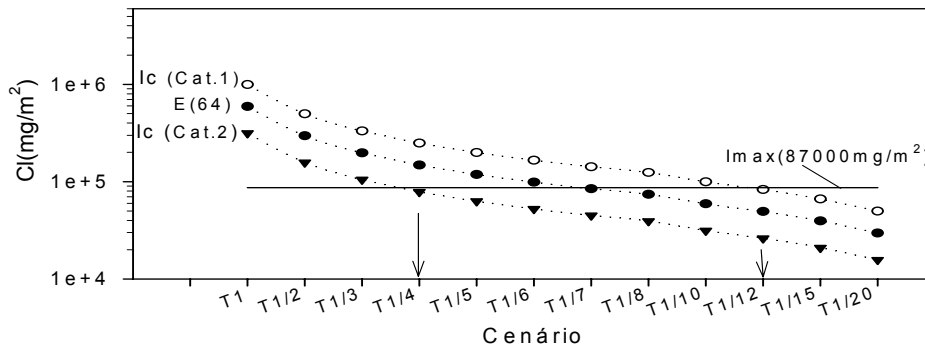


Figura 3.99- Parâmetro I_c relativamente a Cl para o material na forma monolítica.

Neste caso, uma redução de 4 vezes, em relação ao caso de referência (T1) já permitiria aplicações do material na categoria 2. Contudo, para ser possível aplicações na categoria 1 (sem qualquer medida de isolamento) só uma redução de 12 vezes seria suficiente.

Esta análise permite concluir que o impacto negativo no meio ambiente deste resíduo pode estar sobretudo relacionado com o elevado teor de cloretos, uma vez que os metais pesados podem ser estabilizados utilizando por exemplo fosfatos ou silicatos solúveis.

3.5- Conclusões

Os resíduos de controlo de poluição (RCP) de incineração são classificados na Lista Europeia de Resíduos (LER) como resíduo perigoso, o que tendo em vista a protecção ambiental obriga a que sejam tratados antes da sua deposição em aterro. De acordo com o Anexo II da Portaria 209/2004, as características de perigo atribuíveis aos RCP são a toxicidade (devido à presença de elevados teores de metais pesados) e a possibilidade de originar lixiviados com características de perigo. Os metais mais problemáticos dos RCP são o *Pb* e *Cr*, bem como o elevado teor de cloretos e a fracção solúvel.

Numa primeira fase foi avaliada a estabilização dos metais utilizando aditivos químicos, tendo sido testados fosfatos solúveis (H_3PO_4), silicatos solúveis ($Na_2O.SiO_2$), carbonatos (Na_2CO_3), agentes de quelação ($C_4H_{10}NNaS_2$), sulfuretos ($NaHS$) e glioxal ($C_2O_2H_2$). Apesar de todos estes aditivos serem benéficos em relação aos metais tóxicos, e em particular em relação ao *Pb*, foram seleccionados os fosfatos e silicatos atendendo ao custo/eficiência, relativamente aos quais foram realizados estudos mais aprofundados. Tal como era esperado, estes aditivos não afectam de forma significativa a fracção solúvel, uma vez que têm uma interacção reduzida com as espécies associadas aos sais solúveis, mas garantem o cumprimento dos limites legais em relação a todos os metais.

Para a estabilização dos RCP com fosfatos e silicatos, o estudo da influência do pH nos processos de lixiviação mostrou que os fosfatos são em geral mais vantajosos em toda a gama de pH, e em particular em relação ao *Pb*. Os silicatos perdem em geral a eficácia para a gama ácida, uma vez que sofrem solubilização nestas condições. A capacidade de neutralização de ácidos (ANC) é pouco afectada devido ao tratamento com silicatos, sendo significativamente reduzida ao tratar o resíduo com fosfatos (H_3PO_4). Através de um desenho de experiências (factorial fraccionado: 2^{5-1}) foi possível concluir que no tratamento com silicatos, o tempo de mistura e a temperatura de mistura são variáveis

pouco relevantes, sendo importante a razão L/S, o pH e o volume de silicatos adicionado. A avaliação da estabilização através de testes em coluna mostrou que só os fosfatos garantem os limites legais para poder considerar o resíduo como não perigoso em relação aos metais (principalmente para o *Pb*). Contudo, tanto os fosfatos como os silicatos não permitem cumprir o limite em relação aos cloretos, pelo que o tratamento de estabilização não altera a designação de resíduo perigoso.

Numa segunda fase foram avaliados métodos de solidificação/estabilização (S/S), nomeadamente o utilizado no processo industrial, o qual consiste em adicionar ao resíduo uma determinada quantidade de cimento (CEM IV) e água, de modo a obter um material sólido. A lixiviação de provetes na forma monolítica, permitiu concluir que o processo industrial garante o tratamento em relação aos metais pesados, com uma eficiência de retenção próxima dos 100%, tendo-se verificado que a fracção solúvel apresenta valores próximos do valor limite de 10%. Deve salientar-se que as quantidades libertadas por processos de lixiviação de produtos de S/S são tanto menores quanto maior for o tempo de cura.

Num estudo comparativo de 6 formulações alternativas, foi avaliado o tratamento industrial, o efeito da redução de 20% da quantidade de cimento, a substituição de 50% de cimento por 50% de cinzas volantes de carvão, a utilização de cimento CEM II, o tratamento industrial com fosfatos e o tratamento industrial com silicatos. As diferentes formulações apresentam início e fim de presa distintos, sendo o tratamento com fosfatos o que revela menores tempos. Todos os tratamentos cumprem os requisitos mínimos em relação à resistência mecânica (>1 MPa), verificando-se que a utilização de cinzas de carvão conduz a um menor valor. A utilização de fosfatos reduz a quantidade disponível de *Pb* para lixiviação e dá origem a menores fracções solúveis. Apesar do problema dos sais solúveis não ser inteiramente resolvido neste caso, o tratamento com fosfatos cumpre o requisito de que $FS < 10\%$. Análises de variância (ANOVA) permitiram concluir que o teor de *Pb* libertado é também menor neste tratamento quando comparado com os restantes casos, e que o teor de *Cr* é superior quando se utiliza CEM II.

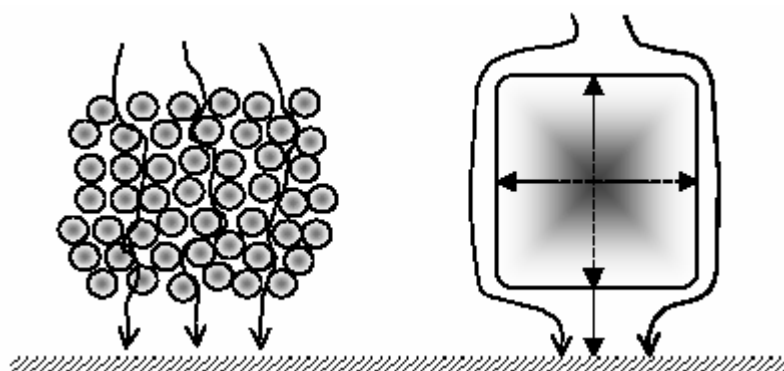
O estudo de impacte ambiental foi realizado com base no decreto de materiais de construção holandês, o qual tem como objectivo estimular a utilização de resíduos como materiais de construção, mas protegendo em simultâneo o meio ambiente em relação os elementos/compostos libertados através dos lixiviados. Esta metodologia permitiu concluir que em relação aos metais, o material obtido a partir de tratamentos de solidificação/estabilização (S/S) cumpre os requisitos mínimos para poder ser usado como material de construção (na categoria 1, ou seja, sem qualquer medida de protecção). Contudo, as elevadas quantidades de cloretos libertadas, continuam a conferir uma classificação de material de construção “não aplicável”. O problema dos cloretos só pode ser ultrapassado se o seu teor for reduzido em 4 vezes, e ainda assim são requeridas medidas de isolamento. Esta análise demonstrou mais uma vez, que o resíduo tal qual não cumpre os requisitos mínimos em relação ao *Pb*, *Zn* e *Cl*, e após estabilização com fosfatos e silicatos o problema dos metais pesados é ultrapassado, mas não o que diz respeito aos cloretos.

Como conclusões finais, pode referir-se que uma das maiores dificuldades de tratamento deste resíduo está relacionada com o elevado teor de sais solúveis, os quais limitam a aplicação dos produtos de tratamento resultantes tanto dos processos de estabilização com aditivos reactivos como de processos de solidificação/estabilização. No entanto, do ponto de vista técnico, os tratamentos testados permitem assegurar facilmente os requisitos em relação aos metais pesados.

Capítulo 4

Modelação de fenómenos de transporte por difusão

- 4.1- Introdução
- 4.2- Modelos matemáticos
- 4.3- Avaliação do mecanismo de libertação
- 4.4- Coeficientes de difusão efectiva
- 4.5- Factores de retenção física e química
- 4.6- Simulação dos resultados experimentais
- 4.7- Conclusões



4.1- Introdução

O tratamento de resíduos de controlo de poluição (RCP) de incineração mais frequentemente usado ao nível da Europa baseia-se nas estratégias de solidificação/estabilização (S/S), sendo o cimento o agente ligante mais utilizado. Apesar das matrizes à base de cimento serem muito compactas, constituídas sobretudo por silicatos de cálcio hidratados (CSH) e fases cristalinas (*e.g.* portlandite), são ainda assim estruturas porosas, passíveis de serem afectadas por processos de lixiviação, os quais induzem gradientes de concentração no sólido. Nos poros da matriz existe fase líquida com uma elevada força iónica, contendo principalmente OH^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ e Na^+ [Samson *et al.*, 2000]. Depois das fases iniciais de hidratação estarem completas, a fase líquida permanece num estado de equilíbrio termodinâmico metastável com as várias fases sólidas, e durante o tempo de vida destes materiais a composição do fluido dos poros pode ser modificada devido à penetração de iões externos (cloretos e sulfatos) e/ou à lixiviação dos iões presentes na solução intersticial. Deste modo, o potencial impacte ambiental dos produtos monolíticos resultantes de tratamentos S/S ocorre sobretudo devido à libertação de poluentes inorgânicos para o solo e para os meios aquáticos.

A libertação dos poluentes dos produtos S/S para o meio ambiente é principalmente influenciada por factores de carácter físico do sólido (permeabilidade, tortuosidade, porosidade, durabilidade) e químico (pH, potencial de redução, alcalinidade, complexação). O fenómeno de erosão é um factor externo que pode também influenciar a durabilidade do material sólido, e no caso da probabilidade de desintegração ser elevada, a libertação dos poluentes deve ser avaliada no laboratório desintegrando o material. Os factores externos que têm mais influência ao nível químico são pH, actividade biológica e a absorção de CO_2 . De facto, a absorção de CO_2 por superfícies de produtos alcalinos expostas à atmosfera, pode baixar o pH até valores na ordem de 8-9, o que pode ser muito significativo para os processos de lixiviação de alguns elementos [Sanchez *et al.*, 2002; Alba *et al.*, 2001]. Também a elevada concentração de cloretos ou ácidos orgânicos nos lixiviados podem actuar como agentes complexantes, promovendo os processos de lixiviação.

Neste capítulo, a libertação de poluentes dos produtos S/S será analisada do ponto de vista matemático, sendo por isso fundamental identificar o tipo de mecanismos associados à libertação dos diferentes componentes. Um modo de proceder a este tipo de análise consiste na representação gráfica da quantidade cumulativa libertada (mg/m^2) das diversas espécies em função do tempo, numa escala log-log. De acordo com a literatura podem ser distinguidos os casos indicados na Figura 4.1 [van der Sloot *et al.*, 1997; IAWG, 1997]:

- *Libertação controlada por difusão* - identificada por um declive de $\approx 0,5$, sendo possível neste caso, calcular os coeficientes de difusão efectivos, a tortuosidade e o factor de retenção químico;
- *Esgotamento ("depletion") das espécies consideradas* - pode ocorrer na fase final da lixiviação, observando-se diminuição da quantidade libertada, devido a uma diminuição da quantidade inicialmente presente. Este comportamento pode ser identificado se depois de um declive de $\approx 0,5$ se observarem declives menores que 0,35;
- *Libertação com atraso* - ocorre quando o início da libertação dos contaminantes não coincide com o início do teste de lixiviação;
- *Lavagem da superfície ("wash-off")* - a camada superficial dissolve-se rapidamente sendo o declive inicial menor que 0,35;
- *Dissolução dos componentes móveis ("washout")* - ocorre quando a dissolução da superfície do material é mais rápida do que a difusão através dos poros da matriz. Neste caso, o declive inicial é ≈ 1 , mas tende a diminuir. Graficamente esta situação é idêntica à libertação com esgotamento;
- *Mudança nas condições químicas* - a taxa de libertação de um componente pode alterar-se durante o decurso do teste devido a mudanças nas condições químicas da matriz sólida ou da solução (por exemplo, mudanças no potencial redox, no pH, ou diminuição das espécies químicas que limitam a solubilidade na água dos poros da matriz). Neste caso as curvas de libertação podem ser muito diversas.

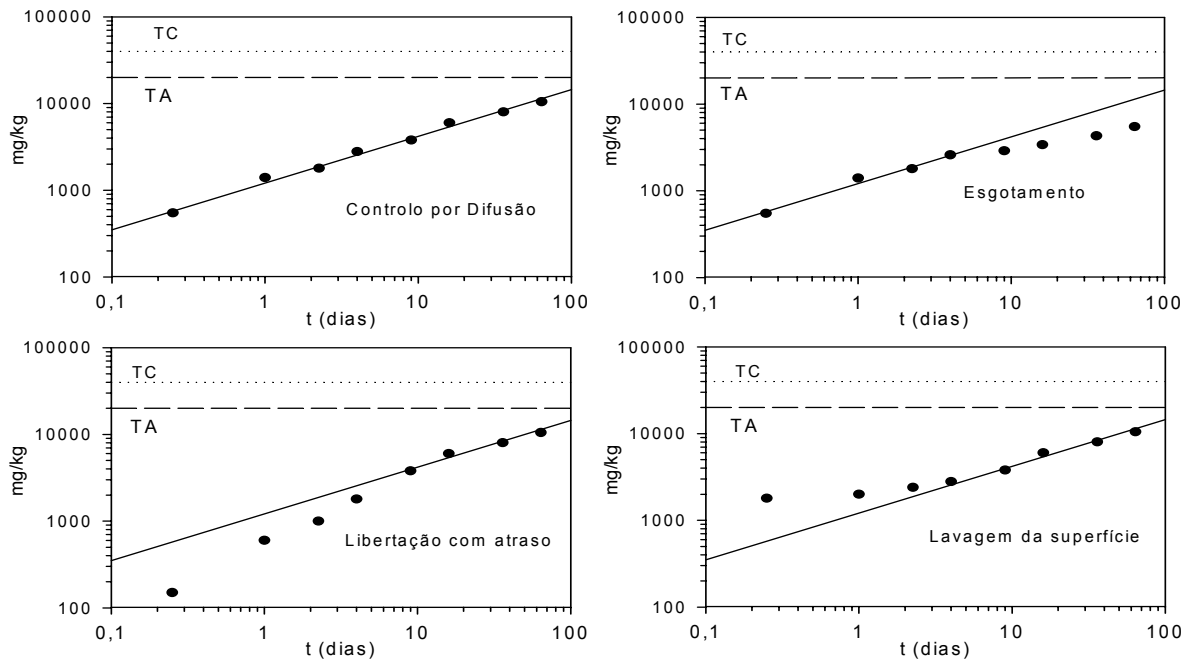


Figura 4.1- Padrões de libertação observáveis no teste NEN 7345. TC= conteúdo elementar total; TA= quantidade potencialmente lixiviável [com base em van der Sloot *et al.*, 1997].

Na literatura podem ser encontrados diversos estudos que abordam os processos de lixiviação susceptíveis de ocorrer em materiais na forma monolítica, resultantes de:

- tratamentos S/S a resíduos perigosos, como sejam os resíduos de incineração de RSU [Sanchez *et al.*, 2000; Barna *et al.*, 2000a,1997; Mangialardi *et al.*, 1999, 2003; IAWG, 1997];
- tratamentos S/S a outros resíduos [Poon *et al.*, 2001; Pereira *et al.*,2001; Park, 2000; Lo *et al.*, 2000];
- tratamentos de solidificação de solos contaminados [Jing *et al.*, 2004].
- materiais de construção à base de cimento [Harris *et al.*, 2002; Moudilou *et al.*, 2002];

Os estudos de lixiviação utilizam muito frequentemente estratégias que consistem em colocar provetes monolíticos em contacto com líquido, o qual é renovado em tempos predeterminados, seguindo protocolos do tipo do estabelecido na norma NEN 7345 [Cai *et al.*, 2004; Sakanakura *et al.*, 2003; Todorovic *et al.*, 2003; Alba *et al.*, 2001; van der Sloot, 2000; Barna *et al.*, 2000a; Kosson *et al.*, 1996,2002] ou métodos análogos [Guo *et al.*, 1999; Batchelor, 1998; Diet *et al.*, 1998].

Se por um lado as políticas europeias promovem a utilização de resíduos como materiais de construção, existe por outro lado, uma preocupação crescente em avaliar o impacte ambiental de modo que essa utilização não seja nefasta. Por outras palavras, o objectivo é reutilizar/reciclar mas sem perigo para os ecossistemas onde esses materiais vão ser aplicados. Neste âmbito, se a experimentação é uma estratégia fundamental, os modelos matemáticos devem ser encarados como uma metodologia complementar para compreender os problemas e antever cenários difíceis ou morosos de observar na prática. A Figura 4.2 esquematiza a relação desejável entre os dois tipos de abordagens: experimentação/modelação.

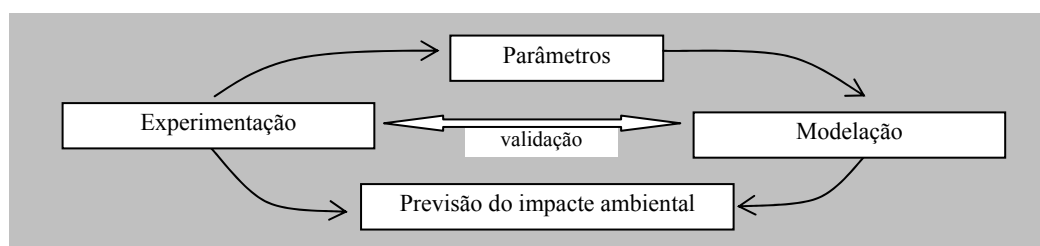


Figura 4.2 - Estratégia integrada de previsão do impacto ambiental com base na experimentação e na modelação.

Tendo sido a experimentação largamente abordada nos capítulos anteriores, este capítulo tem como objectivos principais validar um modelo matemático, estimar parâmetros (nomeadamente coeficientes de difusão efectivos), e analisar os perfis de concentração desenvolvidos na matriz sólida como consequência dos processos de lixiviação.

4.2- Modelos matemáticos

A utilização de modelos matemáticos, na análise dos processos de lixiviação de materiais à base de cimento, permite prever a libertação de iões do material (avaliação do impacte ambiental), conhecer os perfis de concentração como consequência dos fluxos mássicos através da matriz e a sua eventual degradação/desintegração. Na literatura podem encontrar-se diversas abordagens de simulação. Exemplos de modelos matemáticos para estudar a lixiviação de materiais de cimento, tais como pastas, argamassas e betão podem ser encontrados nos estudos de Kosson *et al.* (2002), Castellote *et al.* (2001), Snyder *et al.* (2001), Samson *et al.* (2000), Mainguy *et al.* (2000), Barbarulo *et al.* (2000) e Johannesson (1997). Em alguns casos as matérias primas são “dopadas” com contaminantes sintéticos ou é efectuada a incorporação de resíduos [Guo *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2001]. Em relação aos resíduos de incineração de RSU, também existem alguns estudos onde são confrontadas as observações experimentais com as simulações baseadas em modelos matemáticos [Cai *et al.*, 2004; Rémond *et al.*, 2002b; Barna *et al.*, 1997; Moszkowicz *et al.*, 1994].

4.2.1- Classificação dos modelos

Sendo possível classificar os modelos matemáticos para modelar a libertação de poluentes a partir de materiais S/S de diversas formas, vamos considerar a classificação indicada por Garrabrants *et al.* (2003), que considera a divisão dos modelos em dois grandes grupos: determinísticos/estocásticos, podendo ser incluídos em cada grupo os modelos indicados na Figura 4.3 e descritos a seguir.

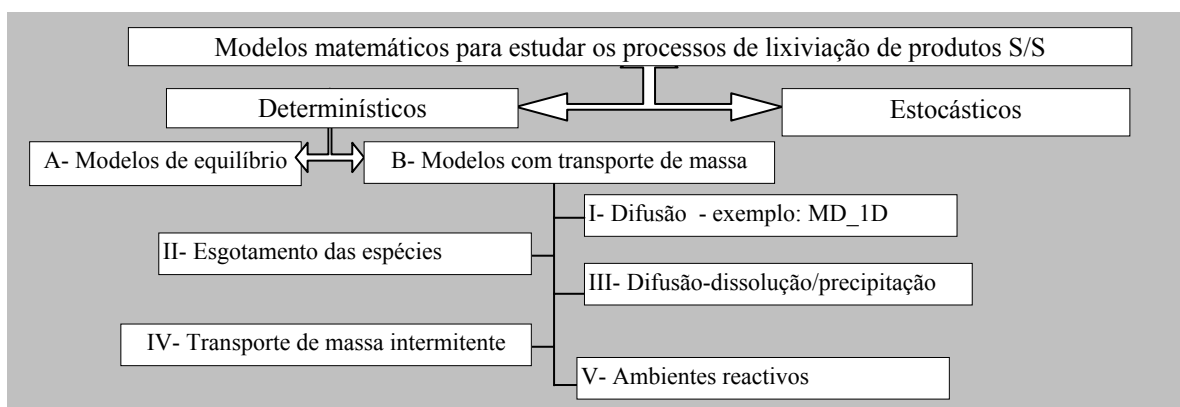


Figura 4.3- Classificação de diferentes tipos de modelos matemáticos para estudar os processos de lixiviação.

O problema dos resíduos tratados com cimento pode ser abordado na forma granular, simulando um cenário em que ocorra desintegração da matriz sólida. Neste caso, um *modelo de equilíbrio* (A) simples pode constituir uma primeira aproximação para estimar a quantidade libertada num determinado intervalo de tempo. Neste caso pode ser adequado utilizar a metodologia indicada atrás na secção 3.4, quando se analisou o impacte ambiental, recorrendo-se à equação (3.32). A previsão das quantidades libertadas para o meio ambiente de materiais granulares pode também ser obtida através de modelos que incluam a difusão nas partículas [Fallman, 1997] ou ainda através de

modelos mais sofisticados, que incluam por exemplo, eventuais fluxos convectivos se a lixiviação ocorrer por processos de percolação [Lapidus, 1992; Tiruta-Barna *et al.*, 2000; Poon *et al.*, 2001]. Mesmo quando ocorre movimento através das partículas (percolação), como é o caso de sistemas do tipo coluna, e se o caudal for baixo, o conceito de CSTR pode ser usado para estudar a libertação de poluentes. Poon *et al.* (2001) destacam o facto dos coeficientes de difusão efectivos poderem aumentar consideravelmente quando há percolação.

Os modelos que se baseiam no *transporte de massa* (B, Figura 4.3), podem ser mais ou menos complexos, dependendo do detalhe com que se analise a realidade. Admitindo que o transporte de massa ocorre apenas devido aos gradientes de concentração na matriz, pode ser usado um modelo do tipo I- *modelo de difusão semi-infinita* (MD-1D), o qual tem sido amplamente usado na literatura [Cai *et al.*, 2004; Sakanakura, 2003; Moudilou *et al.*, 2002; Barna *et al.*, 2000a; Guo *et al.*, 1999; Batchelor 1998; Kosson *et al.*, 1996; Moszkowicz *et al.*, 1994]. Este é também o modelo que vai servir de base ao presente estudo, e que será descrito com maior detalhe mais à frente. Na literatura têm vindo a ser referidas algumas limitações deste modelo [Snyder *et al.*, 2001; Samson *et al.*, 2000; Barna *et al.*, 1997], sendo reconhecido em particular, que tendo apenas em conta a difusão os resultados poderão ser menos satisfatórios quando o gradiente de pH entre o sólido e o líquido é acentuado [Garrabrants *et al.*, 2003] ou quando a lixiviação das espécies depende significativamente do pH [Batchelor, 1998]. Em geral, este modelo sobrestima as quantidades libertadas (modelo conservativo) na ausência de factores externos, pelo que deve ser considerado como simulando o pior cenário [Kosson *et al.*, 2002]. Quando o modelo *MD_1D* não se revela satisfatório, podem ser consideradas outras abordagens, tal como se indica na Figura 4.3. Por exemplo, podem considerar-se modelos tipo II- que integram o esgotamento das espécies [Barna *et al.*, 1997]; tipo III- que consideram interações do tipo dissolução/precipitação [Tiruta-Barna *et al.*, 2000; Batchelor, 1998]; tipo IV- que englobam a heterogeneidade da matriz [Sanchez *et al.*, 2002b]; tipo V- que consideram os *ambientes reactivos*, como por exemplo o efeito da carbonatação [Tiruta-Barna *et al.*, 2001] ou o transporte de massa intermitente [Garrabrants *et al.*, 2003]. Alternativamente aos modelos determinísticos, podem ser usados modelos estocásticos, os quais se baseiam na variabilidade dos parâmetros e das condições específicas do cenário em análise, através de técnicas do tipo Monte Carlo [Sanchez e Kosson, 2005].

4.2.2- Modelo difusional a 1-dimensão (MD-1D)

Sendo o modelo difusional a 1-dimensão o utilizado no presente estudo, apresenta-se de seguida a sua descrição detalhada. A difusão pode ser definida como o movimento de espécies químicas devido à influência de gradientes de concentração. O fluxo molar, J , por unidade de área e tempo ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$) é estabelecido pela 1ª lei de Fick:

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (4.1)$$

onde D é o coeficiente de difusão (m^2/s), C a concentração (mol/m^3) e x o comprimento na direcção do fluxo. O transporte por difusão através de uma geometria genérica pode ser traduzido por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D_e \nabla C) \quad (4.2)$$

Considerando o transporte por difusão a uma dimensão (1D) ^(a), a conhecida 2ª lei de Fick estabelece que o fluxo difusional na direcção x é:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{e,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (4.3)$$

^(a) Por exemplo, para geometria cilíndrica, a 2ª Lei de Fick é: $\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{er,i} \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right] + D_{ea,i} \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right]$

sendo c_i a concentração da espécie i no fluido intersticial (mg/m^3), t o tempo (s), $D_{e,i}$ o coeficiente de difusão efectivo da espécie i (m^2/s) e x a direcção do transporte por difusão (m). Pelo facto de se considerar como única forma de transporte a difusão, este modelo é também conhecido na literatura como modelo de difusão de Fick (*Fickian diffusion model*) [Kosson *et al.*, 2002]. A solução matemática da equação (4.3) depende das condições iniciais (CI) e condições fronteira (CF) que forem estabelecidas, e neste estudo vamos admitir como válidas as condições indicadas na Figura 4.4-(c).

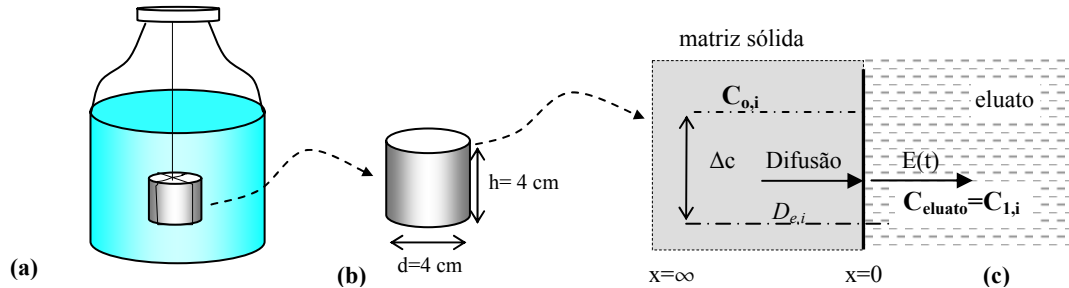


Figura 4.4- (a)- Configuração usada para estudar a libertação de poluentes de materiais monolíticos (NEN 7345); (b)- provete cilíndrico; (c)- pressupostos em relação à difusão unidimensional numa estrutura semi-infinita.

A solução matemática para a equação (4.3) é a indicada na equação (4.5) e foi inicialmente proposta por Crank (1956), considerando como condições iniciais (CI) e condições fronteira (CF) as indicadas na equação (4.4). A equação (4.5) permite conhecer o efeito da difusão a uma dimensão num meio com espessura semi-infinita.

$$\left\{ \begin{array}{l} CI : c_i(x,0) = C_{o,i} \\ CF : c_i(0,t) = C_{1,i} \quad ; \quad c_i(\infty,t) = C_{o,i} \end{array} \right. \quad (4.4)$$

$$\frac{c_i(x,t) - C_{1,i}}{C_{o,i} - C_{1,i}} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{e,i} t}} \right) \quad (4.5)$$

em que $c_i(x,t)$ é a concentração da espécie i (mg/m^3) na posição x para o tempo t ; $C_{o,i}$ a concentração de i para $t=0$, a qual se admite constante e igual à observada quando x tende para infinito; $C_{1,i}$ a concentração de i para $x=0$. A função erf (*error function*) é definida por [Jost, 1970].^(b)

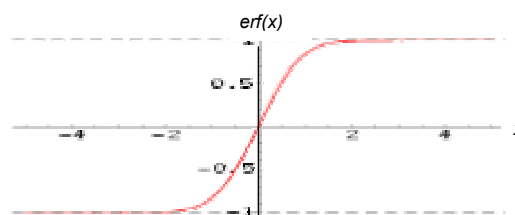
$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi \quad (4.6)$$

^(b) De acordo com Jost (1970) a função de erro erf surge frequentemente associada à resolução das equações de difusão, e entre outras possui as seguintes propriedades:

$$\text{erf}(\infty)=1; \quad \text{erf}(-x)=-\text{erf}(x); \quad \frac{d}{dx}(\text{erf } x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2); \quad \frac{d^2}{dx^2}(\text{erf } x) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} x \exp(-x^2);$$

Pode definir-se a função complementar $\text{erfc} = 1 - \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-\xi^2) d\xi$;

Graficamente a função erf tem a forma:



Os valores da função erf podem também ser obtidos através da série de Maclaurin,

$$erf(p) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n \frac{p^{2n+1}}{(2n+1)n!} \right] \quad (4.7)$$

sendo os primeiros termos desta série : $erf(p) \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} (p - \frac{1}{3}p^3 + \frac{1}{10}p^5 - \frac{1}{42}p^7 + \frac{1}{216}p^9 + \dots)$

As hipóteses subjacentes ao modelo $MD-ID$ são as seguintes:

- as espécies químicas que se solubilizam estão inicialmente presentes com concentração $C_{o,i}$ (mg/m^3), a qual é uniforme em todo o volume do sólido, e vai permanecer constante pelo menos em $x=\infty$ durante todo o tempo de lixiviação;
- na interface sólido-líquido (superfície do sólido) a concentração $C_{1,i}$ permanece constante, e se houver renovação frequente do líquido, esta concentração pode ser considerada ≈ 0 ;
- o sólido fica saturado com água desde o início da lixiviação e não ocorrem alterações físicas nem químicas relevantes na matriz em relação ao fluxo difusional;
- a difusão controla a transferência de massa no sólido, e os coeficientes de difusão efectivos $D_{e,i}$ (m^2/s) são considerados constantes no tempo e no espaço.

Considerando que $C_{1,i} \approx 0$, a derivada de $c_i(x,t)$, para $x=0$ é obtida da equação (4.5):

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0} = J_{lib} = C_{o,i} \sqrt{\frac{D_{e,i}}{\pi t}} \quad (4.8)$$

Esta equação traduz o fluxo libertado por difusão, J_{lib} ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) para o meio lixiviante num tempo t , e aplicando logaritmos à equação (4.8), verifica-se que o fluxo difusional é proporcional a $-0,5 \log(t)$. Para determinar a quantidade libertada até ao instante t , $E(t)$, deve proceder-se à integração de (4.8), resultando:

$$E(t) = 2 C_{o,i} \sqrt{\frac{D_{e,i} t}{\pi}} \quad (4.9)$$

onde $E(t)$ é expresso em mg/m^2 , $C_{o,i}$ a concentração inicial no sólido (mg/m^3), $D_{e,i}$ o coeficiente de difusão (m^2/s) e t é o tempo (s). A quantidade $C_{o,i}$ é determinada experimentalmente através da norma NEN 7341 (*Total Availability*, TA), sendo os resultados obtidos em mg/kg , TA_i . Assim, a equação (4.9) pode ser reescrita na forma:

$$E(t) = 2 \rho TA_i \sqrt{\frac{D_{e,i} t}{\pi}} \quad (4.10)$$

onde ρ é a massa específica da matriz (kg/m^3). Nesta equação está implícito que a quantidade libertada, $E(t)$, é proporcional a $t^{1/2}$, ou seja, logaritmando a equação (4.10) pode concluir-se que na representação $\log(E)$ vs $\log(t)$ deve obter-se uma recta com declive $1/2$, se o mecanismo de libertação for apenas controlado por difusão. A representação de $E(t)$ em função do tempo, permitiu anteriormente identificar os padrões de libertação indicados na Figura 4.1.

Integrando a equação (4.8) entre t_{i-1} e t_i , obtém-se que:

$$D_{e,i} = \pi \left(\frac{E(t)}{2 \rho TA_i (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})} \right)^2 \quad (4.11)$$

onde $E(t)$ é a quantidade libertada entre t_{i-1} e t_i e permite calcular $D_{e,i}$ com base em apenas uma determinação experimental. Contudo, e tal como será referido mais adiante, na prática devem ser usados o número máximo de pontos experimentais que se ajustarem ao modelo.

Para estimar a quantidade libertada, quando se prevê que possa ocorrer esgotamento durante o intervalo de tempo experimental, deve considerar-se uma análise tridimensional. Na literatura podem

ser encontradas diversas soluções analíticas para inúmeras geometrias e condições iniciais e fronteira [Crank 1955; Jost 1970; Cussler 1997]. Em alternativa, às soluções analíticas referidas acima, podem ser usados métodos numéricos para resolver os modelos matemáticos de maior complexidade, devendo salientar-se que o problema em causa deve ser resolvido tendo em conta o regime transiente do transporte por difusão. De acordo com Brouwer *et al.* (2003) a profundidade de penetração, l , dos efeitos de transporte de massa por difusão pode ser calculada através da equação:

$$l = 2\sqrt{\pi D_e t} \quad (4.12)$$

que pode ser obtida da equação (4.5), se $C_{l,t}=0$ e $c_i(x,t)=C_{o,i}$, isto é, pretende-se que a função $\text{erf}(x/(4D_{e,i}t)^{0,5})$ seja aproximadamente igual à unidade. A equação (4.12) permite concluir que quando estão envolvidos coeficientes de difusão efectivos baixos, os efeitos da lixiviação fazem-se sentir numa profundidade reduzida e vice-versa. Assim, para uma espécie com baixa mobilidade, por exemplo, com $D_e=3,16 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ($pD_e=12,5$), a zona do sólido afectada por difusão num período de 64 dias não deve exceder 4,7mm. Como a norma de lixiviação usada sugere uma dimensão mínima dos provetes ≥ 40 mm, e por razões de simetria, significa que apenas 23,5% de cada semi-espessura é afectada durante os ensaios. Efectuando uma análise similar para uma espécie que tenha elevada mobilidade, por exemplo com $D_e=1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ($pD_e=11$), a zona afectada seria 2,6 cm, podendo deste modo ocorrer esgotamento. Neste caso, as dimensões mínimas dos provetes a testar deveriam ser superiores a 5 cm. Em termos práticos, como os mecanismos de transporte de massa são complexos estas estimativas podem traduzir a realidade com maior ou menor rigor. Por exemplo, Mainguy *et al.* (2000) analisaram a zona afectada de uma pasta de cimento, em relação à dissolução da portlandite, e concluíram que as frentes de degradação eram 1,4 mm em 3 meses e 2,1 mm em 7 meses. Naquele estudo foi observado que a quantidade de Ca libertada é proporcional à raiz quadrada do tempo, num período superior a 100 dias, ou seja, que o modelo difusional é válido.

4.3- Avaliação do mecanismo de libertação

O procedimento experimental indicado na norma NEN 7345^(c) tem sido amplamente usado para determinar as quantidades libertadas de materiais sólidos por processos de lixiviação [Cai *et al.*, 2004; Todorovic *et al.*, 2003; Christensen *et al.*, 2003; Sakanakura *et al.*, 2003; Barna *et al.*, 2000a; Kosson *et al.*, 1996, 2002; IAWG, 1997, Moszkowicz *et al.*, 1994]. Também no presente estudo foi seguida a metodologia descrita naquela norma com o objectivo referido acima (análise efectuada no Capítulo 3), sendo agora utilizada para:

- avaliar o mecanismo de libertação de diversas espécies;
- calcular os coeficientes de difusão efectivos, no caso de se confirmar que o mecanismo de libertação é controlado por processos difusionais.

O procedimento experimental (NEN 7345) consiste em 8 extracções com água acidificada (pH=4), de provetes com dimensão definida, ao longo de 64 dias (Apêndice A), e na Tabela 4.1 é indicada informação necessária para o tratamento matemático adequado dos resultados experimentais. Os tempos nos quais se renova o eluato por uma solução fresca estão de acordo com uma progressão geométrica do tipo $t_n = t_1 n^2$, e iniciando $t_1=0,25$ dias, os tempos considerados nas 8 fracções (extracções) foram os termos $t_1, t_2, t_3, t_4, t_6, t_8, t_{12}, t_{16}$.

^(c) Foi publicada uma versão mais recente da norma NEN 7345, com a designação NEN 7375 (2004), encontrando-se disponível *on-line* uma versão em Inglês, desde Abril de 2005, no *site* da Agência do ambiente do Reino Unido (www.environment-agency.gov.uk). A norma NEN 7375 tem a designação: *Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test.*

Tabela 4.1- Informação necessária à avaliação do mecanismo de libertação de poluentes (norma NEN 7345).

Parâmetros :	Valores nominais	Dimensões
Dimensões do provete	Cilindros com h=0,04 m e φ=0,04 m	m×m×m
Volume do provete	5,03×10 ⁻⁵	m ³
Área superficial	7,54×10 ⁻³	m ²
Humidade	27,2-28,9	%
Massa do provete (base seca)	0,059-0,060	kg
Volume Líquido /ensaio	0,25	L
Razão Líquido/Sólido	5	L/L
Razão Líquido/Área	33	L/ m ²
Densidade (base seca)	1200-1250	kg/m ³
Tempo de recolha das fracções (dias)	Concentração de i (mg/L), na fracção j	i= 1, ..., N elementos
t ₁ =0,25; t ₂ =1; t ₃ =2,25; t ₄ =4; t ₅ =9; t ₆ =16; t ₇ =36; t ₈ =64	C _{i,1} ; C _{i,2} ; C _{i,3} ; C _{i,4} ; C _{i,5} ; C _{i,6} ; C _{i,7} ; C _{i,8}	mg/L

Nota: h- altura; φ- diâmetro

4.3.1- Quantidades libertadas nos processos de lixiviação

O cálculo da quantidade libertada para cada elemento *i* em cada fracção *j*, por unidade de área é:

$$E_{i,j} = C_{i,j} \frac{V}{A} \quad (i=1, \dots, N; j=1, \dots, 8) \quad (4.13)$$

onde $E_{i,j}$ é a quantidade do elemento *i* na fracção *j* (mg/m²), $C_{i,j}$ a concentração do elemento *i* na fracção *j* (mg/L), V o volume do eluato em cada ensaio (L), A a área de superfície do provete (m²) e N o número de elementos ou espécies químicas consideradas.

A quantidade cumulativa libertada, E_i^* para cada elemento *i*, no final das 8 extracções (mg/m²) é:

$$E_i^* = \sum_{j=1}^8 E_{i,j} \quad (i=1, \dots, N) \quad (4.14)$$

A norma NEN 7345 sugere que a análise dos resultados é facilitada através do cálculo da quantidade cumulativa aritmética, $\varepsilon_{i,j}^*$, do elemento *i* na fracção *j* (mg/m²):

$$\varepsilon_{i,j}^* = E_{i,j} \frac{\sqrt{t_j}}{\sqrt{t_j} - \sqrt{t_{j-1}}} \quad (i=1, \dots, N; j=1, \dots, 8) \quad (4.15)$$

correspondendo t_j ao tempo (s) no final da fracção *j*, e t_{j-1} ao tempo (s) no final da fracção *j-1*. A quantidade cumulativa E_i^* , equação (4.14) tem a desvantagem de os eventuais erros experimentais se propagarem ao longo do tempo, isto é, os resultados seguintes são afectados pelos obtidos nas fracções anteriores. Na Figura 4.5 indica-se o esquema subjacente às determinações experimentais, relativamente ao estudo de lixiviação efectuado.

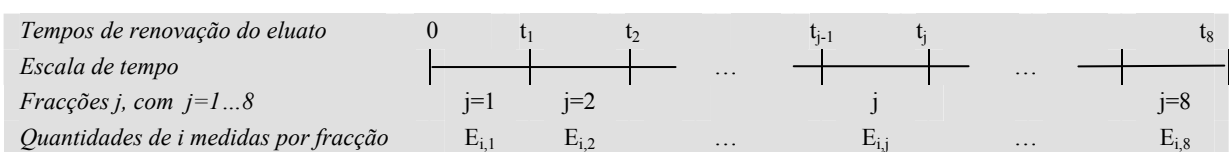


Figura 4.5- Esquema da renovação das 8 fracções de eluato, nas quais são medidas as quantidades $E_{i,j}$ (mg/m²).

4.3.2- Validação do mecanismo difusional

Vamos de seguida avaliar se a libertação das diversas espécies pode ser descrita por um mecanismo difusional, em relação ao transporte de massa do sólido para o eluato. O primeiro aspecto a verificar é se a concentração do componente considerado, i , é suficientemente superior ao limite de detecção da técnica analítica usada, LD_i .

$$CF_i = \frac{(\sum_{j=1}^8 C_{i,j}) / 8}{LD_i} \quad (i=1, \dots, N \text{ elementos}) \quad (4.16)$$

O mecanismo de lixiviação só pode ser avaliado para os elementos, i , cujo parâmetro CF_i seja superior a 1,5, ou seja, é necessário garantir rigor nas quantificações analíticas. Para avaliar a possibilidade de ocorrer controlo por difusão, foi seguida a metodologia indicada na norma NEN 7345, devendo ser realizadas regressões lineares aos valores de $\log \varepsilon_{i,j}^*$ versus $\log t_i$ para as fracções 2-7 (comportamento global); fracções 1-3 (comportamento inicial); fracções 3-6 (comportamento intermédio) e fracções 5-8 (comportamento final). Em cada caso, deve ser registado o declive (rc) e o desvio padrão associado ao declive (sd). Os elementos analisados são classificados em dois grupos: inertes (K , Na e Cl) e outros elementos (Pb , Cd , Cr , Ca). O mecanismo de libertação é identificado de acordo com a Tabela 4.2, a qual resume a classificação estabelecida também na norma NEN 7345. De acordo com o que foi referido anteriormente, declives de $\frac{1}{2}$ permitem associar regime difusional aos processos de lixiviação. Por exemplo, se o declive rc_{2-7} for $\frac{1}{2}$ para as fracções $j=2$ a 7 , tanto para os elementos inorgânicos inertes como para os outros elementos, pode concluir-se que o mecanismo de libertação é difusional (devendo ter-se em conta o valor do desvio padrão do declive). As fracções $j=1-3$; $j=3-6$; e $j=5-8$ são tratadas de modo similar em relação aos elementos inertes e aos outros elementos. Se qualquer um dos declives iniciais, intermédios ou finais (genericamente designados por $rc_{\#}$) for $\frac{1}{2}$, então para essas fracções pode também ser associado o mecanismo difusional. Se $rc < 0,35$ a libertação pode ser identificada como esgotamento (para as fracções intermédias ($j=3-6$) e finais ($j=5-8$)) ou *surface wash-off* (para as fracções iniciais $j=1-3$, em relação aos elementos inertes).

Tabela 4.2– Parâmetros a calcular para cada elemento tendo em conta as fracções 2-7; 1-3; 3-6 e 5-8 [NEN 7345].

Análise	Mecanismo de lixiviação			Elementos
<i>Total</i>	<i>Esgotamento</i>	<i>Difusional</i>	<i>Dissolução</i>	Inertes (K, Na, Cl)
fracções $j=2-7$ (rc_{2-7} ; sd_{2-7})	$rc_{2-7} < 0,35$	$0,35 \leq rc_{2-7} \leq 0,6$ $sd_{2-7} \leq 0,2$	$rc_{2-7} > 0,6$	
	<i>Surface wash-off</i>	<i>Difusional</i>	<i>Dissolução</i>	Outros elementos ($Pb, Cd, Cr, Ca...$)
	$rc_{2-7} < 0,35$	$0,35 \leq rc_{2-7} \leq 0,65$ $0,1 < sd_{2-7} \leq 0,5$ ou $0,35 \leq rc_{2-7} \leq 0,60$ $sd_{2-7} \leq 0,1$	$rc_{2-7} > 0,65$ ou $rc_{2-7} > 0,60$	
<i>Inicial:</i> fracções $j=1-3$ (rc_{1-3} ; sd_{1-3})	<i>Surface wash-off</i>	<i>Difusional</i>	<i>Dissolução</i>	Inertes (K, Na, Cl)
	$rc_{\#} < 0,35$	$0,35 \leq rc_{\#} \leq 0,6$ $sd_{\#} \leq 0,3$	$rc_{\#} > 0,6$	
<i>Intermédio:</i> fracções $j=3-6$ (rc_{3-6} ; sd_{3-6})	→ <i>Esgotamento</i>			
<i>Final:</i> fracções $j=5-8$ (rc_{5-8} ; sd_{5-8})	<i>Esgotamento</i>	<i>Difusional</i>	<i>Dissolução</i>	Outros elementos
	$rc_{\#} < 0,35$	$0,35 \leq rc_{\#} \leq 0,65$ $sd_{\#} \leq 0,5$	$rc_{\#} > 0,65$	

$rc_{\#}$ - declive das fracções 1-3 ou 3-6 ou 5-8; $sd_{\#}$ - desvio padrão associado aos declives $rc_{\#}$.

No Capítulo 3 foram consideradas algumas formulações alternativas de tratamento dos RCP por solidificação/estabilização (S/S), as quais foram denominadas de T1 a T6. A título de exemplo, indica-se na Tabela 4.3 a avaliação do tipo de libertação em relação ao Na , para o tratamento anteriormente designado por T1 (com 28 dias de cura) e para T1* (com 464 dias de cura).

Tabela 4.3- Quantidade de Na libertada, para um provete $T1$ e $T1^*$, ao longo de 64 dias (8 fracções).

Fracção j	$C_{Na,j}$ (mg/L)		$E_{Na,j}$ (mg/m ²)		E^*_{Na} (mg/m ²)		$\varepsilon^*_{Na,j}$ (mg/m ²)		Análise dos declives
	T1	T1*	T1	T1*	T1	T1*	T1	T1*	
1	1409	463	47915	15349	47915	15349	47915	15349	T1 <u>Com base em $\varepsilon^*_{Na,1-3}$</u> $rc_{1-3}=0,21$; $Sd_{rc}=0,043$; $r^2=0,959$
2	1009	377	34306	12511	82221	27861	68613	25022	
3	728	292	24744	9679	106965	37540	74232	29037	
4	376	285	12798	9456	119763	46996	51192	37826	
5	248	654	8443	21688	128206	68684	25328	65064	T1* <u>Com base em $\varepsilon^*_{Na,1-6}$</u> $rc_{1-6}=0,38$; $Sd_{rc}=0,038$; $r^2=0,969$
6	75	516	2562	17096	130768	85780	10249	68384	
7	80	389	2731	12905	133499	98685	8192	38714	
8	86	190	2920	6284	136418	104968	11678	25135	

Na tabela acima, são indicados para T1 e T1* as concentrações de Na medidas nos eluatos das 8 fracções, $C_{Na,j}$, os valores de $E_{Na,j}$, as quantidades cumulativas E_{Na}^* e as quantidades cumulativas aritméticas $\varepsilon^*_{Na,j}$, calculadas através das equações (4.13), (4.14) e (4.15), respectivamente. Com base nos valores $\varepsilon^*_{Na,j}$ efectuaram-se os 4 tipos de regressões lineares sugeridas acima (para as fracções 2-7, 1-3, 3-6 e 5-8), sendo apenas indicados os resultados em relação aos declives estatisticamente significativos. Em relação ao tratamento T1* calculou-se o declive para as fracções 1-6, uma vez que nas 6 primeiras fracções o comportamento é linear.

Nas Figuras 4.6 a 4.9 mostram-se as quantidades de Na , K , Ca e Cl libertadas ao longo de 64 dias (NEN 7345), para provetes do tratamento T1 e T1*, onde se inclui também a quantidade potencialmente lixiviável (TA), a quantidade cumulativa ao longo das 8 fracções, E^* (eq.(4.14), e representada pelos círculos ●) e a quantidade cumulativa aritmética para cada fracção, ε^* (eq.(4.15) e indicada por ▽). Em relação às rectas incluídas nas figuras são também indicados os declives, rc , com vista a concluir acerca do mecanismo de libertação. Apesar dos resultados indicados se reportarem ao tratamento T1, as conclusões são em geral também válidas em relação aos restantes tratamentos (T2 a T6). Na Figura 4.6-(a) pode observar-se que a taxa de libertação do Na é inferior à prevista pelo mecanismo difusional, o qual é caracterizado por um declive $rc=0,5$. A recta traçada com base nos pontos ε^* , para as fracções 1-3, tem um declive de $rc=0,21$ (Tabela 4.3), ou seja, de acordo com a Tabela 4.2, não pode ser considerado um mecanismo difusional mas sim *surface wash-off*.

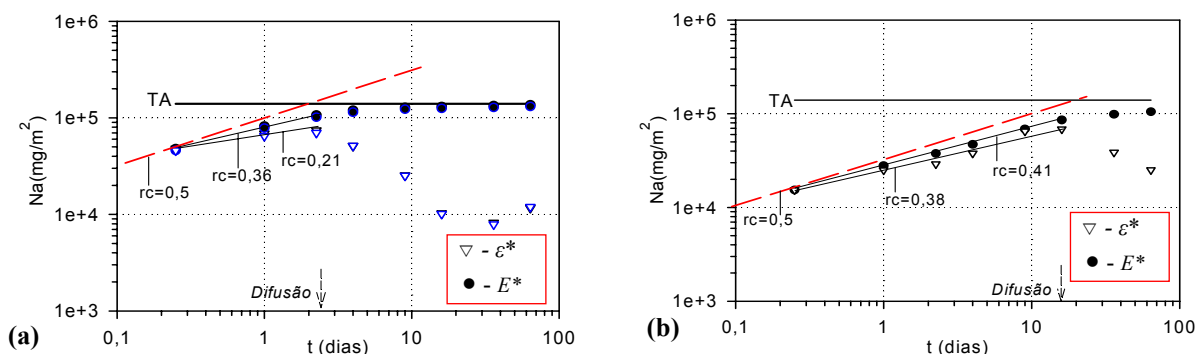


Figura 4.6- Quantidade de Na libertado durante 64 dias (NEN 7345) de provetes (a)- T1; (b)- T1*.

Contudo, a recta com base nos 3 primeiros pontos de E^* caracteriza-se por um declive $rc=0,36$, ou seja, está compreendido entre 0,35 e 0,6 e como tal assume-se um mecanismo difusional para as primeiras fracções (a seta a tracejado incluída na figuras assinala o horizonte temporal de validade do mecanismo difusional), sendo na secção seguinte determinado um coeficiente de difusão efectivo para o Na . Os resultados obtidos para a libertação do Na , quando os tempos de cura foram 464 dias, são indicados na Figura 4.6-(b), e neste caso ε^* cumpre os requisitos que permitem associar o mecanismo difusional às 6 primeiras fracções, sendo $rc=0,38$ (superior ao limite 0,35). Também o declive relativo a E^* para as 6 primeiras fracções é $rc=0,41$, ou seja, próximo do necessário para se assumir regime difusional (declive 0,5).

A Figura 4.7(a)-(b) mostra uma análise análoga para K , e neste caso obtém-se um afastamento maior em relação ao mecanismo difusional do que para o Na . Para o tratamento T1, os declives calculados para as 3 primeiras fracções são inferiores a 0,35, tanto para ε^* como para E^* , e mesmo para o tratamento T1*, Figura 4.7(b), o declive obtido com base em ε^* é 0,28 (inferior a 0,35). Os resultados em relação ao Cl , Figura 4.8(a)-(b), são análogos aos obtidos para o Na , sendo possível associar o mecanismo difusional para as 3 primeiras fracções de T1 e para as 6 primeiras fracções de T1*, tanto com base em ε^* como com E^* . Os horizontes temporais de validade da libertação por difusão são assinalados pelas setas na Figura 4.8(a)-(b).

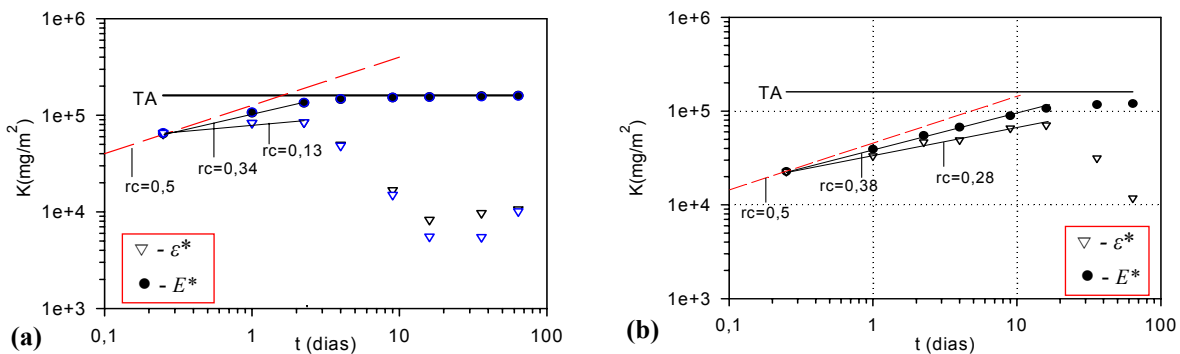


Figura 4.7- Quantidade de K libertado durante 64 dias (NEN 7345) de provetes (a)- T1; (b)- T1*.

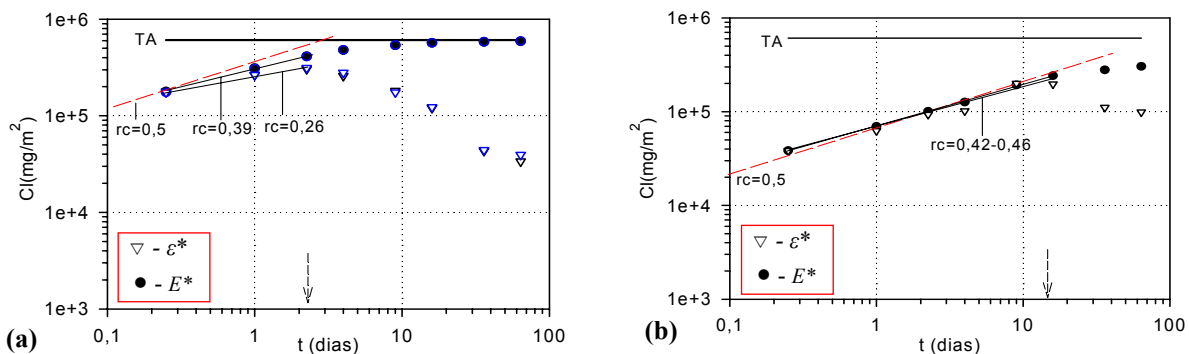


Figura 4.8- Quantidade de Cl libertado durante 64 dias (NEN 7345) de provetes (a)- T1; (b)- T1*.

O Ca tem um comportamento significativamente diferente dos anteriores elementos considerados inertes (Na , K e Cl), sendo possível associar o mecanismo difusional para as 4 primeiras fracções para o tratamento T1 e na totalidade para o T1*. Note-se que o cálcio existe em grande quantidade nestes produtos, uma vez que para além da elevada quantidade que está presente no residuo, o cimento é constituído em mais de 60% por CaO , e tal como se referiu anteriormente na secção 1.6, a hidratação dos silicatos de cálcio dá origem a grandes quantidades de portlandite ($Ca(OH)_2$), que fica sujeita a processos de lixiviação.

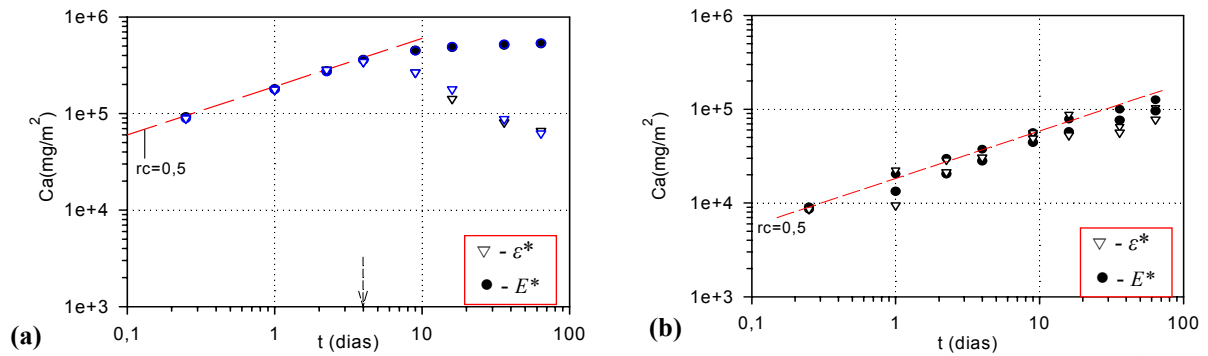


Figura 4.9- Quantidade de *Ca* libertado durante 64 dias (NEN 7345) de provetes (a)- T1; (b)- T1*.

À semelhança da análise que é apresentada acima para o tratamento T1 e T1*, a Tabela 4.4 resume a informação relevante para avaliar o mecanismo de libertação de *Na*, *K*, *Ca* e *Cl*, para todos os tratamentos analisados no Capítulo 3 e designados por T1 a T6. Recorde-se que T1 está de acordo com a formulação industrial, sendo empregue cimento CEM IV, o qual corresponde ao tratamento de referência; no tratamento T2 reduziu-se em 20% a quantidade de cimento relativamente a T1; no T3 usou-se como ligante uma mistura de cimento CEM I e cinzas volantes de carvão, numa proporção de 1:1; em T4 utilizou-se cimento CEM II; a formulação T5 é igual a T1, mas uma determinada quantidade de água foi substituída por H_3PO_4 ; no T6 o objectivo é similar a T5, mas foi usado $Na_2O.SiO_2$. Nesta tabela são indicados os valores dos declives, *rc*, e dos desvios padrão, *sd*, determinados com base nos resultados ϵ^* , equação (4.15), e com base em E^* , equação (4.14).

Tabela 4.4- Avaliação do mecanismo de libertação do *Na*, *K*, *Cl*, *Ca*, em relação aos tratamentos T1-T6 (28 dias de cura) e T1* (464 dias de cura).

		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T1*	
<i>Na</i>	ϵ^*	<i>rc</i> ₁₋₃	0,21	0,20	0,13	0,16	0,29	0,22	0,38
		<i>sd</i> ₁₋₃	0,04	0,006	0,06	0,07	0,06	0,04	0,04
	E^*	<i>rc</i> ₁₋₃	0,36	0,36	0,34	0,35	0,41	0,38	0,41
		<i>sd</i> ₁₋₃	0,02	0,009	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
<i>K</i>	ϵ^*	<i>rc</i> ₁₋₃	0,13	0,13	0,02	0,07	0,22	0,14	0,28
		<i>sd</i> ₁₋₃	0,04	0,008	0,07	0,07	0,05	0,09	0,04
	E^*	<i>rc</i> ₁₋₃	0,34	0,33	0,30	0,32	0,38	0,35	0,38
		<i>sd</i> ₁₋₃	0,018	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,004
<i>Cl</i>	ϵ^*	<i>rc</i> ₁₋₃	0,26	0,29	0,19	0,24	0,34	0,28	0,42^(a)
		<i>sd</i> ₁₋₃	0,02	0,02	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04
	E^*	<i>rc</i> ₁₋₃	0,39	0,39	0,36	0,38	0,43	0,40	0,46^(a)
		<i>sd</i> ₁₋₃	0,01	0,0004	0,02	0,02	0,02	0,02	0,007
<i>Ca</i>	ϵ^*	<i>rc</i> ₁₋₃	0,51	0,52	0,43	0,52	0,56	0,55	0,43^(b)
		<i>sd</i> ₁₋₃	0,03	0,10	0,06	0,04	0,03	0,002	0,05
	E^*	<i>rc</i> ₁₋₃	0,50	0,49	0,45	0,50	0,47	0,53	0,42^(b)
		<i>sd</i> ₁₋₃	0,01	0,03	0,01	0,01	0,05	0,001	0,05

(a)- as fracções incluídas nos cálculos destes declives são a 1 - 6; (b) as fracções incluídas nos cálculos destes declives são a 1 - 8.

Da Tabela 4.4 verifica-se que as conclusões referidas acima em relação a T1 são, em geral, também válidas para os restantes tratamentos (T2-T6). Assim, com base em ϵ^* os processos de lixiviação associados às espécies solúveis (*Na*, *K* e *Cl*), dificilmente cumprem os critérios subjacentes aos mecanismos de libertação por difusão para os tratamentos T1 a T6. Quando a análise se baseia em E^* , para os casos assinalados a negrito na Tabela 4.4, os requisitos de que $0,35 < rc_{1-3} < 0,6$ são em alguns casos cumpridos. Deste modo, na secção seguinte serão determinados os coeficientes de difusão

efectivos em relação a estes elementos, apesar de se verificar que em rigor a análise seria válida apenas para as 3 primeiras fracções (para as fracções 3-6 e 5-8 o critério não é cumprido). Em relação ao cálcio, o critério de que $rc_{1,3}$ deve situar-se no intervalo 0,35-0,65 é sempre cumprido, verificando-se que para os provetes de T1*, o comportamento é muito bem descrito pelo mecanismo difusional ao longo dos 64 dias de lixiviação (fracções 1-8).

Em relação aos elementos traço (*Pb*, *Cr* e *Cd*), as Figuras 4.10-4.12 mostram alguns exemplos do tipo de libertação observada durante os ensaios através da norma NEN 7345. Na Figura 4.10 mostram-se os valores determinados por duas técnicas distintas, a absorção atómica com chama (FAAS) e absorção atómica com câmara de grafite (GFAAS), podendo verificar-se que apesar da FAAS tendencialmente dar origem a valores mais elevados do que os obtidos através da GFAAS, a análise do tipo de mecanismo de libertação permite conclusões similares através das duas técnicas, ou seja, pode associar-se um mecanismo difusional à libertação de *Pb*. Na Figura 4.10-(a) verifica-se o mecanismo difusional pelo menos nas primeiras 4 fracções. Da Figura 4.10-(b) pode concluir-se que eventualmente aquele mecanismo pode ser associado em relação a todo o período de libertação. Nas Figuras 4.11 e 4.12 são indicadas as taxas de libertação do *Cr* e do *Cd*, ambos quantificados por GFAAS, onde se observa que o declive de $\approx 0,5$ só poderá ser associado no máximo aos resultados experimentais nas 3 primeiras fracções.

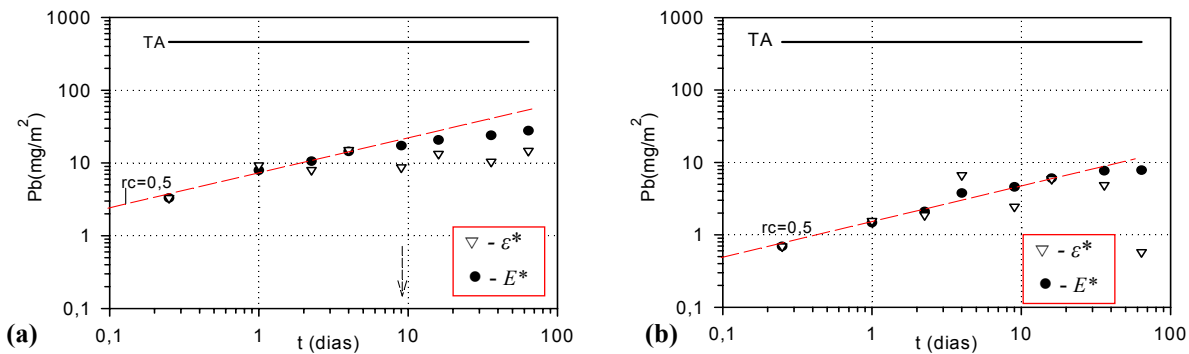


Figura 4.10- Taxa de libertação de *Pb* para T1, quantificada através de (a)- FAAS e (b)- GFAAS,.

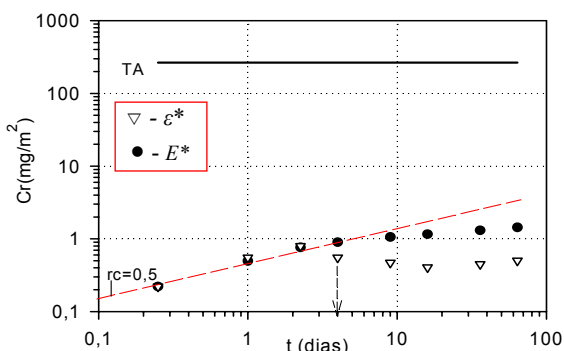


Figura 4.11- Taxa de libertação de *Cr* quantificada através de GFAAS, para 1 provete de T1.

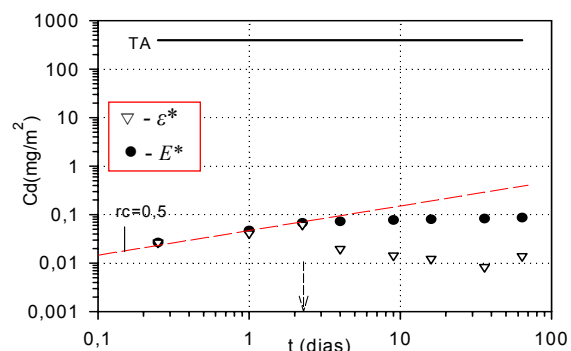


Figura 4.12- Taxa de libertação de *Cd* quantificada através de GFAAS, para 1 provete de T1.

A Tabela 4.5 resume a informação relevante para avaliar o mecanismo de libertação em relação aos elementos potencialmente tóxicos (*Pb*, *Cr* e *Cd*) libertados dos produtos resultantes dos tratamentos T1 e T6. Note-se que em alguns casos é difícil concluir acerca do tipo de libertação. Por exemplo, em relação ao *Pb* os resultados não são muito conclusivos para os tratamentos T3-T6.

Tabela 4.5- Avaliação do mecanismo de libertação *Pb*, *Cr*, *Cd*, em relação aos tratamentos T1-T6.

		T1	T2	T3	T4	T5	T6	Conclusão	
<i>Pb</i>	ε^*	rc ₁₋₃	0,47	0,54	0,63	0,92	0,66	Só para T1 e T2 é possível associar regime difusional nas primeiras 3 fracções.	
		sd ₁₋₃	0,15	0,08	0,19	0,4	0,12		0,99
	E^*	rc ₁₋₃	0,51	0,51	0,62	0,680	0,62		0,31
		sd ₁₋₃	0,03	0,03	0,06	0,18	0,04		0,17
<i>Cr</i>	ε^*	rc ₁₋₃	0,59	0,68	0,67	0,59	0,78	Para T1 e T4 é possível associar regime difusional nas primeiras 3 fracções.	
		sd ₁₋₃	0,05	0,04	0,02	0,03	0,14		0,09
	E^*	rc ₁₋₃	0,56	0,61	0,59	0,56	0,71		0,67
		sd ₁₋₃	0,01	0,01	0,01	0,007	0,05		0,03
<i>Cd</i>	ε^*	rc ₁₋₃	0,38	0,39	0,36	0,50	0,58	Para T1-T6 observa-se regime difusional nas fracções 1-3, ou seja, ao longo de 2,25 dias (rc ₁₋₃)	
		sd ₁₋₃	0,05	0,08	0,01	0,36	0,05		0,16
	E^*	rc ₁₋₃	0,42	0,47	0,475	0,62	0,53		0,54
		sd ₁₋₃	0,01	0,02	0,01	0,11	0,02		0,05

De acordo com a literatura, a análise do mecanismo de lixiviação pode também ser correctamente efectuada através da representação do fluxo libertado por unidade de área e tempo (mg/m²s), J_{lib} , em função do tempo [Kosson *et al.*, 2002]. Neste caso, o mecanismo difusional é identificado através de um declive igual a -0,5, o qual resulta da aplicação de logaritmos à eq.(4.8).

4.4- Coeficientes de difusão efectiva

Para todas as fracções em que o mecanismo de libertação possa ser considerado difusional, é possível calcular o coeficiente de difusão efectiva para o componente *i*, através da seguinte equação:

$$D_{ei,j} = \frac{\pi(E_{i,j})^2}{4.(TA_i \cdot \rho)^2 \cdot (\sqrt{t_j} - \sqrt{t_{j-1}})^2} \quad (4.17)$$

onde $D_{ei,j}$ é o coeficiente de difusão efectiva calculado nas fracções *j* (m²/s); $E_{i,j}$ a quantidade libertada do componente *i* medida na fracção *j* (mg/m²); TA_i a quantidade potencialmente lixiviável do componente *i*, determinada de acordo com a norma NEN 7341 (mg/kg_{seco}); ρ a massa volúmica (kg_{seco}/m³); t_j o tempo desde o início do teste até ao final da fracção *j* (s); t_{j-1} é o tempo desde o início do teste até ao final da fracção *j-1* (s). Esta equação é uma generalização para os diversos elementos *i* em análise, e foi deduzida anteriormente, eq.(4.11). Uma vez que o valor de $D_{ei,j}$ é em geral um valor reduzido, é habitual calcular-se $pD_{ei,j}$, definido através da seguinte relação:

$$pD_{ei,j} = -\log D_{ei,j} \quad (4.18)$$

Deste modo, o valor médio nas *j* fracções em que o mecanismo difusional pode ser associado calcula-se através de:

$$pD_{e,i} = \frac{\sum_{j=1}^n pD_{ei,j}}{n} \quad (4.19)$$

onde *n* é o número de fracções para as quais se observa comportamento difusional. Se houver mais do que um conjunto de fracções onde se observa libertação difusional, então deve ser escolhido o menor $pD_{e,i}$ (maior mobilidade). O coeficiente de difusão efectiva médio para o componente *i* é dado por:

$$D_{e,i} = 10^{-pD_{e,i}} \quad (4.20)$$

O $pD_{e,i}$ é indicativo da taxa de lixiviação, sendo tanto maior quanto menor for este valor, e de acordo com a literatura, pode fazer-se a seguinte classificação [IAWG, 1997]:

- $pD_{e,i} > 12,5$: o componente i tem baixa mobilidade
- $11,0 < pD_{e,i} < 12,5$: o componente i tem mobilidade média
- $pD_{e,i} < 11,0$: o componente i tem mobilidade elevada

Valores de $pD_{e,i} < 9,5$ não têm significado físico, uma vez que corresponderia a um material sem porosidade (tortuosidade). Na Tabela 4.6 são indicados coeficientes de difusão de diversos elementos na água, para temperaturas próximas da ambiente (20-25°C) [Kosson *et al.*, 1996]. As espécies que têm maior mobilidade na água são o Cl , K e o Na , e as restantes espécies têm mobilidade muito próxima.

Tabela 4.6- Coeficientes de difusão na água, D_0 , para diversas espécies químicas.

espécie	-Log D_0	$D_0(m^2/s)$	espécie	-Log D_0	$D_0(m^2/s)$	espécie	-Log D_0	$D_0(m^2/s)$
Ca	9,1	$7,9 \times 10^{-10}$	Cr	9,23	$5,89 \times 10^{-10}$	Na	8,88	$1,32 \times 10^{-9}$
Cd	9,14	$7,24 \times 10^{-10}$	Cu	9,11	$7,76 \times 10^{-10}$	Pb	9,02	$9,55 \times 10^{-10}$
Cl	8,69	$2,04 \times 10^{-9}$	K	8,71	$1,95 \times 10^{-9}$	Zn	9,11	$7,76 \times 10^{-10}$

Na Tabela 4.7 é resumida a informação que permitiu calcular os coeficientes de difusão efectivos para os elementos maioritários considerados neste estudo; a Figura 4.13 permite comparar facilmente as grandezas de D_e para o Na , K , Cl e Ca , para cada tratamento (T1 a T6).

Tabela 4.7- Resumo dos coeficientes de difusão efectivos para os elementos associados aos sais solúveis.

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T1*
$\rho(kg/m^3)$	1249	1256	1183	1207	1242	1238	1249
Na							
TA(mg/kg)	17098	17098	15808	15267	14297	17863	17098
E(64d) (mg/kg)	133631	134788	121974	123396	111345	118733	100655
$D_e(m^2/s)$	$1,03 \times 10^{-10}$	$1,03 \times 10^{-10}$	$1,23 \times 10^{-10}$	$1,25 \times 10^{-10}$	$8,77 \times 10^{-11}$	$7,36 \times 10^{-11}$	$9,67 \times 10^{-12}$
pD_e	9,99	9,99	9,91	9,90	10,1	10,1	11,0
K							
TA(mg/kg)	19648	19648	19173	14955	16395	16229	19648
E(64d) (mg/kg)	159129	162640	154206	140628	151581	149622	159129
$D_e(m^2/s)$	$1,36 \times 10^{-10}$	$1,41 \times 10^{-10}$	$1,52 \times 10^{-10}$	$2,13 \times 10^{-10}$	$1,56 \times 10^{-10}$	$1,78 \times 10^{-10}$	$1,33 \times 10^{-11}$
pD_e	9,87	9,85	9,82	9,67	9,81	9,75	10,9
Ca							
TA(mg/kg)	454550	454550	337947	467930	402880	398818	454550
E(64d) (mg/kg)	532033	561670	492722	560478	445139	423866	532033
$D_e(m^2/s)$	$9,37 \times 10^{-13}$	$1,03 \times 10^{-12}$	$1,95 \times 10^{-12}$	$1,04 \times 10^{-12}$	$6,69 \times 10^{-13}$	$7,76 \times 10^{-13}$	$7,03 \times 10^{-15}$
pD_e	12,0	12,0	11,7	11,98	12,2	12,11	14,1
Cl							
TA(mg/kg)	74400	74400	72941	70673	70760	64198	74400
E(64d) (mg/kg)	592147	628762	570075	571381	560839	569240	592147
$D_e(m^2/s)$	$8,32 \times 10^{-11}$	$9,21 \times 10^{-11}$	$1,05 \times 10^{-10}$	$1,00 \times 10^{-10}$	$7,30 \times 10^{-11}$	$1,09 \times 10^{-10}$	$3,67 \times 10^{-12}$
pD_e	10,1	10,0	9,97	10,0	10,1	9,96	11,4

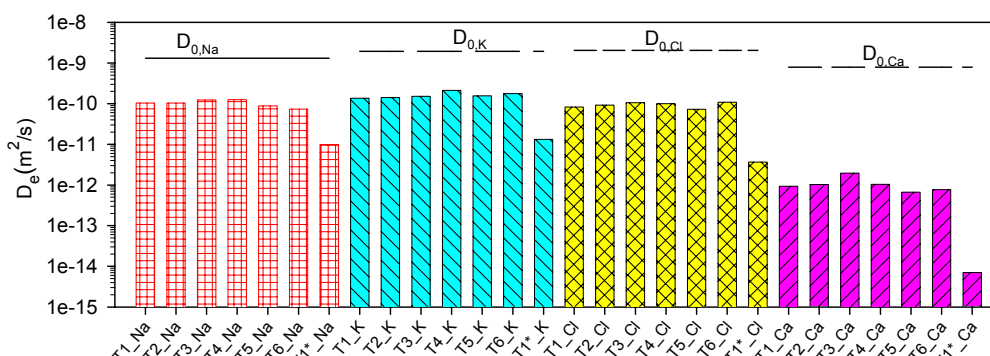


Figura 4.13- Coeficientes de difusão efectivos para os tratamentos T1-T6 e T1*, para o Na , K , Cl e Ca .

Na Figura 4.13 foram também incluídos coeficientes de difusão em água, $D_{0,i}$, à temperatura ambiente (20-25°C), indicados na Tabela 4.6, com o objectivo de evidenciar a diferença na mobilidade em relação às matrizes sólidas. Com base nestes resultados é possível concluir:

- para o *Na*, *K* e *Cl* os $D_{e,i}$ são em média uma ordem de magnitude menores do que os observados em água, $D_{0,i}$. Em relação ao *Ca*, o decréscimo é pelo menos de 2 ordens de magnitude;
- os coeficientes de difusão efectivos, $D_{e,i}$, para o *Na*, *K* e *Cl* são semelhantes para os tratamentos T1 a T6, podendo então referir-se que as diversas formulações testadas, não permitem discriminar $D_{e,i}$, para as espécies maioritárias (*Na*, *K*, *Cl*);
- o tempo de cura da matriz de cimento diminui a mobilidade de todas as espécies consideradas, uma vez que $pD_{e,i}$ relativo a T1* (maior tempo de cura) é superior a T1 (menor tempo de cura). Por exemplo, para o *Ca* observa-se uma redução de 2 ordens de magnitude nos valores de D_e . Estes resultados revestem-se de uma importância elevada em termos de previsão do comportamento dos materiais num cenário real com base nos resultados laboratoriais, os quais quando são extrapolados correspondem em geral a previsões por excesso. Este aspecto tem vindo a ser também realçado na literatura [Kosson *et al.*, 2002];
- considerando os valores de $pD_{e,i}$ confirma-se que *Na*, *K* e *Cl* têm uma mobilidade elevada na matriz à base de cimento ($pD_{e,i} < 11$), e o *Ca* tem uma mobilidade moderada ($11 < pD_{e,i} < 12,5$).

Na literatura são também indicados valores idênticos aos da Tabela 4.7 para $pD_{e,i}$ [Christensen *et al.*, 2003; Barna *et al.*, 2000a].

Em relação aos elementos *Pb*, *Cr* e *Cd* foi efectuada uma análise análoga, a qual é indicada na Tabela 4.8 e na Figura 4.14.

Tabela 4.8- Resumo dos coeficientes de difusão efectivos para Pb, Cr e Cd, nos diversos tratamentos (T1-T6).

		T1	T2	T3	T4	T5	T6
	$\rho(\text{kg/m}^3)$	1249	1256	1183	1207	1242	1238
Pb	TA(mg/kg)	56,4	56,4	331	198	4,7	269
	E(64d) (mg/kg)	10,099	18,793	13,841	18,229	8,978	4,596
	$D_e(\text{m}^2/\text{s})$	$3,59 \times 10^{-15}$	$7,45 \times 10^{-14}$	$4,13 \times 10^{-16} *$	$1,92 \times 10^{-15} *$	$9,04 \times 10^{-13} *$	$1,56 \times 10^{-16} *$
	pD_e	14,4	13,1	15,4	14,7	12,0	15,8
Cr	TA(mg/kg)	32,4	32,4	23,1	47,4	23,5	20,6
	E(64d) (mg/kg)	1,537	1,515	1,006	7,245	1,376	1,129
	$D_e(\text{m}^2/\text{s})$	$1,19 \times 10^{-15}$	$1,14 \times 10^{-15} *$	$1,38 \times 10^{-15} *$	$1,04 \times 10^{-14}$	$2,45 \times 10^{-15} *$	$2,09 \times 10^{-15} *$
	pD_e	14,9	14,9	14,9	13,9	13,6	13,7
Cd	TA(mg/kg)	48,5	48,5	50,4	49,7	44,1	44,2
	E(64d) (mg/kg)	0,091	0,093	0,087	0,083	0,092	0,085
	$D_e(\text{m}^2/\text{s})$	$6,09 \times 10^{-18}$	$2,98 \times 10^{-18}$	$4,60 \times 10^{-18}$	$2,99 \times 10^{-18}$	$4,36 \times 10^{-18}$	$4,32 \times 10^{-18}$
	pD_e	17,2	17,5	17,3	17,8	17,4	17,4

-valores indicativos, uma vez que não foi completamente validado o mecanismo difusional, em relação ao declive de ϵ^ .

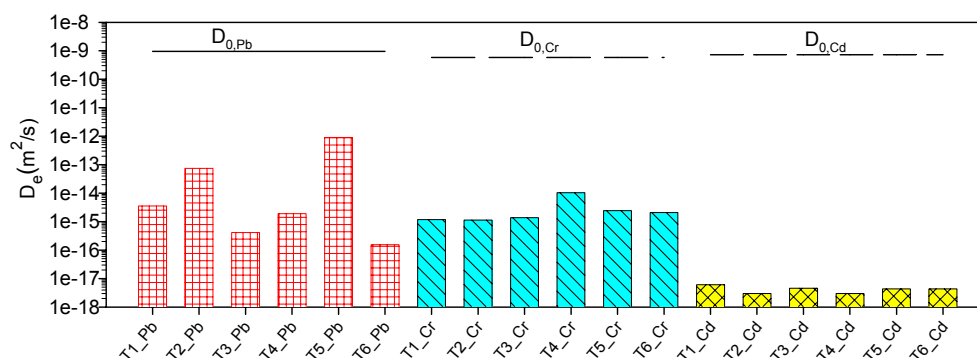


Figura 4.14- Coeficientes de difusão efectivos para os tratamentos T1-T6, para o *Pb*, *Cr* e *Cd*.

Tal como foi referido atrás (Tabela 4.5) nem sempre foi possível validar o mecanismo difusional, e nesses casos os valores dos coeficientes de difusão efectivos indicados na Tabela 4.8 foram assinalados com (*). Em relação ao Pb , o controlo por difusão só foi validado em relação a T1 e T2, e portanto, os restantes valores são meramente indicativos. De acordo com as características de cada um dos tratamentos, a redução de 20% de cimento no T2 em relação a T1 conduz a um valor superior para $D_{e,Pb}$, o que é negativo em termos de processos de lixiviação, traduzindo uma maior mobilidade deste elemento. O maior valor de $D_{e,Pb}$ para T5 em relação aos restantes tratamentos, reflecte a baixa quantidade potencialmente disponível, TA, para T5 (ver Tabela 4.8 e eq.(4.17)).

Em relação ao Cr , há evidência de que o D_e relativo a T4 é superior ao observado para os outros tratamentos, e tal como foi referido no Capítulo 3, uma possível causa é o teor de Cr no cimento usado neste tratamento (CEM II) ser superior ao presente no cimento utilizado nos outros tratamentos (CEM I e CEM IV). Recorde-se que a fixação do Cr nas matrizes à base de cimento depende do seu estado de oxidação, sendo o $Cr(II)$ mais difícil de estabilizar do que o $Cr(III)$ [Diet *et al.*, 1998]. Atendendo a que as matrizes de cimento são caracterizadas por elevado pH, a oxidação do Cr é facilitada, e a sua retenção na matriz pode ser menos eficiente do que em relação aos restantes metais.

Todos os tratamentos aparentam ser equivalentes em relação a Cd , devendo destacar-se os baixos valores de $D_{e,Cd}$, os quais traduzem a reduzida mobilidade deste elemento das matrizes de cimento. De facto, os baixos valores de $D_{e,i}$ (ou $pD_{e,i} > 12,5$) confirmam a reduzida mobilidade dos elementos tóxicos (Pb , Cr e Cd), justificando a eficaz imobilização na matriz de cimento, anteriormente referida no Capítulo 3. De acordo com a literatura, a incorporação de resíduos em materiais de cimento permite que os coeficientes de difusão efectivos para as espécies químicas possam ser até uma ordem de magnitude superiores aos observados para materiais do tipo argamassas [Barna *et al.*, 2000a]. Estes resultados podem estar relacionados com o facto de que a porosidade aberta poder ser superior com a incorporação de resíduos.

As dificuldades encontradas na análise dos nossos resultados, nomeadamente na validação dos mecanismos difusionais, foram também identificadas noutros estudos similares [Todorovic *et al.*, 2003]. Um dos aspectos que dificulta consideravelmente esta análise resulta da coexistência de espécies de interesse em concentrações muito elevadas com outras em concentrações muito baixas, tornando o processo quantitativo bastante moroso e complexo.

Em termos práticos, os coeficientes de difusão efectivos podem ser diminuídos reduzindo a razão água/cimento (w/c) usada no tratamento S/S, diminuindo a temperatura e aumentando o tempo de cura [Gaidis, 2004]. Algumas formas de interferir no valor dos coeficientes de difusão têm vindo a ser estudadas na literatura. Por exemplo, Roy *et al.* (2000) mostraram que os coeficientes de difusão em relação ao cloro podem ser diminuídos com o recurso a escórias de alto forno ou através de activação alcalina [*e.g.* $NaOH$].

4.5- Factores de retenção física e química

A tortuosidade é uma medida da retenção física do material e dá uma indicação do caminho real que um ião percorre por difusão através da matriz porosa. Sendo uma propriedade do material, não depende do tipo de ião considerado, mas para o seu cálculo deve ser seleccionado um componente que não sofra retenção na matriz (baixo pD_e). Geralmente o ião seleccionado é o Na , e a tortuosidade, τ , do material é calculada por:

$$\tau = \frac{D_{0,Na}}{D_{e,Na}} \quad (4.21)$$

sendo $D_{0,Na}$ o coeficiente de difusão do sódio em água e $D_{e,Na}$ o coeficiente de difusão efectivo do Na no material considerado, ambos expressos em m^2/s .

O factor de retenção química, R_i , pode ser um indicador da mobilidade química do componente i e calcula-se pela seguinte equação:

$$R_i = \frac{D_{0,i}}{D_{e,i} \tau} \quad (4.22)$$

onde $D_{0,i}$ é o coeficiente de difusão do componente i em água (m^2/s), $D_{e,i}$ o coeficiente de difusão efectivo de i (m^2/s), e τ a tortuosidade do material.

A eficiência dos tratamentos S/S pode ser controlada através do efeito provocado [IAWG, 1997]:

i)- quantidade potencialmente lixiviável, TA_i (*total availability*);

ii)- factor de retenção física, τ ;

iii)- factor de retenção química, R_i .

Deste modo, os resultados obtidos nos processos de lixiviações de materiais S/S são consequência do efeito daqueles factores, Tabela 4.9. Através das equações (4.21) e (4.22) foi calculado τ e R_i , os quais são indicados na Tabela 4.10 para cada tratamento T1 a T6 e T1*, onde se incluem os valores de TA_i para o *Pb*, *Cr* e *Cd*.

Tabela 4.9- Efeito provocado por um tratamento S/S em termos de processos de lixiviação.

	Quantidade potencialmente lixiviável (TA_i)	Factor de retenção física (τ)	Factor de retenção química (R_i)	Resultado do tratamento nos processos de lixiviação
Tratamentos S/S	TA_i diminui por efeito de diluição e devido à potencial formação de compostos estáveis.	Se a quantidade de residuo for elevada, pode aumentar τ .	Pode ocorrer a re-especificação e modificação na alcalinidade.	Redução da quantidade de metais pesados. Geralmente não têm efeito nos sais solúveis.

Tabela 4.10- Factores de retenção física, τ , química, R_i , e TA_i para os produtos dos tratamentos T1 -T6 e T1*.

		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T1*
	τ	12,8	12,8	10,7	10,5	15,0	17,9	136
K	R_K	1,12	1,08	1,20	0,87	0,83	0,61	1,1
Ca	R_{Ca}	66	60	38	72	79	57	824
Cl	R_{Cl}	1,9	1,7	1,8	1,9	1,9	1,0	4,1
Pb	R_{Pb}	2×10^4	1×10^3	2×10^5	5×10^4	7×10^1	3×10^5	---
	TA (mg/kg)	56,4	56,4	331	198	4,7	269	
Cr	R_{Cr}	4×10^4	4×10^4	4×10^4	5×10^3	2×10^4	2×10^4	---
	TA (mg/kg)	32,4	32,4	23,1	47,4	23,5	20,6	
Cd	R_{Cd}	9×10^6	2×10^7	1×10^7	2×10^7	1×10^7	9×10^6	---
	TA (mg/kg)	48,5	48,5	50,4	49,7	44,1	44,2	

$$D_{0,Na} = 1,32 \times 10^{-9} m^2/s$$

Da análise dos resultados indicados na Tabela 4.10 podem retirar-se as seguintes conclusões:

- o tratamento de referência, T1, apresenta uma tortuosidade idêntica a T2, T3 e T4. No entanto, o recurso a fosfatos (T5) e a silicatos (T6) aumenta um pouco este parâmetro, o que em termos de lixiviação é vantajoso. O tempo de cura afecta significativamente e positivamente este parâmetro (comparar T1 e T1*);
- os factores de retenção química próximos da unidade para *K* e *Cl* mostram que estas espécies são retidas na matriz essencialmente devido a efeitos físicos. Deste modo, a eficiência do tratamento S/S é baixa em relação aos iões associados aos sais solúveis. Uma forma de contornar este problema é o recurso à impermeabilização, ou à diminuição da porosidade. De referir que as cinzas volantes de carvão permitem diminuir a porosidade, mas este efeito só se observa a longo prazo;
- o *Ca* tem uma retenção considerável em termos químicos. Comparando T1-T6, é o tratamento com fosfatos (T5) o que apresenta maior R_{Ca} . Este facto dever-se-á à formação de compostos estáveis de

cálcio, nomeadamente minerais da família das apatites. O tempo de cura tem um significativo efeito na retenção química do cálcio, a qual aumentou mais de 12 vezes para T1*. Pelo contrário, o K e o Cl são pouco afectados pelo envelhecimento da matriz;

- em relação aos elementos potencialmente tóxicos para o meio ambiente (Pb , Cr e Cd) destaque-se que todos eles são fortemente retidos quimicamente na matriz de cimento, com particular eficiência para o Cd , cujos factores R_{Cd} são da ordem 10^6 - 10^7 . Deste modo, é confirmada uma eficiência elevada por parte dos tratamentos S/S à base de cimento para estes elementos;
- o efeito dos fosfatos (comparar T5 com T1) faz-se sentir positivamente na quantidade potencialmente lixiviável, TA_i , para o Pb e Cr , mas não para o Cd . Os factores R_i para o Cd e para o Cr são idênticos em todos os tipos de tratamento T1-T6. Em relação ao Pb para T5, o baixo R_{pb} traduz a reduzida retenção pela matriz sólida do baixo valor de TA_{pb} . Este facto parece traduzir que o principal efeito dos fosfatos no Pb é ao nível da sua quantidade TA , sendo portanto benéfica a sua utilização como aditivo nos tratamentos S/S;
- o efeito dos silicatos (T6) ao nível do Pb traduz-se sobretudo numa elevada retenção química, a qual é 15 vezes superior à observada para o tratamento de referência (T1). Pelo contrário, a quantidade potencialmente lixiviável não diminui com a utilização de silicatos. Em relação ao Cr e Cd , a acção dos silicatos é pouco significativa em ambos os parâmetros (TA_i e R_i).

Na literatura são referidas tortuosidades idênticas às determinadas neste estudo [IAWG, 1997; Kosson *et al.*, 1996].

4.6- Simulação dos resultados experimentais

A quantidade libertada de cada componente i pelo mecanismo difusional por unidade de superfície, E_i (mg/m²), num dado intervalo de tempo pode ser calculada através da equação (4.11), que pode ser reescrita na forma:

$$E_i = 2 \cdot \rho \cdot TA_i \cdot (\sqrt{t_x} - \sqrt{t_y}) \cdot \sqrt{\frac{D_{e,i}}{\pi}} \quad (4.23)$$

onde $D_{e,i}$ é o coeficiente de difusão efectivo do componente i (m²/s), TA_i a quantidade potencialmente lixiviável do componente i (mg/kg_{seco}), ρ a massa volúmica (kg_{seco}/ m³), t_x o tempo final do intervalo considerado (s) e t_y o tempo inicial do intervalo considerado (s). Se se aplicar logaritmos à equação (4.23) obtém-se a equação (4.24) na qual se pode verificar que sendo o mecanismo difusional, a quantidade libertada é proporcional a $\frac{1}{2} \log t$.

$$\log E_i = \log \left[2 \cdot \rho \cdot TA_i \cdot \sqrt{\frac{D_{e,i}}{\pi}} \right] + \frac{1}{2} \log t \quad (4.24)$$

Com base na equação (4.23), para cada componente poderia calcular-se a quantidade cumulativa lixiviada em 64 dias, ε_{64} ($t_x=64 \times 24 \times 60 \times 60$ s e $t_y=0$ s)

$$\varepsilon_{64} = 4703 \cdot \rho \cdot TA_i \cdot \sqrt{\frac{D_{e,i}}{\pi}} \quad (4.25)$$

Esta quantidade, ε_{64} , pode ser usada como controlo, comparando-a com a quantidade cumulativa medida nos testes de lixiviação NEN 7345. De referir que ao ser usada a equação (4.25), está subjacente que durante os 64 dias, o único mecanismo de transporte de iões é o mecanismo difusional.

4.6.1- Simulação das quantidades libertadas por lixiviação durante os testes NEN 7345

O conhecimento de $D_{e,i}$, ρ e TA_i permite de uma forma simples determinar a quantidade que pode lixiviar, E_i (mg/m²), sendo esta a análise que vai ser apresentada de seguida, confrontando os resultados previstos pela equação (4.23), a qual corresponde à solução do Modelo MD-1D, com os valores experimentais anteriormente apresentados no Capítulo 3. Na Figura 4.15(a)-(d) indicam-se os

pontos correspondentes aos valores experimentais e as linhas aos resultados de simulação para o *Na*, *K*, *Ca* e *Cl*, respectivamente. As simulações indicadas (rectas), correspondem apenas aos tratamentos T1, T3, T5 e T1* para não sobrecarregar as figuras. No entanto, igual análise é válida para os restantes tratamentos (T2, T4 e T6).

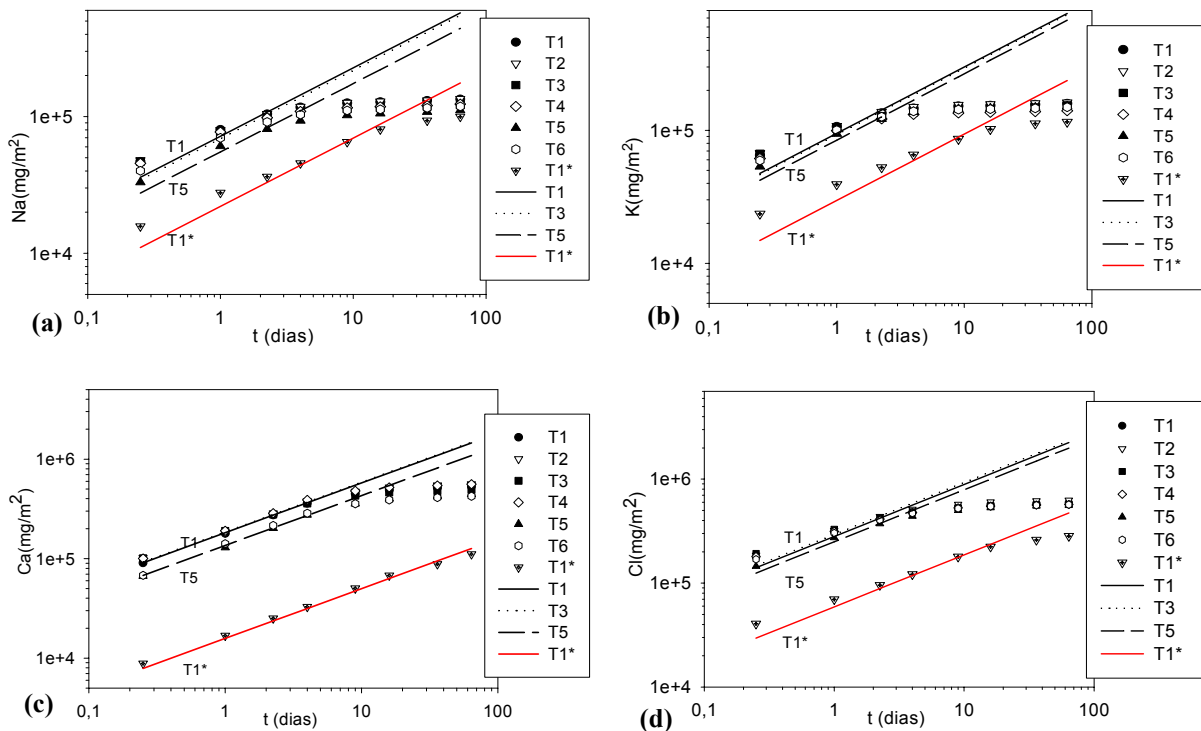


Figura 4.15- Comparação entre os resultados experimentais (pontos) e as previsões através do modelo difusional (rectas) para (a)- *Na*; (b)- *K*; (c)- *Ca*; (d)- *Cl*.

Na Figura 4.15-(a) pode constatar-se que para os tratamentos T1 a T6, o modelo MD-1D poderá prever no máximo os resultados das primeiras 4 fracções, sendo evidente o desajuste a partir da 5ª fracção (9 dias). Os resultados experimentais para T1* são relativamente ajustados até à 6ª fracção (16 dias), apesar das dificuldades em cumprir os critérios que permitem validar o modelo MD-1D (Tabela 4.4). Na Figura 4.15-(b) observam-se idênticas dificuldades de ajuste em relação ao *K*, verificando-se no caso T1* um desajuste mais acentuado. Estes problemas resultam de que em relação a este elemento, não foi possível cumprir os critérios relativos aos declives ($0,35 < rc < 0,6$) que permitiriam validar o modelo difusional (Tabela 4.4). Em relação ao *Ca*, Figura 4.15-(c), as simulações são concordantes com os pontos experimentais até cerca da 5ª-6ª fracções. Para o caso de T1*, a previsão do modelo corresponde aos resultados experimentais em todo o domínio, sendo este o melhor caso de ajuste ao modelo difusional. Em relação ao *Cl*, Figura 4.15-(d), para os tratamentos T1 a T6 as conclusões são análogas a *Na*, e no caso do tratamento T1* observa-se um bom ajuste ao modelo de libertação por difusão até à 6ª fracção.

Dada a importância do *Pb* no âmbito deste trabalho e dadas as dificuldades nas quantificações (referidas no Apêndice H), e conseqüentemente na determinação de parâmetros, vai analisar-se em particular os resultados para 2 provetes por tratamento (T1-T6), sendo os resultados apresentados nas Figuras 4.16-(a)-(f). De acordo com a análise dos declives, tinha sido concluído que apenas aos tratamentos T1 e T2 podia ser associado o modelo difusional. No entanto, apesar de todas as limitações, o confronto das linhas de simulação com os pontos experimentais mostra que é muito provável que a lixiviação possa ser descrita por um modelo difusional, e a não conformidade com os critérios dos declives resulte das dificuldades analíticas. Note-se que há casos em que o ajuste é bastante razoável em quase toda a gama, como por exemplo, o provete 1 de T1 ou o provete 1 de T4. Para T6 os resultados dos ajustes não são muito satisfatórios.

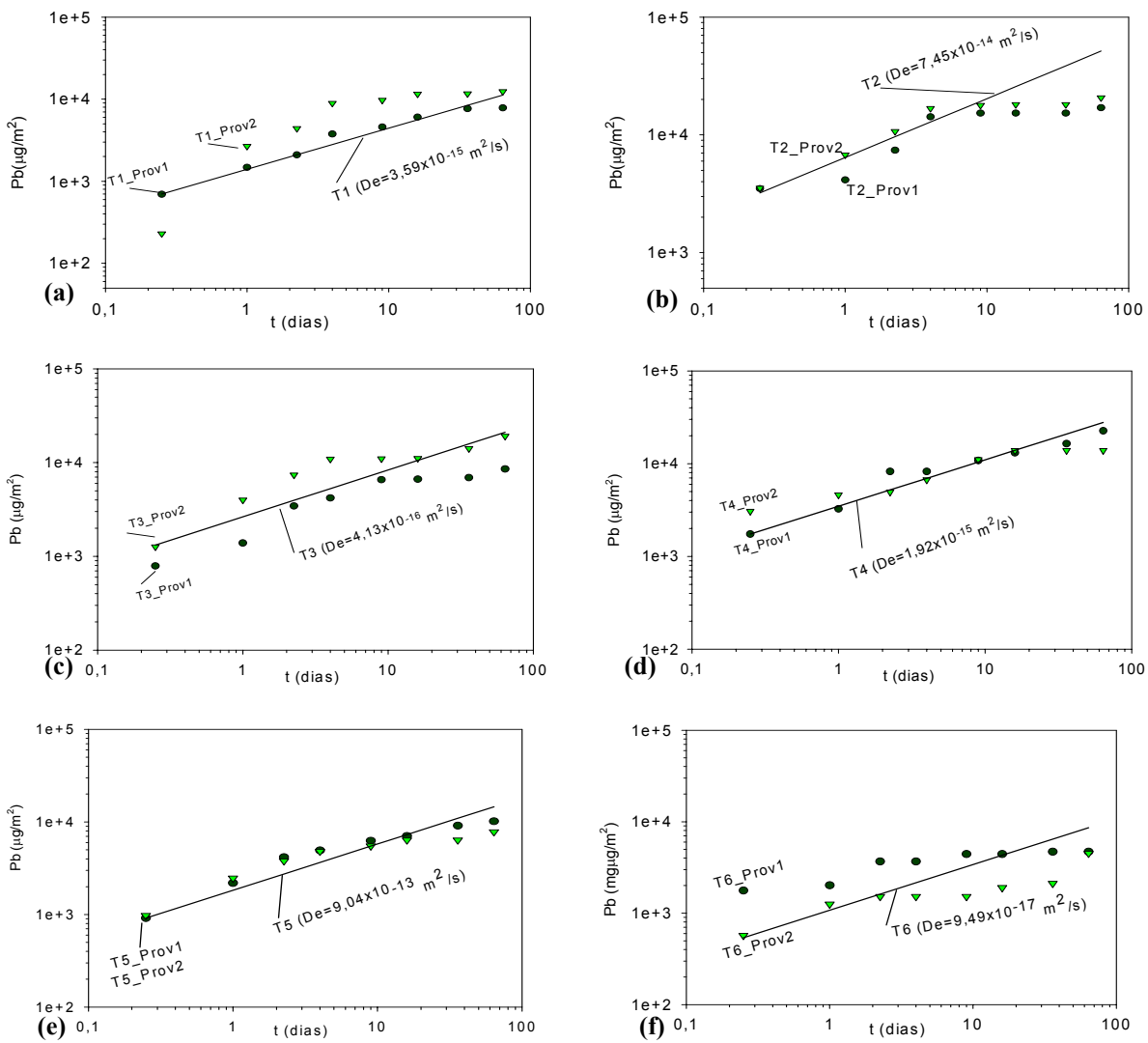


Figura 4.16- Comparação dos resultados experimentais (pontos) com as simulações através do modelo difusional (rectas) para o Pb no tratamento (a)- T1; (b)- T2; (c)- T3; (d)-T4; (e) - T5 e (f)- T6.

A título de exemplo são indicados na Figura 4.17-(a) os resultados para o Cr nos tratamentos T1 e T4, e para o Cd na Figura 4.17-(b) nos tratamentos T1 e T5.

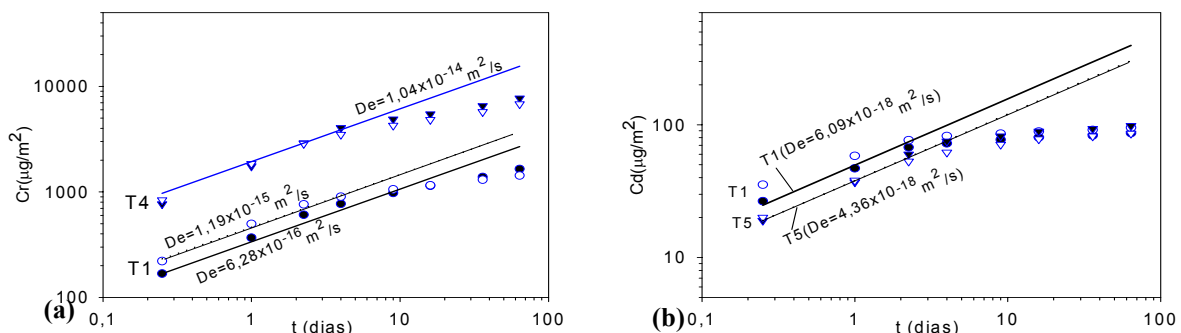


Figura 4.17- Comparação dos resultados experimentais (pontos) com as simulações através do modelo difusional (rectas) para o (a)- Cr ; (b)- Cd.

Em relação a T1, Figura 4.17(a), é possível associar dois coeficientes de difusão distintos para o *Cr* ($6,28 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ e $1,19 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$) para cada um dos provetes em análise os quais permitem simular mais adequadamente os pontos experimentais. Contudo, podia associar-se apenas um valor médio para descrever o comportamento experimental observado, que corresponderia a $9,09 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$. Para o tratamento T4 apenas se indica um coeficiente de difusão ($1,04 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$) dado que o comportamento dos dois provetes é praticamente coincidente. Para os tratamentos não representados graficamente (T2, T3, T5 e T6) os pontos experimentais são próximos dos observados para T1, bem como os coeficientes de difusão efectivos. Para o *Cd*, indicam-se como exemplo os resultados para T1 e T5, uma vez que todos os outros tratamentos apresentam comportamento análogo. Tanto para o *Cr* como para o *Cd*, a zona inicial das curvas de libertação ajustam relativamente bem os pontos experimentais (primeiras 4 fracções). Contudo, para estes elementos, dificilmente se observará um ajuste ao modelo MD-1D adequado a toda a extensão analisada (8 fracções em 64 dias).

Uma interpretação integrada dos conceitos de quantidade potencialmente lixiviável (TA_i) e pD_e , pode ser útil no âmbito dos estudos que estão a ser efectuados. De facto, a redução da quantidade libertada de materiais resultantes de tratamentos do tipo S/S pode ser obtida pela diminuição de TA_i e/ou através de um aumento de pD_e (ou diminuição de $D_{e,i}$). Assim, é útil a representação de pD_e versus TA , tal como é indicada na Figura 4.18, em que a informação incluída nesta figura resume o efeito de algumas medidas práticas na quantidade libertada por difusão. Por exemplo, uma diminuição da temperatura provoca uma diminuição do valor de D_e , ou seja, um aumento no valor de pD_e , pelo que a quantidade lixiviada será menor neste caso.

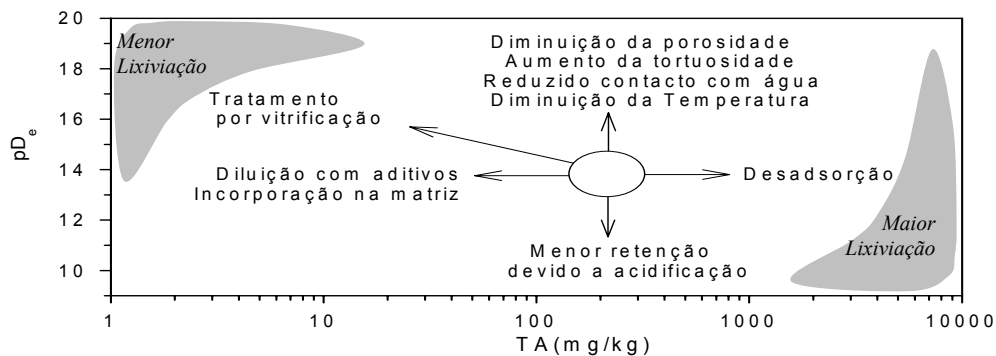


Figura 4.18- Efeito da variação de pD_e e TA nas quantidades libertadas por lixiviação [IAWG, 1997].

Esta análise foi considerada para os resultados obtidos neste trabalho, tendo sido possível construir a Figura 4.19, onde as rectas representam iso-libertações (igual quantidade libertada em mg/m^2).

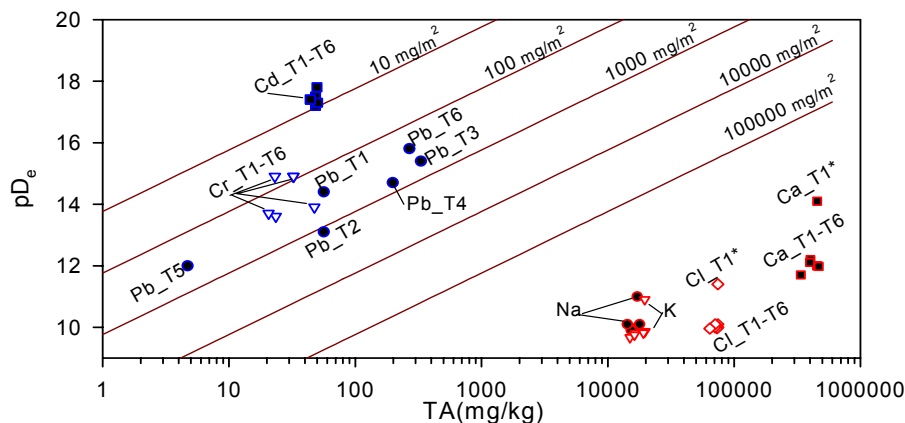


Figura 4.19- Efeito de pD_e e TA nas quantidades libertadas por lixiviação, em relação às espécies associadas aos sais (*Na*, *K*, *Ca* e *Cl*) e aos metais tóxicos (*Pb*, *Cr* e *Cd*).

As rectas de iso-libertação foram obtidas com base na equação (4.24), em que o valor de E corresponde ao valor libertado (por exemplo, 10 mg/m²), ρ é a massa específica característica destes materiais (1200 kg/m³) e a t foi atribuído o valor de 3,15×10⁹ s (100 anos). Este horizonte temporal resulta do teste NEN 7345 ter sido desenvolvido para simular em 64 dias no laboratório, cerca de 100 anos num cenário real. Dada a localização dos pontos experimentais em relação às rectas, pode concluir-se que se o mecanismo de libertação for difusional durante 64 dias, o elemento que exhibe menores quantidades libertadas é o Cd (<10 mg/m²), para o Cr podem observar-se no máximo valores próximos de 100 mg/m², e para o Pb as libertações devem estar compreendidas entre 100-1000 mg/m². Pelo contrário, os elementos associados aos sais solúveis deverão ser libertados em quantidades que excedem as 100000 mg/m², sendo bem evidente a baixa eficiência dos tratamentos em relação a estas espécies químicas.

4.6.2- Simulação dos perfis de concentração nos provetes lixiviados nos testes NEN 7345

Para além de conhecer a evolução das quantidades libertadas para o agente de lixiviação, é importante determinar como o sólido é afectado pelos processos de lixiviação, nomeadamente ao nível dos perfis de concentração dos diferentes elementos na estrutura sólida. Em primeiro lugar, vamos estimar a profundidade do efeito da difusão no sólido, l , em função do tempo, t . Considerando que $D_{e,i}$ é constante ao longo do tempo, foi concluído acima que o mecanismo difusional sobrestima as quantidades libertadas ao longo do tempo, pelo que recorrendo à equação (4.12) pode designar-se agora l por l_{max} :

$$l_{max} = 2\sqrt{\pi D_{e,i} t} \times 100 \tag{4.26}$$

onde l_{max} (cm) é a profundidade máxima do efeito de lixiviação durante o tempo t (s), e $D_{e,i}$ o coeficiente de difusão efectivo (m²/s). Com base nesta equação, foram calculados os valores de l_{max} indicados na Tabela 4.11, para os diversos elementos, podendo concluir-se que as profundidades máximas em relação ao Na , K e Cl são superiores a 7 cm para todos os tratamentos (T1-T6). Deste modo, a dimensão mínima dos provetes deveria ser 14 cm, para que se pudessem observar as previsões do modelo MD-1D. Em relação ao Ca , as profundidades do efeito de difusão variam entre 0,68-1,2cm para T1-T6, o que significa que a dimensão testada (4 cm) está adequada em relação a este elemento. Deve salientar-se que o Ca é o elemento que tem um comportamento melhor descrito pelo modelo difusional. Os elementos tóxicos são caracterizados por $D_{e,i}$ muito baixos, pelo que a espessura não é um parâmetro crítico nestes casos. Para os provetes do tipo T1*, a espessura considerada de 4cm é insuficiente em relação ao Na e K . Na Figura 4.20 são indicadas as rectas obtidas pela eq.(4.26), as quais facilmente permitem estimar a semi-espessura mínima para usar o modelo MD-1D se se tiver uma estimativa do menor pD_e (que corresponde à espécie mais mobilizada por difusão).

Tabela 4.11- Profundidade de penetração (cm) do efeito da difusão nas matrizes sólidas de T1-T6, em 64 dias.

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T1*
Na	8,5	8,5	9,2	9,3	7,8	7,2	2,6
K	9,7	9,9	10,3	12,2	10,4	11,1	3,0
Ca	0,81	0,85	1,2	0,85	0,68	0,73	0,07
Cl	7,6	8,0	8,5	8,3	7,1	8,7	1,6
Pb	0,05	0,23	0,02	0,04	0,79	0,01	---
Cr	0,03	0,03	0,03	0,09	0,04	0,04	---
Cd	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	---

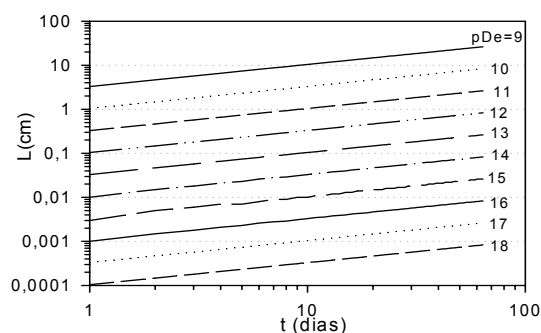


Figura 4.20 – Semi-espessura afectada por difusão tendo em conta os pressupostos de MD-1D em função do tempo e pD_e .

Por exemplo, para $pD_e=10$ a profundidade do sólido afectada é de cerca de 9 cm em 64 dias. No entanto se $pD_e=12$, o valor de l_{\max} já decresce para 2 cm. Esta análise pode ser útil numa fase de programação de experiências, designadamente para seleccionar a dimensão mínima dos provetes a testar. Note-se que na norma NEN 7345 apenas é requerido que a dimensão mínima a testar não deve ser inferior a 4 cm.

Através da equação (4.5) é possível conhecer os perfis de concentração ao longo da semi-espessura dos provetes testados, considerando um modelo 1D num sólido semi-infinito (ver Figura 4.4(c)). Nas Figuras 4.21-4.26 representam-se os perfis previstos para alguns elementos durante 64 dias de libertação difusional das espécies consideradas. A Figura 4.23 é relativa ao Ca , para um provete com as características do tratamento T1. As diversas curvas são normalizadas por Ca_0 (concentração inicialmente presente no sólido) para os diversos tempos nos quais o eluato é renovado, ou seja, 0,25, 1, 2,25, 4, 9, 16, 36 e 64 dias. Nesta representação gráfica, a interface sólido-líquido corresponde a $x=0$ cm, e a semi-espessura do sólido (a qual se considera semi-infinita) a $x=2$ cm. Tal como previsto nos valores da Tabela 4.11, a profundidade afectada no final dos 64 dias foi aproximadamente 0,8 cm. Para provetes com as característica de T1* (igual a T1, mas com um tempo de cura muito superior), uma vez que $D_{e,Ca}$ é neste caso substancialmente inferior, também a velocidade de libertação de Ca é menor, sendo bem evidente na Figura 4.22, a reduzida extensão em que o sólido é afectado pela difusão (cerca de 0,1 cm).

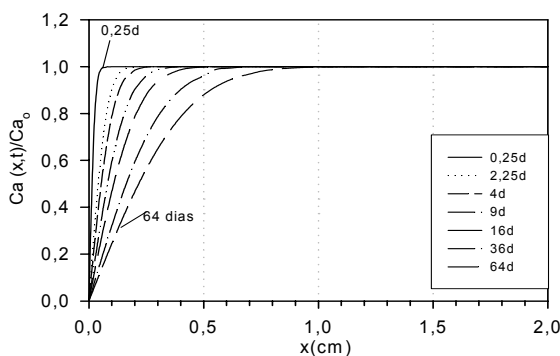


Figura 4.21- Perfis de concentração do Ca num provete T1, com 2 cm de semi-espessura e $De=9,37 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

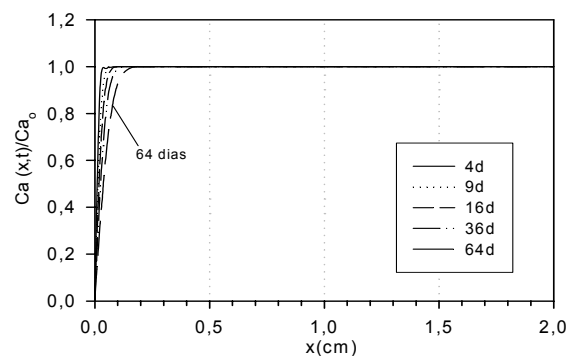


Figura 4.22- Perfis de concentração do Ca num provete T1*, com 2 cm de semi-espessura e $De=7,03 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$.

Na Figura 4.23 são mostrados os perfis de concentração normalizados para o Na , no caso de se admitir que $D_{e,Na}=1,03 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ é válido durante 64 dias de lixiviação, ou seja, admitindo o modelo MD-1D. Neste caso, a semi-espessura do cilindro seria afectada em menos de 4 dias, ou seja, os restantes perfis deixam de cumprir o requisito do modelo de que $C_{Na}=C_{Na,0}$ para $x \rightarrow \infty$.

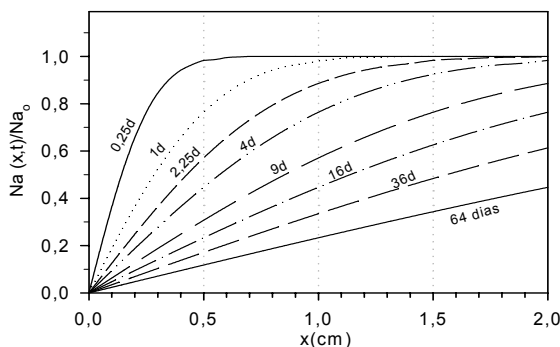


Figura 4.23- Perfis de concentração de Na num provete T1, com 2 cm de semi-espessura e $De=1,03 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

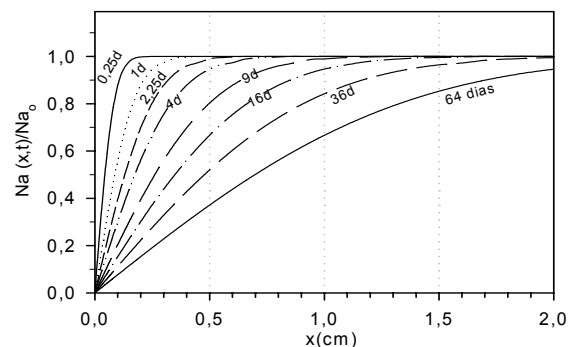


Figura 4.24- Perfis de concentração de Na num provete T1*, com 2 cm de semi-espessura e $De=9,67 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Na prática, a progressão das frentes de difusão não será tão rápida como previsto na Figura 4.23, uma vez que se verificou experimentalmente que os perfis de libertação para o lixiviado são caracterizados por declives menores do que 0,5. No entanto, estes perfis permitem concluir que é possível que se verifique uma situação de esgotamento em relação a este elemento, se as dimensões mínimas forem 4 cm. Observando-se um comportamento análogo do Na para os restantes tratamentos (T2-T6) e para o K e Cl , os perfis no sólido não são apresentados nestes casos. Em relação aos provetes T1*, a Figura 4.24 mostra que a progressão é agora bastante mais lenta, traduzindo a significativa redução de $D_{e,Na}$. Ainda assim, tal como se conclui da Tabela 4.11, toda a semi-espessura poderia ser afectada no horizonte temporal de 64 dias. Mais uma vez, se verifica que os perfis para o K e Cl são análogos aos observados para Na nos provetes T1*, pelo que também não são indicados.

Para o Pb , a Figura 4.25 mostra a baixa espessura que é afectada no caso de provetes do tipo T1, alterando-se esta situação significativamente para T5, Figura 4.26. De facto, neste último caso a profundidade afectada por difusão é muito maior, apesar das quantidades libertadas serem idênticas para os provetes T1 e T5. A razão para a diferença de comportamento é a quantidade potencialmente disponível para a lixiviação, TA_{Pb} , que é muito menor em T5 do que em T1, sendo essa quantidade libertada com alguma facilidade.

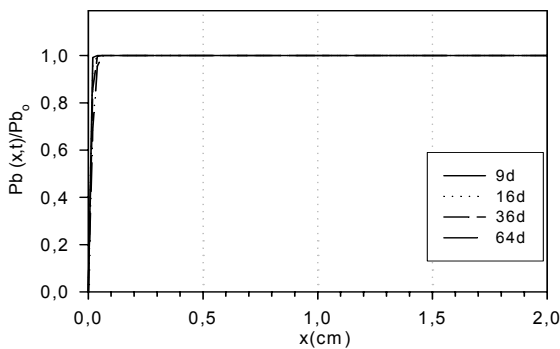


Figura 4.25- Perfis de concentração do Pb num provete T1, com 2 cm de semi-espessura e $De=3,59 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$.

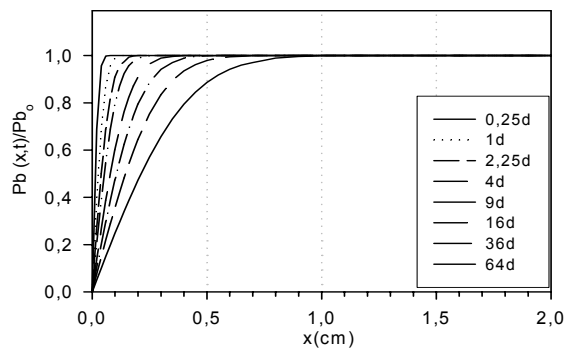


Figura 4.26- Perfis de concentração do Pb num provete T5, com 2 cm de semi-espessura e $De=9,04 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

4.7- Conclusões

O objectivo principal dos estudos desenvolvidos neste capítulo centrou-se na modelação dos fenómenos de transporte, tendo sido analisado, em particular, o modelo difusional unidimensional (MD-1D). Neste contexto, estimaram-se alguns parâmetros, nomeadamente os coeficientes de difusão efectivos e os factores de retenção física e química. De acordo com a solução analítica considerada, a validade do modelo foi verificada confrontando graficamente os resultados experimentais de lixiviação com rectas de declive $\frac{1}{2}$. Para o horizonte de 64 dias de lixiviação, o modelo MD-1D foi validado apenas para o Ca , no caso do tempo de cura dos provetes testados ser superior a 1 ano. Quando o tempo de cura é de 28 dias, o Ca é libertado de acordo com um mecanismo difusional apenas no início da lixiviação (4 primeiras fracções). Para o Na , K e Cl o modelo MD-1D dificilmente ajusta os resultados experimentais ao longo de 64 dias, mas para o início da lixiviação (3 primeiras fracções) e apesar dos requisitos do modelo não serem integralmente cumpridos, podem ainda assim ser associado àquele modelo.

Para os metais pesados tóxicos (Pb , Cr e Cd), há casos em que o ajuste das previsões do modelo aos resultados experimentais é quase total. No entanto, noutros casos só o início das curvas de libertação é ajustado.

Apesar das dificuldades na validação do modelo difusional, foram calculados coeficientes de difusão efectivos para todas as espécies consideradas (*Na*, *K*, *Ca*, *Cl*, *Pb*, *Cr* e *Cd*), e de acordo com os valores de $pD_{e,i}$ confirma-se que *Na*, *K* e *Cl* têm uma mobilidade elevada na matriz à base de cimento ($pD_{e,i} < 11$), o *Ca* tem mobilidade moderada ($11 < pD_{e,i} < 12,5$) e o *Pb*, *Cr* e *Cd* têm baixa mobilidade ($pD_{e,i} > 12,5$). Para tempos de cura de 28 dias, os coeficientes de difusão efectivos, $D_{e,i}$, para o *Na*, *K* e *Cl* são semelhantes e da ordem de 1×10^{-11} a 1×10^{-10} m²/s. Os estudos realizados em provetes com tempo de cura superior a 1 ano, permitiram verificar que a mobilidade de *Na*, *K*, *Ca* e *Cl* diminui ao longo do tempo. Por exemplo, para o *Ca* observa-se uma redução de 2 ordens de magnitude nos valores de $D_{e,ca}$. Estes resultados mostram que as previsões do comportamento dos materiais num cenário real com base nos resultados laboratoriais, correspondem em geral a previsões por excesso. O coeficiente de difusão efectivo, D_e , determinado para diversas matrizes de cimento, variou de $1,56 \times 10^{-16}$ a $9,04 \times 10^{-13}$ m²/s para o *Pb*, de $2,09 \times 10^{-15}$ a $1,04 \times 10^{-14}$ m²/s para o *Cr*, e de 2×10^{-18} a 4×10^{-18} m²/s para o *Cd*.

Apesar de todas as espécies consideradas apresentarem coeficientes de difusão em água relativamente semelhante (1×10^{-10} - 1×10^{-9} m²/s), quando a difusão ocorre através de matrizes sólidas, estes parâmetros podem variar de 1×10^{-18} a 1×10^{-10} m²/s.

Os factores de retenção física (tortuosidades, τ) determinados estão compreendidos entre 10 e 18 para as matrizes curadas durante 28 dias, mas podem atingir valores de 136 quando o tempo de cura é superior a 1 ano. Os factores de retenção química, R_i , da espécie *i* são próximos da unidade para espécies como o *K*, *Na* e *Cl*. Para o *Ca*, quando o tempo de cura é 28 dias, o R_{Ca} pode variar de 38 a 79; e para curas superiores a 1 ano, a retenção pode atingir valores superiores a 800. Em relação ao *Pb*, *Cr* e *Cd* os factores de retenção química são muito elevados 1×10^4 a 1×10^7 , traduzindo a elevada eficiência dos tratamentos de solidificação/estabilização (S/S) para estes elementos.

A análise integrada dos conceitos de quantidade potencialmente lixiviável (TA_i) e pD_e , permitiu verificar que as quantidades libertadas num horizonte de 100 anos são < 10 mg/m² para o *Cd*, < 100 mg/m² para o *Cr*, e 100-1000 mg/m² para o *Pb*. Todavia, os elementos associados aos sais solúveis são libertados em quantidades que podem exceder largamente 100000 mg/m².

A simulação dos perfis de concentração nas matrizes de cimentos, através do modelo MD-1D, prevê que a profundidade da influência do transporte de massa por difusão é diferente consoante os elementos considerados. Por exemplo, para um elemento com $pD_e = 10$, a profundidade do sólido afectada é cerca de 9 cm em 64 dias, mas se $pD_e = 12$ o valor decresce para 2 cm. Deste modo, a dimensão dos provetes usados nos ensaios de lixiviação deve ser seleccionada consoante as espécies que se pretendem analisar. Para provetes com dimensões de 4 cm, verifica-se que elementos como o *Na*, *K* e *Cl* podem sofrer esgotamento, deixando de ser válido o modelo MD-1D.

Em suma, o modelo MD-1D pode ter uma elevada utilidade prática, uma vez que sendo simples e com solução analítica para alguns casos, permite interpretar os fenómenos de lixiviação que ocorrem através de matrizes sólidas. Por esta razão, existem normas de lixiviação como é o caso da NEN 7345 (ou na versão mais recente NEN 7375) que se baseiam integralmente neste modelo. Também a avaliação do impacte ambiental de materiais de construção na forma sólida é baseada neste tipo de análise. Apesar dos aspectos positivos do modelo MD-1D, existem situações em que as previsões obtidas não são satisfatórias, devendo ser introduzidos no modelo, por exemplo, termos relativos a equilíbrios de precipitação-dissolução.

Capítulo 5

Valorização das cinzas volantes

5.1- Introdução

5.2- Processo industrial de fabrico de agregados leves

5.3- Aspectos básicos do processo de valorização

5.4- Compatibilidade dos resíduos com as matérias primas dos agregados leves

5.5- Avaliação dos agregados leves com incorporação de resíduos

5.6- Avaliação do impacte ambiental dos agregados leves

5.7- Conclusões



5.1- Introdução

A principal motivação para este estudo está relacionada com o facto das actuais directivas comunitárias, bem como a legislação nacional, apontarem no sentido do desenvolvimento sustentável, o qual neste contexto consiste em considerar um resíduo como uma matéria prima. A valorização dos resíduos evita, deste modo a sua deposição em aterro. De facto, as políticas ambientais Europeias, apenas admitem a deposição em aterro quando nenhuma das outras soluções (reduzir, reutilizar, reciclar) for viável e de acordo com o Decreto-Lei 239/97, a gestão de resíduos deve visar a valorização.

Neste capítulo vai ser analisada a possibilidade de valorizar os resíduos de controlo de poluição (RCP) atmosférica provenientes do processo de incineração de RSU, através da sua incorporação na produção de agregados leves (materiais cerâmicos granulares com densidade inferior à da água).

De acordo com a sua proveniência, os agregados leves podem ser classificados em dois grupos: *agregados naturais*- que ocorrem na natureza e são usados após processamento mecânico (*e.g.* pedra-pomes e tufo vulcânicos); *agregados sintéticos*- produzidos por processos térmicos a partir de matérias naturais como argilas, ou subprodutos industriais tais como cinzas e escórias. Neste estudo são considerados agregados sintéticos produzidos a partir de argila com características expansivas e comercialmente designados de Leca[®] (*Light expanded clay aggregates*). O principal objectivo é avaliar a possibilidade de incorporar RCP na formulação destes agregados, sem contudo, alterar de modo negativo as propriedades do produto final. Nesta avaliação, para além de características tecnológicas, será tido também em conta o impacto ambiental quer dos agregados produzidos (através de lixiviações) quer das emissões gasosas processuais.

As principais razões da selecção desta forma de valorização foram:

- a compatibilidade das composições químicas dos RCP com a argila;
- a possibilidade dos metais tóxicos presentes nos RCP se fixarem química e/ou fisicamente nos agregados, durante o processo de sinterização;
- os agregados ficam pouco expostos a processos de lixiviação, em muitas das aplicações práticas;
- os potenciais compostos orgânicos (dioxinas e furanos) presentes nos RCP são destruídos durante o processo de produção dos agregados leves, devido às altas temperaturas envolvidas (1100-1200°C);
- dadas as características do processo de fabrico dos agregados, os possíveis metais volatilizados podem ser novamente condensados, evitando a sua libertação para a atmosfera;
- as fases de mistura e homogeneização do resíduo com a argila são facilitadas pelo facto de ambos os materiais se encontrarem na forma granular.

A maior motivação deste estudo foi o facto de existir um processo industrial de produção de Leca[®] em Portugal (Avelar- Coimbra), com o qual foi estabelecida colaboração de modo a obter a principal matéria prima (argila) e apoio laboratorial para a realização de alguns ensaios específicos.

No âmbito da valorização pretendida, tem de se ter em conta que os RCP são classificados na Lista Europeia de Resíduos (LER) como um resíduo perigoso, pelo que estão sujeitos a fortes restrições legais em termos ambientais.

Sawell *et al.* (1995) preconizam que a gestão de cinzas volantes/RCP pode ser o armazenamento ou deposição em aterro para resíduos perigosos, ou em alternativa, o tratamento por solidificação/estabilização (S/S), métodos térmicos ou processos de separação. Contudo, com base na literatura foi possível identificar várias utilizações já testadas à escala laboratorial, piloto ou industrial, para resíduos de incineração (Figura 5.1). Até ao presente, as vias de valorização para este resíduo têm sido centradas em materiais de construção tais como o cimento, o betão, os materiais cerâmicos e vitro-cerâmicos, e em aplicações geotécnicas tais como pavimento de estradas, taludes e aterros [Ferreira *et al.*, 2003; Romero *et al.*, 2001].

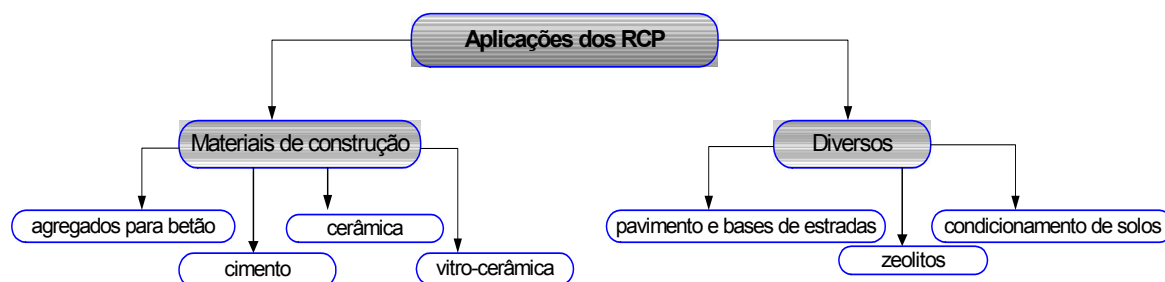


Figura 5.1- Aplicações dos RCP testadas à escala laboratorial, piloto ou industrial.

Apesar das aplicações de RCP serem limitadas, alguns estudos analisam a sua utilização no fabrico de cimento [Ampadu e Torii, 2001; Kikuchi, 2001; Rémond *et al.*, 2002a,b]; na substituição de alguma quantidade de cimento por RCP [Wang *et al.*, 2001b; Gerdes e Wittmann, 1994]; na produção de agregados para betão [Quina *et al.*, 2005a,2004,2003a; Aubert *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2002; Colivignarelli e Sorlini, 2001; Mangialardi, 2001; van der Sloot *et al.*, 2001; Wainwright e Cresswell, 2001]; na construção de estradas [Cai *et al.*, 2004; Hundales, 1994]; em aplicações marinhas [Hjelmar *et al.*, 1994]; em materiais vitro-cerâmicos e afins [Cheng e Chen, 2004; Kim e Kim, 2004; Romero *et al.*, 2001; Park e Heo, 2002b; Hernández-Crespo *et al.*, 2001]; no fabrico de zeólitos [Yang e Yang, 1998a]; na agricultura [Zhang *et al.*, 2001]; e no condicionamento de lamas [Tay e Jeyaseelan, 1997]. As aplicações destes resíduos na produção ou substituição de cimento não têm sido muito procuradas, uma vez que os teores de cloro presentes teriam um efeito deletério nas eventuais armaduras, originando problemas de corrosão. A indústria cerâmica sendo muito diversificada (cerâmica estrutural e cerâmica utilitária e decorativa), tem a vantagem de envolver grandes quantidades de matérias primas, sendo atractiva para valorizar alguns materiais secundários, mesmo que em baixas percentagens de incorporação [Barbieri *et al.*, 2000; Ferraris *et al.*, 2001; Hernández-Crespo *et al.*, 2001; Kim e Kim, 2004; Queralt *et al.*, 1997]. Em relação ao caso particular dos agregados leves sintéticos, diferentes tipos de resíduos têm vindo a ser testados: cinzas volantes de carvão, escórias de alto forno (*blast furnace slag*), resíduos de dragagem, resíduos de vidro e de granito [Chandra e Berntsson 2002; Ducman *et al.*, 2002; Wainwright e Cresswell, 2001]. Contudo, a incorporação de resíduos de incineração de RSU nestes materiais, não tem sido muito explorada, com a excepção das cinzas de fundo (escórias) [Cheeseman *et al.*, 2005; Wainwright e Cresswell, 2001; van der Sloot *et al.*, 2001; EU project BRST-CT98-5234]. Neste projecto europeu, foram testados diversos resíduos para além das escórias de incineração de RSU, nomeadamente resíduos de granito, da indústria do papel, dragados, lamas de ETAR e cinzas de carvão. Em relação, a resíduos do tipo RCP há referência na literatura de produção de agregados para betão (mas não agregados leves), obtidos a partir de pequenos cilindros comprimidos mecanicamente a alta pressão e submetidos a sinterização [Mangialardi, 2001; Wang *et al.*, 2002]. Também Aubert *et al.* (2004) referem o uso de RCP tratados como agregados para betão, sendo usados na forma granular e substituindo os inertes convencionais. Neste contexto, o presente estudo é inovador, ao considerar a utilização de RCP na produção de agregados leves.

No estudo desenvolvido apresenta-se primeiramente uma breve descrição do processo industrial de fabrico destes materiais, procede-se à caracterização da argila com características expansivas, sendo também determinadas algumas propriedades adicionais dos RCP, tendo em vista o processo de sinterização. A compatibilidade das matérias primas é também avaliada, bem como as principais propriedades tecnológicas dos agregados leves. Finalmente, é considerado o impacte ambiental da incorporação de resíduos nas emissões gasosas processuais e ao nível dos processos de lixiviação dos agregados.

5.2- Processo industrial de fabrico de agregados leves

Apesar das primeiras utilizações de agregados leves naturais terem ocorrido ainda antes da era Cristã [Chandra e Berntsson, 2002], a produção industrial destes materiais a partir de processos térmicos surge apenas no sec. XIX, e teve origem na crescente procura de betão leve. O processo industrial relacionado com o presente estudo é indicado na Figura 5.2, e envolve as seguintes fases:

i)- *Exploração, armazenagem e envelhecimento da argila*- a argila proveniente de barreiros da região centro de Portugal é armazenada durante alguns meses num espaço contíguo à instalação fabril, na forma de pilha, com o objectivo de se proceder ao seu envelhecimento. Ficando exposta aos agentes atmosféricos (chuva, gelo, ar e sol) ocorrem reacções de oxidação-redução e hidratação, bem como processos de lixiviação, os quais conferem à argila um melhor desempenho industrial;

ii)- *Tratamento mecânico da argila (preparação)*- a argila é moída através de um moinho de galgas e laminadores em cascata, sendo nesta fase também misturadas as poeiras captadas no sistema de despoeiramento dos gases;

iii)- *Preparação da pasta*- para produzir os agregados é necessário preparar uma mistura plástica, obtida num misturador onde é homogeneizada a argila com cerca de 22-25% de água e 0,6-1% de óleo regenerado. O objectivo da adição de água é obter plasticidade, promovendo-se os fenómenos expansivos durante a cozedura (através da libertação de gases) com adição de óleo. Esta etapa permite a formação de grânulos de tamanho diverso, os quais são alimentados ao forno para serem então sinterizados;

iv)- *Secagem e cozedura*- estas fases são processadas num forno rotativo e ligeiramente inclinado (<5°) de grandes dimensões e seccionado em duas partes (Figura 5.2). A zona de secagem é mais longa (40m) e tem um movimento de rotação mais lento, ocorrendo nesta secção a secagem da argila, a qual é promovida pelos gases quentes que circulam em contracorrente permitindo atingir cerca de 400-500°C. Para que a secagem ocorra gradualmente, o tempo de residência nesta zona é ≈1h50min. A parte do tubo onde ocorre a expansão dos agregados é mais curta (20 m) e tem uma velocidade de rotação mais elevada, sendo o tempo de residência apenas 8-10 min. Para que seja possível a expansão dos agregados nesta zona, a temperatura deve atingir 1100-1200°C, sendo considerado que a temperatura óptima é 1170°C. Para se atingirem estas temperaturas é queimado carvão, óleo regenerado ou casca de pinho. No forno rotativo estabelece-se um perfil de temperaturas que permite [Souza Santos, 1992]:

- secagem (remoção da água livre);
- remoção da água adsorvida e de matéria orgânica;
- remoção da água de constituição da argila;
- oxidação dos compostos de enxofre, ferro, carbono e outros elementos;
- dissociação/redução de carbonatos de cálcio e magnésio, sulfatos e óxidos férricos;
- fusão incipiente;
- período pirolástico, onde se observa a expansão;

Os gases de combustão são forçados a percorrer todo o tubo em contracorrente com os agregados, sendo eliminados por exaustão na extremidade oposta à queima de fuel. Na sua constituição existem produtos de combustão do fuel, excesso de ar, e gases libertados dos agregados durante a fase de cozimento e secagem, arrastando em simultâneo pequenas partículas sólidas. Antes de serem libertados para a atmosfera, os gases são filtrados através de filtros de mangas, para remover as poeiras, as quais são de novo introduzidas no processo. Pelas suas características esta é a fase que tem um maior consumo energético;

v)- *Arrefecimento e armazenamento*- os agregados à saída do forno são arrefecidos através de ar comprimido, para de seguida serem armazenados;

vi)- *Crivagem*- nesta fase os agregados são separados em 4 granulometrias diferentes, podendo ser comercializados em embalagens ou a granel.

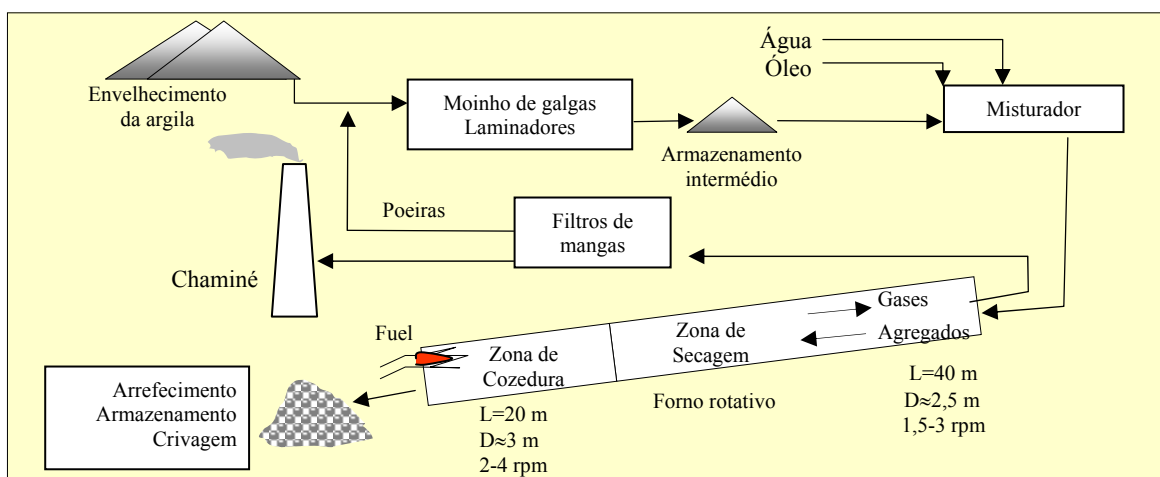
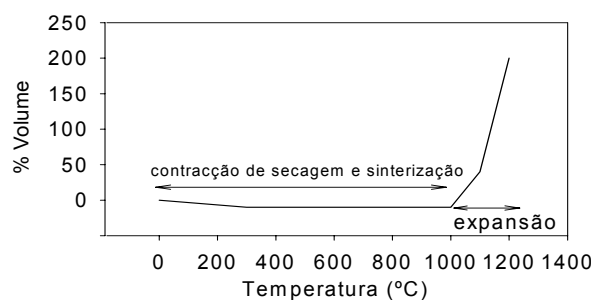


Figura 5.2- Diagrama de fabrico do processo industrial de agregados leves.

Se ocorrer a fusão total dos agregados, há formação de fase líquida de baixa viscosidade, o que conduz ao desaparecimento da estrutura celular e perda da forma esférica. Na prática, a variação de volume dos agregados com a temperatura deve ser a indicada na Figura 5.3.


 Figura 5.3- Variação do volume dos agregados em função da temperatura no forno [Buchner *et al.*, 1989].

Sendo um processo simples, os aspectos críticos relacionados com a obtenção de um material leve e resistente são os gradientes térmicos e as características expansivas da argila. De acordo com Buchner *et al.* (1989), a produção de agregados leves por tratamento térmico é potenciada por:

- matérias primas constituídas por partículas de reduzida dimensão;
- elevada plasticidade;
- composição em Fe_2O_3 de 3-6% e em matéria orgânica de 0,6-2,5%, sendo as condições ideais aquelas em que ocorre uma razão entre o carbono orgânico e Fe_2O_3 de 0,04-0,2%;
- baixo teor em CaO e MgO (5-10%) e menos de 25% de alumina;
- elevada proporção entre argila com grupos de ilite e mica, e baixo teor em caulinite;
- presença de minerais contendo enxofre;
- baixa diferença entre a temperatura de sinterização e o ponto de fusão, mas ambos na vizinhança de 1200°C;
- baixa diferença entre a temperatura de libertação máxima de gases e a temperatura à qual se formam fases viscosas (estado pirolástico).

A libertação de gases é uma questão primordial, devendo ocorrer em simultâneo com a formação de fases líquidas viscosas, capazes de reter os gases no interior da matriz, de modo a obter uma estrutura celular de paredes finas e resistentes. A Tabela 5.1 resume alguns aspectos em que é possível intervir no processo produtivo com o objectivo de melhorar a qualidade do produto final. Por outro lado, durante o arrefecimento dos agregados, deve formar-se uma camada exterior vítrea, com

uma camada exterior vítrea, com baixa porosidade, homogénea e mecanicamente resistente [de' Gennaro *et al.*, 2004]. A libertação de gases resulta da instabilidade térmica de alguns minerais que constituem a argila (designados também de impurezas, tal como a pirite, gesso, calcite, dolomite, hematite e matéria orgânica) e/ou de aditivos misturados com a argila para esse fim.

Tabela 5.1- Problemas processuais no fabrico de agregados leves e respectivas soluções.

Problemas processuais	Soluções
- baixo teor de fundentes para formar fases vítreas	- adição de fundentes adequados;
- baixa viscosidade das fases vítreas	- deslocação do período de libertação de gases para temperaturas mais altas;
	- aquecimento mais rápido e com menor introdução de ar;
	- adição de substâncias para elevar a viscosidade da fase vítrea.
- elevada quantidade de substâncias que libertam gases	- aquecimento mais lento (mais ar introduzido);
	- adição à argila de materiais refractários para compensar a elevada pressão dos gases com fases mais viscosas (<i>e.g.</i> caulino).
- baixa quantidade de substâncias que libertam gases	- adição de óleos, ceras, carvão ou resíduos sólidos.
- elevadas quantidades de enxofre ou carbono	- aquecimento mais rápido e em condições redutoras (neste caso os agregados produzidos são menos resistentes e com uma estrutura celular muito irregular).

Os principais gases libertados são CO_2 , CO , H_2O , O_2 , SO_2 e H_2 e têm origem nas seguintes reacções químicas:

- i)- decomposição de matéria orgânica a elevada temperatura, libertando CO_2 ;
- ii)- decomposição ou oxidação de compostos de enxofre com libertação de O_2 e SO_x ;
- iii)- dissociação de carbonatos, com libertação de CO_2 ;
- iv)- decomposição de compostos de ferro (*e.g.* hematite: Fe_2O_3) com libertação de O_2 e CO_2 ;
- v)- volatilização de moléculas de água que fazem parte integrante da argila (água cristalizada ou localizada entre camadas de aluminossilicatos);
- vi)- volatilização de minerais que contêm cloro e flúor, sendo libertados na forma HF e HCl .

Na Tabela 5.2 são indicadas as reacções referidas acima e as respectivas temperaturas a que poderão ocorrer. O aquecimento até às condições pirolásticas é abrupto, o que significa que alguns dos gases que seriam libertados em condições de aquecimento gradual (por exemplo, $10^\circ C/min$), podem neste processo contribuir para a expansão do material. É o caso dos carbonatos, cuja decomposição pode ocorrer até temperaturas mais elevadas que $750^\circ C$.

Tabela 5.2- Reacções químicas mais importantes no processo de formação de gases na matriz dos agregados.

Reacção	T ($^\circ C$)	Observações	Referência
materia orgânica $C_{org} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$			Büchner <i>et al.</i> (1989)
sulfato de cálcio $2CaSO_4(s) \rightarrow 2CaO(s) + SO_2(g) + O_2(g)$	1200-1350		Garea <i>et al.</i> (2003)
sulfureto de ferro $FeS_2(s) + O_2(g) \rightarrow FeS(s) + SO_2(g)$ $4 FeS(s) + 7O_2(g) \rightarrow 2 Fe_2O_3(s) + 4SO_2(g)$	750-800	esgota-se até 1200	http://www.laterizio.it/
calcite $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$	650-750	endotérmica com perda de massa	Bethanis <i>et al.</i> (2002)
óxido de ferro $6 Fe_2O_3(s) \rightarrow 4 Fe_3O_4(s) + O_2(g)$ $Fe_2O_3(s) + C(s) \rightarrow 2FeO(s) + CO(g)$ $Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2FeO(s) + CO_2(g)$ $4FeO(s) + 4Al_2O_3(s) \rightarrow 4 FeAl_2O_4(s)$ $2 Fe_2O_3(s) + C + 4Al_2O_3 \rightarrow 4FeAl_2O_4 + CO_2(g)$	>1150 1100	Riley refere que é a reacção mais importante	Büchner <i>et al.</i> (1989)
portlandite $Ca(OH)_2(s) \rightarrow CaO(s) + H_2O(g)$	350-450	reacção importante para o resíduo	Garea <i>et al.</i> (2003)
compostos de cloro A volatilização de NaCl e KCl ocorre para temperaturas moderadas. CaCl ₂ e MgCl ₂ são convertidos a óxidos.	900-1200		Schnitzer <i>et al.</i> (1962)

As matérias primas naturais mais frequentemente usadas na produção de agregados leves são as argilas provenientes de rochas sedimentares ou metamórficas [de'Gennaro *et al.*, 2004]. Os principais constituintes destas rochas são a mica-ilite, caulinite, esmatite e a clorite, podendo conter quantidades variáveis de quartzo, feldspato, carbonatos, oxí-hidróxidos de ferro e quantidades menores de sulfuretos e matéria orgânica. A presença de matéria orgânica na argila conduz à designação habitual de “argilas gordas”.

Riley em 1951 propôs um diagrama ternário para avaliar as potenciais capacidades expansivas de um material, colocando em evidência a percentagem de SiO_2 , Al_2O_3 e de fundentes (*fluxing*), ou seja, $CaO+MgO+Na_2O+K_2O+Fe_2O_3$. Na Figura 5.4 é indicado o diagrama de Riley, onde a região assinalada corresponde a materiais com características expansivas [Büchner *et al.*, 1989], os quais permitem obter produtos como por exemplo o comercializado com a designação de Leca[®], sendo evidente na Figura 5.5 a diferença entre o interior e o exterior deste material. Na Tabela 5.3 são indicadas as principais propriedades conferidas aos materiais cerâmicos pelos óxidos referidos no diagrama de Riley [<http://www.digitalfire.ab.ca/ceramat/oxide/index.html>].

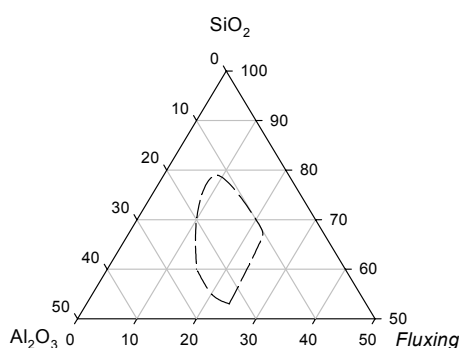


Figura 5.4- Diagrama ternário de Riley (1969).

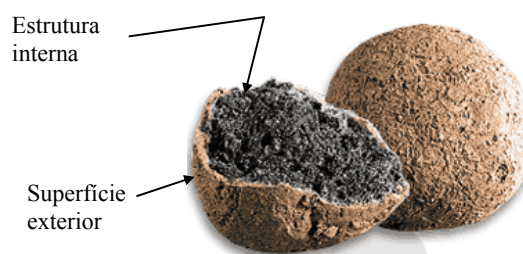


Figura 5.5- Agregados leves de argila expandida (Leca[®]). [http://www.leca.it/fs_leca_cope.html]

Tabela 5.3- Principais propriedades conferidas pelos óxidos aos materiais cerâmicos.

Óxido	T _{fusão} (°C)	Principais propriedades
SiO_2	1710	Pode constituir mais de 70% dos materiais cerâmicos, e ajustando a sua quantidade em relação aos fundentes permite regular a temperatura de fusão. Menor quantidade aumenta a fluidez do material fundido; maior quantidade aumenta a resistência e dureza, e diminui a expansão.
Al_2O_3	2040	Aumenta a temperatura de fusão e a resistência ao ataque químico, melhora a resistência mecânica, diminui a expansão e o grau de cristalização durante o arrefecimento.
Fe_2O_3	1565	Pode ter comportamento distinto consoante a taxa de aquecimento e a atmosfera do forno. Em atmosfera redutora pode comportar-se como fundente (ao ser reduzido a FeO).
CaO	2572	É um dos principais fundentes para uma gama de temperatura média alta, começando a sua acção a 1100°C.
Na_2O	800	É muito usado como fundente na gama de 900-1300°C.
K_2O	750	Actua como fundente e dá origem a maior viscosidade do que o Na_2O .
MgO	2800	Actua como fundente a alta temperatura (começa a sua acção a 1170°C) produzindo um líquido viscoso com elevada tensão superficial.

Na natureza podem ocorrer vários minerais de ferro, tais como a magnetite (Fe_3O_4), hematite (Fe_2O_3), limonite ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$), goetite ($Fe(OH)_3$), óxido ferroso (FeO), pirite (FeS_2), sulfato de ferro ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e a siderite ($FeCO_3$), e o comportamento destes minerais depende muito da atmosfera no forno (oxidante ou redutora) e da temperatura. Em condições redutoras ou quando a argila contém uma quantidade significativa de matéria orgânica, o Fe_2O_3 reduz-se a temperaturas a partir dos 900°C. Este processo desempenha um papel fundamental no processo de produção dos agregados leves, pois

as características mais importantes do produto final dependem da oxidação da matéria orgânica presente na argila, a qual necessita de oxigénio.

Em suma, para um material ter características expansivas tem de se observar a libertação de gases quando se atingem as condições pirolásticas. Só nestas condições é possível obter uma estrutura porosa do tipo celular com paredes finas e resistentes (Figura 5.5).

As principais características técnicas deste material são a baixa densidade (podendo ser até 25% do peso da areia ou brita), elevada resistência à compressão, isolamento térmico e acústico, resistência ao fogo, estabilidade dimensional e fácil aplicação prática. Para além disso, é também um produto natural, ecológico e inerte, o que permite uma vasta gama de aplicações práticas, sendo a produção de betão leve uma das aplicações nobres. Outras utilizações também frequentes são as aplicações como isolante acústico e térmico (coberturas horizontais ou inclinadas, pavimentos), pré-fabricados de betão leve (blocos de alvenaria, abobadilhas, condutas de fumo), sistemas de drenagem, asfalto, aplicações em hortofloricultura e no tratamento de efluentes líquidos (como suporte para microorganismos). O produto industrial é normalmente separado por tamanhos, e consoante a granulometria as propriedades também variam. Na Tabela 5.4 indicam-se algumas das propriedades técnicas de produtos comerciais.

Tabela 5.4- Características técnicas dos produtos comerciais da Leca ®.

Características	Categorias	0/2	2/4	3/8 F	3/8	8/16
Granulometria (mm)		0,0-2,0	1,6-6,3	5,0-11,2	9,5-14,0	14,0-20,0
Massa volúmica aparente seca (kg/m ³)		700 ± 10%	400 ± 15%	320 ± 15%	290 ± 15%	280 ± 15%
Resistência à compressão (MPa)		-	1,4	0,9	0,7	0,6
pH				9-10		

O impacte ambiental do processo industrial está relacionado principalmente com as emissões gasosas, sendo monitorizados parâmetros como as partículas (emitidas pelos gases do forno, sistema de arrefecimento dos agregados e nas operações de preparação das matérias primas e respectivo transporte), óxidos de enxofre (*SO_x*), óxidos de azoto (*NO_x*), monóxido de carbono (*CO*), dióxido de carbono (*CO₂*), e compostos orgânicos voláteis (*VOC*). Quantidades traço de metais pesados podem também ser emitidas pelo forno (não sendo em geral monitorizados), bem como gases ácidos (por exemplo *HCl*), cuja quantidade libertada depende do fuel queimado.

5.3- Aspectos básicos do processo de valorização

Com o objectivo de valorização de RCP em agregados leves, foi necessário caracterizar as matérias primas principais (argila e RCP) em relação a propriedades fundamentais neste contexto.

5.3.1- Caracterização da argila com características expansivas

A argila utilizada nos estudos laboratoriais foi fornecida pela Leca Portugal (actualmente designada por Maxit - Argilas Expandidas S.A.), localizada em Avelar-Coimbra, tendo sido recolhidos cerca de 50 kg na fase de preparação, ou seja, depois de ter sido envelhecida e preparada nos laminadores e no moinho de galgas. No laboratório procedeu-se à sua secagem a 105°C durante 24 h, para posterior armazenamento.

A caracterização da argila consistiu na determinação dos parâmetros referidos de seguida, sendo também indicados os métodos de análise utilizados em cada caso:

- perda ao fogo (LOI)- perda de massa a 900 e a 1000°C num período de 1 h;
- massa específica real – picnometria de hélio;

- teor de sais solúveis em água, condutividade e pH (após teste DIN 38414-S4: L/S=10; 24 h);
- granulometria – combinando sedimentação (*Micromeritics-SediGraph 5100*) e peneiração a seco;
- elementos maioritários e composições dos óxidos principais - através de XRF (*Philips PW1480*);
- principais fases minerais- através de XRD (*Philips PW1710*);
- comportamento termogravimétrico- análise térmica simultânea através de STA (*Netzsch STA 449C*);
- comportamento da argila quando submetida a aquecimento –microscopia de aquecimento (*Leitz 2A*).

Uma breve descrição do princípio de funcionamento das principais técnicas analíticas utilizadas pode ser encontrado no Apêndice B. A determinação da humidade, perda ao fogo, massa específica real e realização de testes de lixiviação conduziu aos valores indicados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5- Propriedades da argila utilizada no presente estudo.

Humidade	15%	- Perda de massa a 105°C até peso constante.
Perda ao fogo (1000°C)	6,6%	- Perda de massa a 900°C durante 1 h.
	6,8 %	- Perda de massa a 1000°C durante 1 h.
Massa específica real	2,661±0,001g/cm ³	- Picnometria de hélio.
Teor de sais solúveis em água	2,65 g/kg	} Resultados médios nos eluatos de 3 ensaios de lixiviação (DIN38414-S4).
Condutividade	346 µS/cm	
pH (L/S=10)	8,49	

Os testes de lixiviação à argila mostraram que as concentrações de *Pb* presentes nos eluatos são menores que 0,09 mg/L, *Cr* <0,117 mg/L, *Cu* <0,09 mg/L e *Ni* <0,145 mg/L, ou seja, menores do que os limites de quantificação da absorção atômica com chama (FAAS). A quantidade de *Cd* é menor que o limite de detecção da FAAS. O *Zn* surge no eluato na quantidade de 0,023 mg/L, ou seja, 0,23mg/kg de argila. O *Ca* dá origem a teores de 74,86 mg/L (ou 748 mg/kg) e o *K* a 10,399 mg/L (ou 104 mg/kg). O sódio e o cloro não são elementos significativos neste material, não tendo sido analisados. Deste modo, confirma-se que sendo a argila um material natural, não constituirá problema ambiental através de processos de lixiviação. A baixa condutividade permite admitir que o teor de sais solúveis é baixo, e através da norma NP EN 196-3 foi confirmado este facto ao ser determinado o valor de 2,65 g/kg para a fracção solúvel.

A análise granulométrica da argila, efectuada através da combinação das técnicas de sedimentação e peneiração conduziu aos resultados indicados na Figura 5.6, em que a distribuição até 63 µm foi obtida pela primeira técnica, tendo-se usado para diâmetros superiores a peneiração. A argila utilizada é constituída por 7,1% por fracção arenosa, 56,7 % pela fracção siltosa e 36,3% pela fracção argilosa.

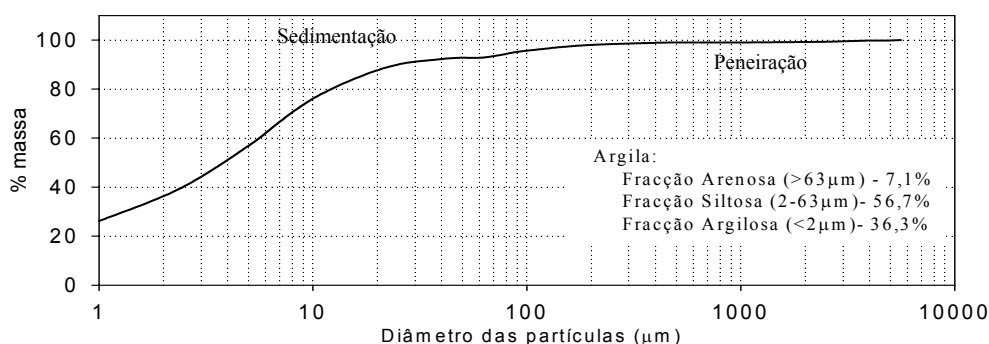


Figura 5.6- Distribuição granulométrica da argila, através de sedimentação e peneiração.

A análise qualitativa da argila através de fluorescência de raios-x (XRF), após moagem até 75 µm, permitiu identificar como elementos maioritários o *Si*, *Al*, *K* e *Fe*, tendo sido também detectados como constituintes menores o *Mg*, *P*, *S*, *Ba*, *Sr*, *Rb*, *Zn*, *Cu*, *Ni*, *Ti*, *Ca*, *Cd* e *Mn*. Não foi identificado

qualquer vestígio de *Na* e *Cl*. As análises quantitativas efectuadas por XRF conduziram aos resultados indicados na Tabela 5.6 (com a referência Ae1), onde são também indicadas outras composições da literatura, observando-se uma relativa concordância entre Ae1 a Ae6. Através da análise de XRF à argila foi ainda determinado que existe 0,11% *MnO* e que a quantidade de *P₂O₅* é <0,5%. As composições indicadas na Tabela 5.6, foram normalizadas e representadas no diagrama de Riley da Figura 5.6 (notar que as escalas correspondem apenas a 50%). Tal como foi referido atrás, este diagrama permite avaliar as características expansivas de um material, o qual deve ter uma composição preferencialmente localizada na zona assinalada. Designa-se de fundentes (*fluxing*) a soma das quantidades de *CaO*+ *Fe₂O₃*+ *MgO*+ *K₂O*+ *Na₂O*.

Tabela 5.6 - Quantidade dos principais óxidos (% massa) que compõem argilas com características expansivas.

	Argila deste trabalho	Souza Santos (1992)			Dados Indústria	Mladenovic <i>et al.</i> (2004)
	Ae1	Ae2	Ae3	Ae4	Ae5	Ae6
SiO ₂	55,4	55,2	55,3	53,6	51,2	47,0
Al ₂ O ₃	18,2	20,8	20,6	23,1	18,3	20,2
Fe ₂ O ₃	8,0	8,4	8,2	9,15	7,4	6,7
CaO	1,9	traços	traços	traços	2,5	8,0
MgO	3,9	3,3	3,4	1,73	4,5	4,7
Na ₂ O	<0,5	0,1	0,1	0,10	0,4	0,7
K ₂ O	4,3	4,5	4,4	3,43	4,6	3,7
<i>Fluxing</i>	<18,6	16,3	16,1	14,4	19,4	23,8
Ti ₂ O	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	1,3
LOI _{1000°C}	6,8	6,6	7,0	7,9	10,6	ni
Total	99,9	99,9	99,8	99,9	100,0	92,3

ni- não indicado nesta referência

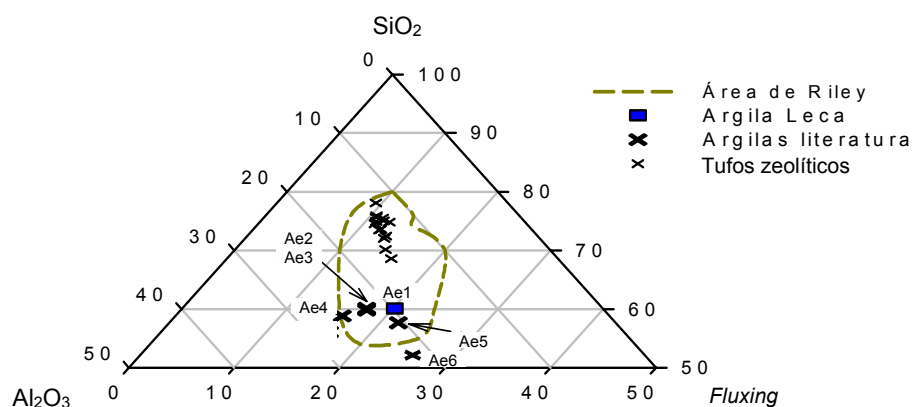


Figura 5.7- Diagrama de Riley para argilas e outros materiais com características expansivas.

Da Figura 5.7 pode concluir-se que a argila utilizada neste estudo tem uma composição ponderal, em termos dos principais óxidos (SiO₂, Al₂O₃ e *fluxing*), localizada dentro da zona definida por Riley para materiais com características expansivas. Materiais como tufo zeolítico localizados em Itália, podem também possuir as referidas características expansivas, sendo possível produzir materiais leves partindo de matérias primas que não argilas [de'Gennaro *et al.*, 2004,2005].

A mineralogia da argila foi determinada através de XRD (Philips PW1710), com uma radiação produzida a partir de Cu K α , uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA, com aquisição directa de dados através do *software* PC-APD, sendo a amostra previamente moída até 75 μ m. O espectro obtido é indicado na Figura 5.8, e a sua análise foi efectuada através da base de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), tendo sido identificadas as fases mineralógicas: quartzo

(SiO_2), hematite (Fe_2O_3) e vestígios de calcite ($CaCO_3$). Em termos de minerais argilosos ^(a) foi identificada ilite- $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}$, esmectite- $(Fe,Mn,Mg)SiO_2.H_2O$ e caulinite- $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$. Tal como foi referido anteriormente, confirma-se que os principais grupos da argila expansiva são a mica-ilite, caulinite e a esmactite. Por outro lado, apesar da análise ter sido qualitativa, através da intensidade dos picos numa classificação de 5 estrelas, as fases cristalinas mais significativas são o quartzo (****) e a ilite (***), surgindo em quantidades menores (*) a caulinite, esmectite e hematite. Podem também estar presentes nesta argila quantidades vestigiais de feldspato e calcite. De acordo com Konta (1995), incrementar a quantidade de caulinite e de micas primárias não favorece o processo de produção de agregados leves.

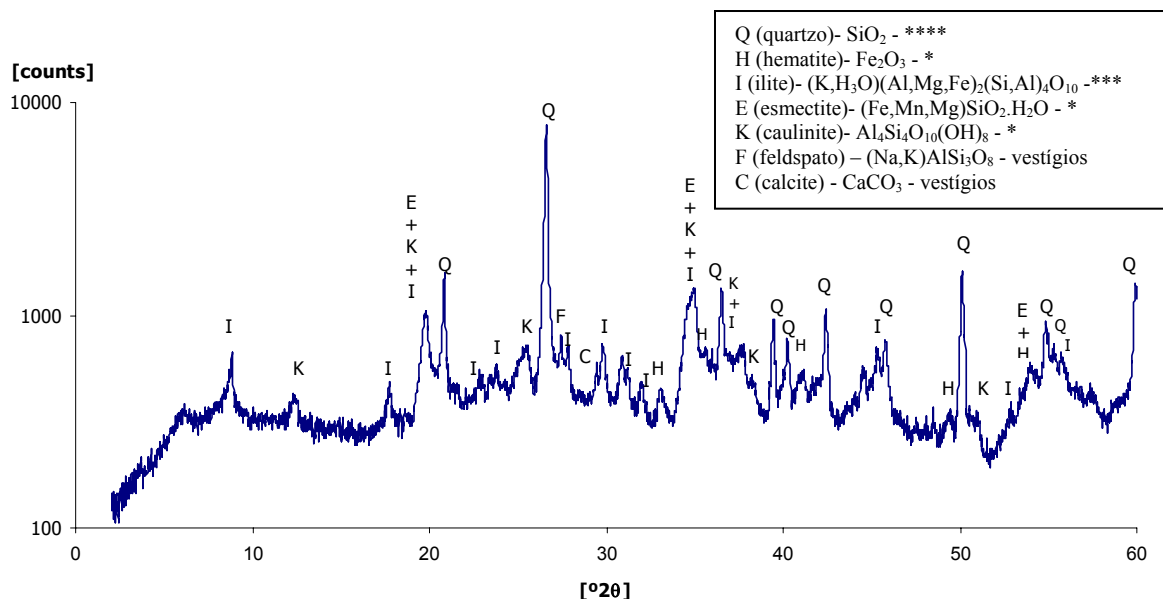


Figura 5.8- Espectro de XRD para a argila com características expansivas.

O comportamento termogravimétrico da argila foi avaliado através de análise térmica simultânea – STA, usando o equipamento Netzsch STA 449C. A massa de argila analisada foi 31 mg, a temperatura variou de 20-1200°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, numa atmosfera de ar. A gama de temperatura analisada teve por base o processo de fabrico industrial dos agregados leves, o qual envolve temperaturas de 1170°C. Os resultados desta análise são indicados na Figura 5.9, sendo a perda de massa indicada no eixo da esquerda (TG) e as variações energéticas no eixo da direita (DSC), onde os processos exotérmicos dão origem a picos na direcção descendente. A análise simultânea de perda de massa e variações de calor facilita a interpretação das reacções que podem ocorrer à medida que a temperatura aumenta.

A curva TG permite concluir que a variação da temperatura de 20 a 1200°C dá origem a uma perda de massa total de 8,6%, a qual resulta de duas contribuições principais: -3,1% até 330°C, correspondendo numa fase inicial a reacções predominantemente endotérmicas (curva DSC) e numa fase final a reacções exotérmicas, devendo envolver a perda de água livre, a vaporização de alguns compostos voláteis e a oxidação de matéria orgânica. A perda de massa correspondente a -4,9% até cerca de 850°C, resultará principalmente da decomposição de matéria orgânica (reacção exotérmica) e de carbonatos (reacção endotérmica). Na última fase do termograma ($T > 850^\circ C$) observa-se uma baixa perda de massa (-0,48%) e uma absorção significativa de calor por parte da amostra.

^(a) De acordo com a estrutura e as propriedades, os minerais argilosos podem ser agrupados em 7 grupos: caulinite, mica-ilite, esmectites, vermiculite, clorite, pirofilite, interstratificados.

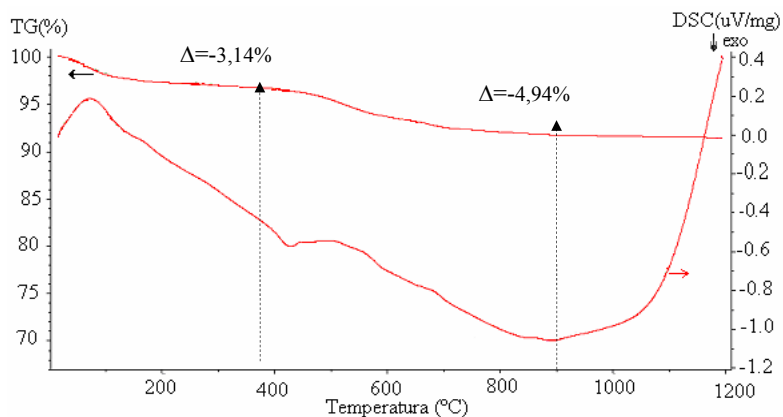


Figura 5.9- Análise termogravimétrica (TG) e DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) à argila.

Quando a correlação dos eventos mássicos e energéticos é deste tipo, é provável a ocorrência de transformações em estado sólido e/ou fusões. De facto, é nesta gama de temperaturas que se inicia a sinterização da argila. Contudo, estes resultados não devem ser extrapolados para o processo industrial, onde a temperatura se eleva bruscamente para altas temperaturas (próximo dos 1100-1200°C). As reacções que conduziram ao termograma acima, podem industrialmente ser potenciadas ou inibidas pelo facto de tudo se passar num curto espaço de tempo. A libertação de gases deve ocorrer em simultâneo com o estado prioplástico do material, tendo sido observado em testes laboratoriais que quando os grânulos de argila são submetidos a um gradiente baixo de temperatura (10 ou 20°C/min), o fenómeno de expansão não ocorre até 1170°C.

A microscopia de aquecimento foi realizada num equipamento (Leitz 2A) que permite o aquecimento e controlo de temperatura (Newtronic, mod. Micro 96) até 1750°C, com iluminação directa e/ou oblíqua. O microscópio possui três objectivas com ampliações de 2,4×, 3,2× e 7×, e os ensaios são gravados através de uma câmara de vídeo. A preparação da amostra envolve moagem e peneiração até 75µm, seguida de conformação por prensagem de um cubo com 3 mm de aresta, tendo a análise sido efectuada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A Figura 5.10 mostra algumas imagens da argila a diferentes temperaturas, observando-se que as dimensões da amostra permanecem constantes até cerca de 900°C. A retracção tem início a cerca de 900°C (visualmente perceptível a 927°C) e prossegue até 1200°C, temperatura a partir da qual se observam fenómenos de expansão até aproximadamente 1300°C. O aumento de volume resulta da libertação de gases e da capacidade de serem retidos pelas fases líquidas. A temperatura de fusão da amostra é estimada através desta técnica como correspondendo à “altura de meia esfera”, a qual é neste caso cerca de 1370°C.

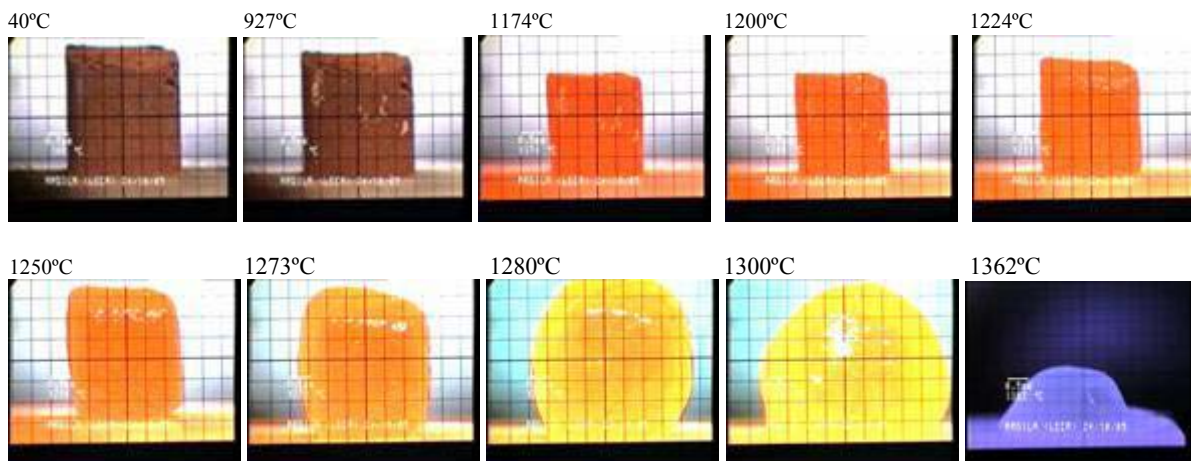


Figura 5.10- Imagens obtidas por microscopia de aquecimento para a argila, a diversas temperaturas.

5.3.2 – Caracterização dos RCP com vista à sua incorporação nos agregados leves

Os resíduos de incineração foram anteriormente caracterizados no Capítulo 2, nomeadamente em relação à caracterização física (humidade, perda ao fogo, granulometria, massa específica, área específica e porosidade) e química (conteúdo elementar total, a quantidade potencialmente lixiviável e constituição mineralógica). Foi também efectuado um estudo aprofundado relativamente ao comportamento de lixiviação, em particular em relação à influência do pH e da razão L/S. Contudo, tendo como objectivo a valorização dos RCP em agregados leves, foi necessário proceder a mais alguns testes dado que o resíduo irá ser submetido a aquecimento até temperaturas da ordem dos 1200°C. A Tabela 5.7 resume os ensaios efectuados às amostras anteriormente designadas de A2 e A5, tendo sido a amostra A2 a usada para produção dos agregados leves, uma vez que existia no laboratório com uma massa adequada ao estudo pretendido. A designação “tal qual” refere-se ao resíduo nas condições em que foi recolhido no processo industrial (sem lavagens ou aditivos).

Tabela 5.7- Caracterização dos RCP tendo em vista a incorporação em agregados leves.

Amostra	Tipo de Caracterização	Objectivo
A2 tal qual	XRF	Confirmação dos elementos presentes no resíduo.
A2 tal qual	Processo de lavagem	Estudar o efeito de lavagem nos sais solúveis.
A2 calcinada a 1100°C	Digestão total Lixiviação (DIN 38414-S4)	Determinar a perda de massa ao nível elementar, e se as fases finais são ou não susceptíveis de lixiviar.
A2 tal qual e após lavagem A5 tal qual A2 calcinada a 700, 900 e 1100°C	XRD	Determinar as principais fases cristalinas e a variabilidade entre amostras. Determinar as fases cristalinas eliminadas por lavagem e aquecimento.
A2 tal qual e após lavagem A5 tal qual	Termogravimetria (STA)	Estudar a variabilidade entre amostras e o efeito da lavagem.
A2 tal qual	Microscopia de aquecimento	Confirmar que não há fenómenos de expansão e determinar o ponto de fusão.

Os resultados qualitativos das análises por XRF indicaram a presença de 20 elementos, sendo o *Ca* o elemento maioritário e o *Cl* o segundo elemento mais abundante. Depois surgem o *Si*, *Al*, *Fe*, *K*, *Na* e *S*, e em termos de elementos minoritários foram também identificados o *Ti*, *Cr*, *P*, *Mg*, *Zn*, *Cu*, *Ba*, *Sn*, *Sr*, *Sb*, *Br* e *Pb*. Não foram detectados neste tipo de análise (XRF) o *Cd*, *Ni* e *Hg*, já que se encontram em quantidades traço.

A determinação da composição em termos de óxidos foi baseada nas composições elementares totais apresentadas no Capítulo 2, sendo os valores obtidos para as amostras A1 a A5 indicados na Tabela 5.8. As estimativas pressupõem que os conteúdos elementares totais estão na forma de óxidos. Esta metodologia é muito usual no contexto das argilas e cimento, existindo métodos clássicos (NP EN 196-2, 1996) para determinar o teor de óxido de silício, óxido de alumínio, óxidos ferroso e férrico, óxido de cálcio, etc., os quais envolvem a determinação da quantidade elementar e posterior conversão no equivalente em óxidos (usando as massas molares). Na Tabela 5.8 são também indicados os teores de óxidos com base em diversas referências bibliográficas, para resíduos de incineração de RSU, os quais foram determinados por métodos análogos ao usado neste estudo ou XRF, havendo casos em que não é mencionado o método analítico. Apesar de na tabela ser indicada uma designação (referida em nota de rodapé da tabela), nem sempre é claro o tipo de resíduo caracterizado naqueles trabalhos. Em relação aos resultados do presente estudo, na Tabela 5.8 é dado particular destaque às composições da amostra A2 (a negrito), dado que foi esta a amostra usada na incorporação em agregados leves. Os teores de *Mg*, *Ti* e *P* não foram quantificados para nenhuma das amostras, havendo contudo evidência nos resultados de XRF e na literatura, de que estes elementos estão presentes. Para a análise dos resultados no diagrama de Riley, apenas o teor em *MgO* é necessário, pelo que com base na altura dos picos de *Mg* nas análises de XRF e nos teores habitualmente presentes nos resíduos análogos e indicados na Tabela 5.8, se admitiu que está presente 1% de *MgO*.

Tabela 5.8- Composições dos principais óxidos nos RCP do presente estudo e da literatura (%mássica).

Resíduo estudado	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	ZnO	Cl	LOI _T	
A1	APC	10,7	7,6	1,6	45,5	1,0	4,1	3,4	nd	3,7	nd	nd	0,7	11,9	10,4 ₇₅₀
A2	APC	14,1	7,4	2,3	41,9	1,0	3,7	3,2	nd	3,1	nd	nd	0,5	11,3	8,3₇₅₀
A3	APC	15,4	5,7	1,9	45,5	1,0	3,9	2,9	nd	3,7	nd	nd	0,7	10,1	8,7 ₇₅₀
A4	APC	19,6	6,9	1,4	46,5	1,0	3,7	2,9	nd	3,0	nd	nd	0,8	13,2	7,6 ₇₅₀
A5	APC	16,1	6,6	1,4	48,1	1,0	4,4	3,4	nd	4,6	nd	nd	0,6	13,8	7,0 ₇₅₀
Cheng e Chen 2004	FA	19,4	10,1	1,8	19,7	2,8	8,9	8,1	1,9	ni	ni	ni	ni	ni	ni
Kim e Kim 2004	ESP	7,3	3,2	14	19,5	2,6	13,1	11,2	2,8	9,8	1,7	ni	3,02	22,0	ni
	ESP _w	21,9	10,0	2,1	26,2	8,3	2,1	0,84	3,8	11,9	5,8	ni	4,72	0,77	ni
Li <i>et al.</i> 2004	ESP	8,6	3,9	2,6	13,9	3,2	14,0	8,8	0,76	15,4	2,8	0,12	ni	12,5	3,12 ₆₀₀
Song <i>et al.</i> 2004	WST	16,6	8,8	3,6	34,0	6,0	1,4	2,0	4,1	7,0	4,8	ni	1,04	8,6	ni
	SDA	5,8	2,8	2,4	52,9	2,6	ni	1,5	1,9	6,7	1,4	ni	0,54	20,3	ni
	BF	4,7	1,8	0,95	25,2	1,3	10,9	10,6	1,2	8,0	1,2	ni	0,85	31,7	ni
Wang <i>et al.</i> 2004	CA	16,8	5,3	3,5	10,6	0,5	4,3	4,4	2,6	4,4	1,1	ni	ni	ni	ni
Alaejos e Leiro 2003	FA_F	22,9	23,8	17,6	21,8	2,0	2,5	1,7	ni	2,9	ni	ni	ni	2,6	2,52
Karamanov et al 2003	FA	24,4	11,5	2,4	30,0	4,2	2,1	0,62	1,9	2,3	1,5	ni	1,42	ni	17,12 ₇
Piantone <i>et al.</i> 2003	APC	33,6	11,6	1,9	24,2	2,2	2,2	2,6	1,7	ni	1,4	0,06	ni	5,9	11,2 ₁₀₀₀
	APC _w	37,2	10,9	1,95	26,0	2,5	1,3	1,2	1,9	ni	1,5	0,07	ni	0,2	12,3 ₁₀₀₀
Rémond <i>et al.</i> 2002	WSA	27,2	11,7	1,8	16,4	2,5	5,9	5,8	0,84	3,0	0,34	ni	ni	7,2	13,0 ₉₇₅
Wang <i>et al.</i> 2002	CA	13,1	10,9	---	30,5	3,6	5,4	5,5	ni	ni	ni	ni	ni	ni	4,38
Romero <i>et al.</i> 2001	FA	11,5	5,8	1,3	29,3	3,0	8,7	7,0	0,85	ni	1,7	0,18	ni	ni	9,2 ₇
Haugsten <i>et al.</i> 2000*	FA	20,4	7,2	2,91 _{FeO}	13,5	1,58	8,18	4,6	3,47	4,43 _s	1,25	0,13	5,71	9,56	ni
Romero <i>et al.</i> 2000	APC	8,3	5,1	1,2	34,1	1,1	2,8	2,8	1,0	ni	0,7	ni	1,8	ni	32,4 ₉₅₀
	APC	5,5	3,4	0,7	44,0	1,5	3,7	2,9	0,5	ni	0,8	ni	0,7	ni	29,3 ₉₅₀
Alba <i>et al.</i> 1997	FA	18,8	12,7	1,6	24,3	2,6	5,8	4,3	1,5	6,4	2,7	0,12	ni	9,2	6,6 ₇₅₀
	APC	15,0	7,1	1,4	27,7	1,9	4,1	4,4	1,0	8,2	1,6	0,06	ni	16,6	15,1 ₇₅₀
	FA	20,3	9,3	1,7	10,4	1,8	2,0	1,4	1,1	ni	0,01	0,10	ni	ni	ni
	APC	44,9	17,0	6,3	18,2	3,1	7,7	5,3	2,3	ni	0,06	0,25	ni	ni	ni
Derie 1996	FA	33,3	14,7	1,7	15,0	2,5	3,3	4,8	1,4	6,8	1,7	ni	ni	7,5	ni
	FA	19,3	13,6	1,7	20,0	2,8	7,5	6,1	1,5	6,2	0,79	ni	ni	13,2	ni
Ito 1996	BF-FBI	23,1	11,7	3,6	23,9	2,0	3,0	2,2	ni	ni	1,4	ni	ni	ni	ni
Jimbo 1996	FA	53,7	21,6	3,1	14,4	1,9	8,2	2,1	ni	ni	ni	ni	ni	0,43	ni
	APC _L	10,7	4,6	0,86	39,1	1,8	5,3	3,1	ni	ni	ni	ni	ni	18,1	ni
Kawakami <i>et al.</i> 1996	APC _L	9,6	4,4	0,55	44,3	0,74	3,2	3,4	ni	ni	ni	ni	ni	17,5	ni
Nishigaki 1996	BF _L	13,8	7,9	1,4	32,7	1,5	3,7	3,3	ni	ni	ni	ni	ni	19,9	7,9 ₇
Uchida <i>et al.</i> 1996**	APC _{DS}	19,6	7,8	1,4	27,6	2,3	5,6	5,3	ni	4,8	1,6	ni	0,9	13,4	4,8 ₇
	APC _{WS}	28,8	10,8	2,4	15,4	2,7	7,9	6,8	ni	6,6	2,5	ni	1,7	10,7	5,1 ₇
Auer <i>et al.</i> 1995	ESP	20,2	12,3	1,2	19,3	2,5	6,4	6,2	1,4	8,3	1,3	ni	3,0	10,5	ni

APC- Air pollution control residues (APC_L - with slaked lime; APC_w - with wet scrubber); FA- Fly ash; ESP- Electrostatic Precipitator; SDA- Semi-dry absorber; BF- Bag filter; WST- water spray tower; CA - Cyclone ash; WSA- Wet scrubber absorber; BF-FBI- Bag filter of Fluidized bed incineration; FA_{big-bag}- FA in big bags; *- valor médio de 22 amostras; **- valor médio de mais de 70 amostras; nd - não determinado; ni- não indicado.

A dispersão de valores indicados na literatura ao nível da composição de óxidos, sugere que quando são efectuadas comparações ou utilizados resultados de outros estudos deve ser tido em conta que existe grande diversidade de resíduos de incineração de RSU.

A Figura 5.11 mostra o diagrama de Riley para as amostras caracterizadas neste estudo (A1 a A5), cujas composições foram representadas conjuntamente com as referidas na literatura para resíduos análogos (Tabela 5.8). Com base em diversas referências, neste diagrama são também

indicadas as gamas características das composições das cinzas volantes de carvão ($CV_{carvão}$) [Querol *et al.* 1997; Kolay e Singh, 2001; Stanton *et al.* 2002] e de escórias de incineração de RSU [Scarinci *et al.*, 2000; Bethanis *et al.*, 2002; Barbieri *et al.*, 2000; Ferraris *et al.*, 2001]. As cinzas volantes de carvão, sendo um resíduo resultante da queima de carvão em centrais termoeléctricas, têm sido amplamente usadas ao nível da construção civil, como material de enchimento leve, como pozolana (endurece devido à reacção com $Ca(OH)_2$ e água), como substituto de cimento, e também na produção de agregados leves [Wainwright e Cresswell, 2001]. O material produzido industrialmente a partir da sinterização deste resíduo é comercializado com a designação de *Lytag*. Também as escórias de incineração de RSU têm sido consideradas para produzir agregados leves [Wainwright e Cresswell, 2001; Cheeseman *et al.*, 2005]. Apesar da dispersão de composições, na Figura 5.11 é possível verificar que há resíduos de incineração que têm uma composição que facilitará a incorporação neste tipo de material cerâmico, nomeadamente os que não incluem compostos como hidróxido de cálcio, os quais aumentando o *fluxing* conduzem a um afastamento da zona de interesse. Na Figura 5.12 são indicados os valores obtidos para a argila, para a amostra de RCP tal qual (A2) e após lavagem (cujo procedimento se explica a seguir).

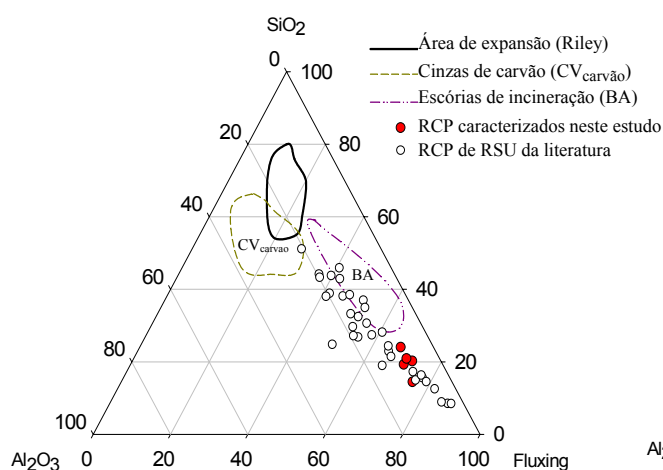


Figura 5.11- Composições de RCP, cinzas de carvão e escórias de incineração de RSU.

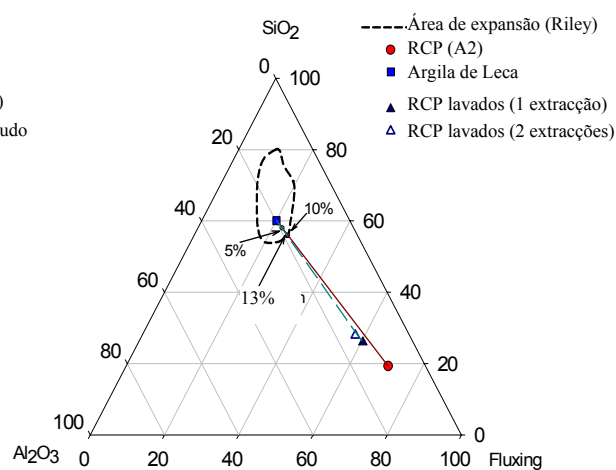


Figura 5.12- Efeito da incorporação de RCP na localização no diagrama de Riley.

A Figura 5.12 permite prever que a quantidade máxima de resíduo tal qual, que é possível incorporar sem que as características expansivas sejam comprometidas é 10%, uma vez que a localização desta composição atinge a fronteira da região de expansão, tendo sido estas previsões confirmadas no laboratório. De facto, apesar de ainda se observar expansão para a incorporação de 10%, verificou-se que a eficiência do processo está bastante afectada. A lavagem do resíduo permite uma aproximação à zona pretendida no diagrama ternário, sendo possível incorporar quantidades superiores (até 13%). Uma segunda extracção, permite ainda uma aproximação à zona objectivo, mas o ganho não é significativo. Esta análise permite concluir que o resíduo tem uma composição que o coloca longe da zona de interesse para produzir os agregados leves, o que limita a capacidade da sua incorporação. Este facto deve-se sobretudo à quantidade significativa de compostos de cálcio que compõem o resíduo, os quais contribuem para um valor do *fluxing* elevado.

5.3.2.1- Processo de lavagem dos RCP

O processo de lavagem corresponde a uma lixiviação do resíduo com água, e tem como objectivo avaliar a possibilidade de “melhorar” as suas características com vista à valorização em agregados leves. Neste processo pretende-se remover os sais solúveis (fracção solúvel), que correspondendo a mais de 20% (para extracções com L/S=10), apresentam um efeito deletério tanto

em cenários de tratamento como de valorização. O processo de lavagem/extracção tem vindo a ser referido em vários estudos da literatura [Abbas *et al.*, 2003; Van der Bruggen *et al.*, 1998; Mizutani *et al.*, 1996; Kirby e Rimstidt, 1994], em particular com o objectivo de facilitar o tratamento ou valorização do resíduo [Chimenos *et al.*, 2005; Piantone *et al.*, 2003; Sabbas *et al.*, 2003; Mangialardi, 2003,2001; Lundtorp *et al.*, 2002; Nzihou e Sharrock, 2002; Collivignarelli e Sorlini 2001; Mangialardi *et al.*, 1999; Derie, 1996; Mulder, 1996a].

O processo de extracção de um material sólido (S) através de um líquido (L) pode ser influenciado por diversas variáveis, das quais se destacam: temperatura, método e velocidade de agitação, razão L/S, fluido de extracção (em particular o pH), tempo de contacto entre as fases sólidas e líquidas, e número de extracções. Para a maioria das substâncias, um aumento da temperatura traduz-se em geral no aumento da sua solubilidade, velocidade de extracção e dos coeficientes de difusão. Contudo, alguns estudos mostraram que se os processos de lavagem decorrerem numa gama de 20-60°C, a temperatura não tem influência significativa ao nível da extracção de sais solúveis [Abbas *et al.*, 2003]. O método e a velocidade de agitação, tendo alguma influência ao nível da transferência de massa, são parâmetros que podem ser facilmente ajustados, devendo garantir-se que todo o sólido se mantém em suspensão e que se utiliza uma velocidade de agitação que seja fisicamente razoável no que respeita a condições energéticas e de estabilidade mecânica. A influência da razão L/S foi analisada com detalhe no Capítulo 2, onde se concluiu que a fracção solúvel aumenta rapidamente até L/S=1. No entanto, valores baixos de L/S não permitem uma fácil agitação, pelo que se considerou a razão L/S=10 como um bom compromisso entre quantidade extraída, facilidade de homogeneização e tempo de filtração. O tipo de fluido de extracção, e em particular o seu pH, tem forte influência na extracção de elementos tóxicos, e sobretudo nos que são caracterizados por um comportamento anfotérico (*e.g.* *Pb*, *Zn*). Contudo, tal como se concluiu também no Capítulo 2, a extracção de sais solúveis é praticamente independente do valor de pH. Deste modo, o eventual ajuste no valor do pH do fluido de extracção tem como objectivo minimizar a lixiviação de metais tóxicos, e não o de incrementar a quantidade de sais solúveis. Piantone *et al.* (2003) referem que o processo de lavagem deve decorrer para pH próximo de 10,5 para minimizar a lixiviação dos metais (em particular *Pb* e *Zn*). Neste âmbito, analisa-se em particular o efeito do tempo de extracção e do número de extracções na eficiência da lavagem. Os testes anteriormente considerados envolviam tempos da ordem das 24h, o qual é excessivo no contexto de processos de lavagem, pelo que este estudo consistiu em colocar uma determinada massa de resíduo em agitação com uma quantidade de água 10 vezes superior (L/S=10) durante 1min, 10min ou ao longo de 24h, ao fim dos quais se separavam os sólidos não solubilizados do líquido, através de filtração a vácuo com um filtro de 0,45 µm de poro. Durante o tempo de contacto promoveu-se a agitação através de um magnete ou com o agitador recomendado na norma DIN 38414-S4 (Apêndice A). Os sólidos separados por filtração foram secos numa estufa a 105°C durante 24 h, para posterior análise (XRD e análise térmica). Contudo, quando o objectivo é incorporar os RCP nos agregados leves, a secagem não é requerida, uma vez que na fase de granulação é ainda necessário adicionar água para obter a plasticidade adequada.

O resíduo usado nos testes laboratoriais de valorização é caracterizado pelos teores indicados na Tabela 5.9, em que TC corresponde ao teor total de cada elemento determinado por digestão ácida com *aqua regia* e TA é a quantidade potencialmente lixiviável (NEN 7341). Os testes referidos por W1min, W10min e W24h correspondem a lavagens de 1 min, 10 min e 24 h, respectivamente. Os valores relativos a W24h_2ext são os resultados de lixiviação de acordo com a norma DIN 38414-S4, mas tendo sido o resíduo previamente lavado durante 10 min e seco a 105°C, ou seja, correspondem à segunda extracção. A referência W1min_PO₄ corresponde aos resultados obtidos durante 1min de lavagem, em que se adicionou uma pequena quantidade de ácido fosfórico na água de lavagem [1,5 ml de H₃PO₄ (85%) + (250-1,5) ml de água para 25 g de resíduo]. Todos os resultados indicados na Tabela 5.9 são valores médios no mínimo de 3 ensaios, com a excepção do teste com H₃PO₄, que é relativo a uma determinação.

Tabela 5.9- Características do resíduo (amostra A2) e quantidades extraídas nos processos de lavagem.

	Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Cu	K	Na	Ca	Cl	SO ₄	Si	Al	Fe	
Teste	(mg/kg)						(g/kg)					(g/kg)			
TC	2020	64	4308	232	121	456	26,7	27,6	299	nd	nd	65,9	39,1	16,1	
TA	104	48	1700	25	19	115	25,9	23,5	nd	113,2	52,5	3,5	0,66	0,035	
Lavagem	W1min	462	<LD	37	3,8	<LD	6,0	26,1	20,8	71,9	nd	nd	nd	nd	nd
	W10min	408	<LD	51	3,5	0,09	4,2	21,9	20,1	104	101,1	12,4	nd	nd	nd
	W24h	355	<LD	28	6,9	0,09	1,4	25,4	21,8	95,2	108,5	13,4	<LD	<LD	<LD
	W24h_2ext	130	<LD	18	9	0,1	0,05	6,2	5,6	25,5	nd	nd	nd	nd	nd
	W1min_PO ₄	18	<LD	1,5	5,1	<LD	0,23	25,6	20,9	66,6	nd	nd	nd	nd	nd

LD – Limite de detecção; nd- não determinado.

Tendo em conta que o objectivo principal da lavagem é a remoção máxima de sais solúveis e mínima de elementos tóxicos, com base nos resultados expressos na Tabela 5.9 pode concluir-se que:

- *sais solúveis* (*K*, *Na*, *Ca*, *Cl* e *SO₄²⁻*)- são removidos em grande quantidade mesmo quando o tempo de lixiviação é reduzido (1min). Em particular, o *K*, *Na* e *Cl* são removidos com grande facilidade. Na remoção de *Ca* existem maiores dificuldades, devido à saturação da solução (a solubilidade de *Ca(OH)₂* é 1,65 g/L, enquanto que a de *NaCl* é 355 g/L). As extracções obtidas quando o resíduo contacta com água mostram que o tempo de 24 h é excessivo quando o objectivo é a lavagem. Deste modo, um procedimento adequado pode consistir em 1 extracção de curta duração (10 min);
- *elementos pouco solúveis* (*Si*, *Al* e *Fe*), os resultados anteriormente obtidos no Capítulo 2 (W24h) indicam que estes elementos são muito pouco extraídos quando em contacto com água, e portanto pode admitir-se que a sua quantidade permanece constante no resíduo;
- *metais tóxicos*: os metais *Cd*, *Ni* e *Cu*, não constituem qualquer problema no processo de lavagem, uma vez que independentemente do tempo, são extraídos em baixas concentrações. O *Pb*, *Zn* e *Cr* são libertados em quantidades mais elevadas, sendo recomendável analisar o efeito do tempo de extracção. O *Pb* lixivia em quantidades consideráveis, logo que o resíduo é colocado em contacto com água, mas o recurso à adição de uma pequena quantidade de ácido fosfórico permite reduzir consideravelmente os teores libertados de *Pb*, bem como de *Zn*. Em relação ao *Cr*, os dados da Tabela 5.9 evidenciam alguma tendência para que a quantidade libertada aumente ao longo do tempo, sendo o efeito da adição de fosfatos pouco relevante neste caso. Uma segunda extracção origina ainda quantidades significativas de *Pb*, *Zn* e *Cr* nos eluatos (W24h_2ext).

Para analisar o efeito do tempo de extracção nas quantidades libertadas de *Pb*, *Zn* e *Cr*, foram efectuados 4 ensaios de lixiviação, em que se retirava uma pequena quantidade de líquido para análise em diversos tempos, a qual era de novo repostada com água “fresca”. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.13, na qual se inclui também a quantidade TC (teor total), o valor médio obtido em diversos ensaios com a duração de 24 h [DIN(24)] e o limite legal para se considerar o resíduo perigoso. Os comportamentos observados na Figura 5.13(a)-(b) permitem concluir que as quantidades de *Pb* e *Zn* extraídas por lixiviação são praticamente independente do tempo. A Figura 5.13(c) evidencia uma tendência para um ligeiro aumento da quantidade de *Cr* extraída ao longo do tempo, pelo que será conveniente efectuar a extracção num curto espaço de tempo.

Os resultados da Tabela 5.9 permitiram determinar as composições em óxidos indicadas na Tabela 5.10, tendo em conta a perda de massa na lavagem e as massas moleculares elementares e dos óxidos (Apêndice F). Estas percentagens de óxidos após lavagem, foram representadas no diagrama de Riley da Figura 5.12, conjuntamente com a composição da argila, o que permitiu prever na secção anterior, o efeito da incorporação de RCP lavados nas características expansivas do material.

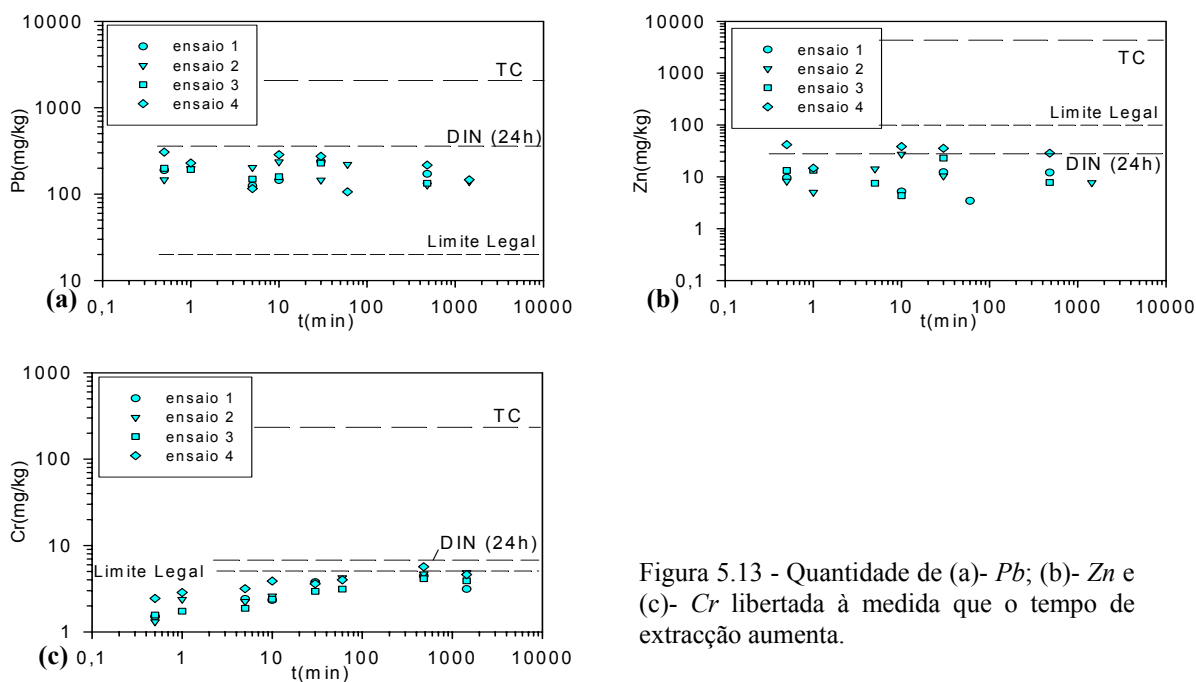


Figura 5.13 - Quantidade de (a)- Pb; (b)- Zn e (c)- Cr libertada à medida que o tempo de extração aumenta.

Tabela 5.10- Composições de óxidos (%massa) do resíduo tal qual (A2) e após lavagem.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZnO	Cl	PbO	CdO	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO
A2	14,1	7,4	2,3	41,9	1,0	3,7	3,2	3,1	0,5	11,3	0,2	0,01	0,03	0,02	0,06
W1min	18,7	9,8	3,1	42,1	2,2	1,2	0,1	2,9	0,7	0,7	0,2	0,01	0,04	0,02	0,07
W10min	18,7	9,8	3,1	36,2	2,2	1,3	0,8	2,7	0,7	1,6	0,2	~ 0	0,04	0,01	0,04
W24h	18,7	9,8	3,1	37,8	2,2	1,0	0,2	4,1	0,7	0,6	0,2	~ 0	0,04	0,01	0,04
W24h_2ext	26,1	10,3	4,3	33,3	2,3	0,3	~ 0	2,6	0,7	~ 0	0,2	0,01	0,05	0,01	0,04

Os resultados obtidos através da análise por difracção de raios x (XRD) ao resíduo tal qual (amostra A2) e ao resíduo lavado foram anteriormente apresentadas no Capítulo 2, onde se concluiu que os minerais maioritários da fracção cristalina são a calcite ($CaCO_3$); halite- ($NaCl$); silvite (KCl); quartzo (SiO_2); hidroxiclreto de cálcio ($CaClOH$); anidrite ($CaSO_4$); gellenite ($Ca_2Al(AlSiO_7)$); hematite (Fe_2O_3) e portlandite ($Ca(OH)_2$). Após lavagem, as análises de XRD mostram que as fases $NaCl$, KCl e $CaOHCl$ não são detectadas, o que significa que estes minerais foram solubilizados. Os resultados estão de acordo com os obtidos por lixiviação, cujas análises aos eluatos evidenciam que a quase totalidade de Na , K e Cl é solubilizada em contacto com a água. Contudo, o mesmo não acontece com os compostos de cálcio, relativamente aos quais é possível identificar $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ e $CaSO_4$, os quais são pouco solúveis.^b Estas conclusões estão concordantes com as obtidas por lixiviação, e mostram que após a primeira lavagem ainda é possível extrair quantidades de cálcio significativas. As análises de XRD permitem verificar que após extração, a calcite é a fase presente em maiores quantidades, e que o quartzo e a hematite não sofrem solubilização. Em suma, os resultados de XRD estão em concordância com as considerações que foram assumidas para estimar a composição em % de óxidos indicada na Tabela 5.10.

^(b) O produto de solubilidade (25°C) é $4,68 \times 10^{-6}$ para $Ca(OH)_2$; $4,96 \times 10^{-9}$ para $CaCO_3$; $7,1 \times 10^{-5}$ para $CaSO_4$.

5.3.2.2- Efeito da calcinação

Uma vez que os RCP ao serem incorporados nos agregados leves vão ser submetidos a uma temperatura elevada, procedeu-se à calcinação de uma determinada quantidade de resíduo para de seguida se efectuar uma análise através de difracção de raios-X, e assim tentar compreender o que acontece às principais fases cristalinas anteriormente identificadas. As calcinações foram efectuadas durante 1 h a 700, 900 e 1100°C, tendo ocorrido uma perda de massa de 9%, 11% e 15%, respectivamente. Estes resultados foram representados na Figura 5.14, conjuntamente com os indicados no Capítulo 2 em relação à perda ao fogo (LOI) para 550 e 750°C.

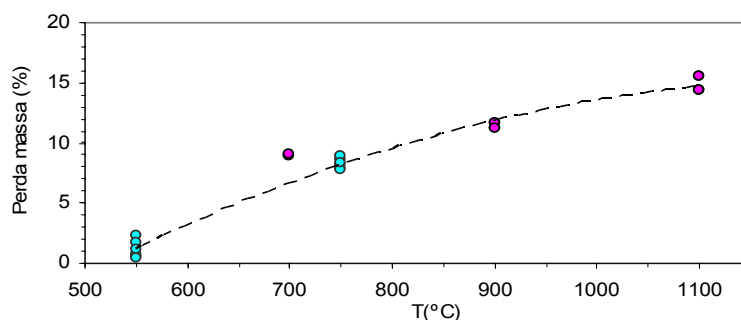


Figura 5.14- Perda de massa em 1 h de calcinação (amostra A2).

Após calcinação a 700, 900 e 1000°C, as análises por XRD conduziram aos resultados indicados na Figura 5.15, onde se inclui também o espectro para o resíduo tal qual. A interpretação dos espectros após calcinação não é fácil, uma vez que as fases sólidas podem sofrer apenas ligeiros rearranjos, podendo originar picos distintos e que podem ser confundidos com perda de fases inicialmente identificadas.

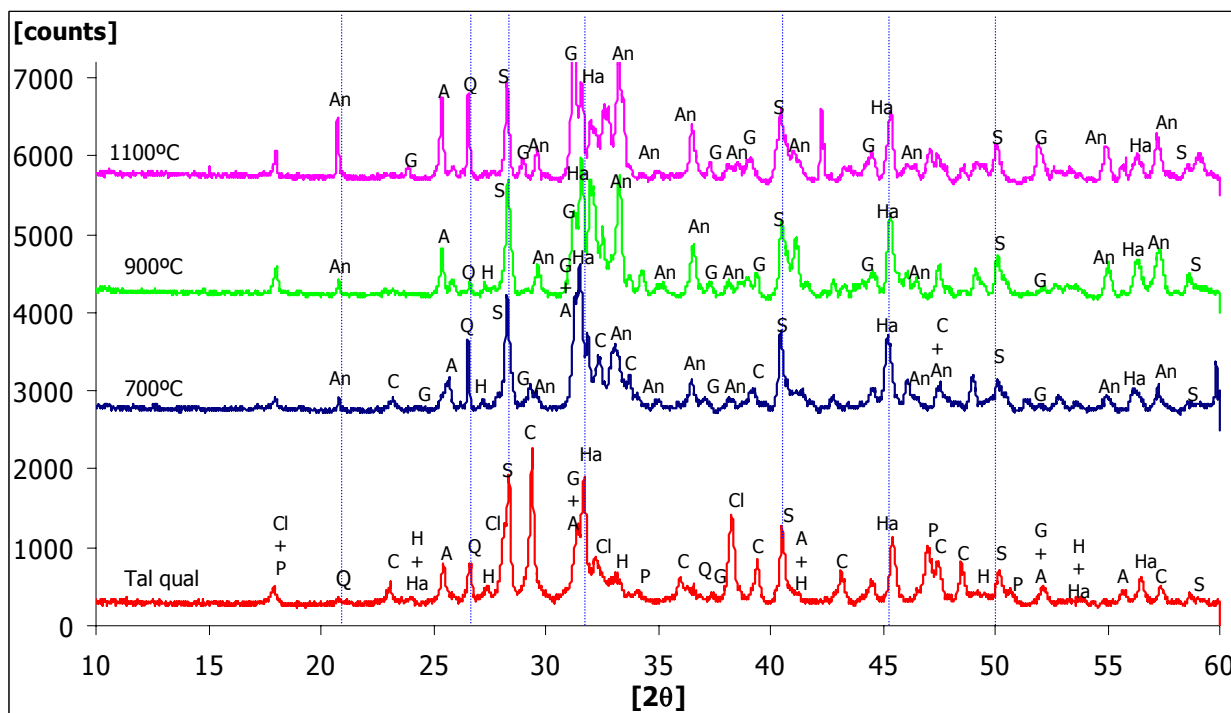


Figura 5.15- Comparação dos resultados de XRD para RCP tal qual e após calcinação a 700, 900 e 1100°C. P= Ca(OH)₂; Ha = NaCl; S = KCl; C = CaCO₃; A = CaSO₄; Q = SiO₂; G = Ca₂Al(AiSiO₇); Cl = CaOHCl; H = Fe₂O₃; An = Ca₃Fe₂(SiO₄)₃

Assim, tentou interpretar-se o efeito da calcinação nas fases inicialmente identificadas de acordo com o resumo indicado na Tabela 5.11, onde se inclui também o feito da lavagem.

Tabela 5.11- Efeito da calcinação e da lavagem nas fases inicialmente presentes no resíduo.

Fases	símbolo	Após calcinação			Após lavagem	Conclusão
		700°C	900°C	1100°C		
SiO ₂	- Q	✓	✓	✓	✓	Estável com o aumento da temperatura e após lavagem.
KCl	- S	✓	✓	✓	ND	Aparente estabilidade por calcinação e dissolução por lavagem.
NaCl	- Ha	✓	✓	✓	vestígios	
CaCO ₃	- C	✓	ND	ND	✓	Decomposição térmica com perda de CO ₂ .
CaSO ₄	- A	✓	✓	✓	✓	Estável com o aumento da temperatura e após lavagem.
Ca ₂ Al(AISiO ₇)	- G	✓	✓	✓	ND	Estável com o aumento da temperatura.
Fe ₂ O ₃	- H	ND	ND	ND	✓	Eventual mudança de estado de oxidação.
Ca(OH) ₂	- P	ND	ND	ND	✓	Decomposição térmica.
CaClOH	- Cl	ND	ND	ND	ND	Decomposição térmica e dissolução por lavagem.
Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₂) ₃	- An	✓	✓	✓	ND	Formação desta fase com o aumento da temperatura.

✓ - Fase detectada; ND- Fase não detectada.

Apesar do *CaO* ser um dos produtos da decomposição térmica das fases de cálcio, este mineral não é identificado nos espectros de XRD, dado que devido à sua elevada reactividade, terá tendência a reagir com as fases de silício, alumínio e ferro. Pode ser esta a razão pela qual após calcinação surgem novas fases nos espectros, como por exemplo a andradite [*Ca₃Fe₂(SiO₄)₃*], a qual sendo caracterizada por uma cor cinza-esverdeada, pode ser a responsável pela aparência observada após calcinação do resíduo.

O resíduo calcinado a 1100°C foi submetido a ensaios laboratoriais para determinar o conteúdo elementar total (TC) através da realização de digestões ácidas com 3 ml de *HNO₃* (65%) e 10 ml de *HCl* (38%). Nestes ensaios, 0,4 g de resíduo são digeridas com 13 ml de mistura ácida durante 6 h a 150°C, procedendo-se no final a uma diluição até 100 ml. Os resultados obtidos encontram-se indicados na Tabela 5.12, referidos por TC_calc1100, e correspondem ao valor médio de 4 determinações. A referência TC_1100' é relativa aos resultados TC_calc1100, mas tendo em conta que durante o processo de calcinação a 1100°C se perde 14,7% da massa inicial, ou seja, os valores indicados referem-se a mg/kg de resíduo inicial. O resíduo tal qual e o calcinado foram também submetidos a ensaios de lixiviação DIN 38414-S4 (24 h em agitação; L/S=10), tendo sido realizados 7 ensaios no primeiro caso e 5 ensaios para o resíduo calcinado.

Tabela 5.12- Efeito da calcinação no conteúdo elementar total (TC) e nos processos de lixiviação (mg/kg).

Ref.	Teste	Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Cu	K	Na	Ca	Cl	SO ₄
A	TC_tal qual	2020	64	4308	232	121	456	26707	27561	299249	113197	52494
B	TC_calc1100	212	1,9	3042	348	117	428	25627	31405	356980	nd	nd
C	TC_1100'	181	1,6	2593	296	100	365	21843	26768	304278	nd	nd
Retido no sólido	C/A	9	2	60	100	83	80	82	97	100		
Libertado por calc.	(A-C)/A (%)	91	98	40	0	17	20	18	3	0		
D	DIN_tal qual	353	<0,2	28	6,9	<1,45	<0,9	25611	22841	90590	112530	12990
E	DIN_calc1100	<0,9	<0,2	<0,2	66	<1,45	<0,9	26663	27023	40556	90040	22089
Libertado na lix.	D/A (%)	17	<0,3	0,6	3	<1,2	<0,2	96	83	30	99	25
Libertado na lix. após calcinação	E/B (%)	<0,4	<10	<0,006	19	<1,2	<0,2	100	86	11	80*	42*
Limites legais (mg/kg)		20	5	100	5	20	100	ND	ND	ND	100000	50000

nd- não determinado; ND- não definido; * - Neste caso calcula-se E/A e não E/B.

Estes resultados mostram que no processo de calcinação durante 1 h a 1100°C:

- cerca de 91% do *Pb* é volatilizado e o resíduo calcinado é considerado não perigoso em relação a este elemento, uma vez que os eluatos DIN 38414 apresentam uma quantidade de *Pb* muito baixa (<0,9 mg/kg). No diagrama da Figura 5.16 esquematizou-se o comportamento do *Pb* no que respeita à sua volatilização (após calcinação) e lixiviação (por análises dos eluatos);
- o *Cd* é volatilizado quase na totalidade (98%);
- o *Zn* é parcialmente volatilizado (40%) e a quantidade que permanece no sólido é pouco lixiviável;
- o *Cr* tem um comportamento diferente dos outros elementos (Figura 5.17), pois não sendo volatilizado a sua concentração aumenta no sólido calcinado devido à perda de massa do sólido. Por outro lado, o *Cr* que fica retido é mais lixiviável (inicialmente era 3% e após calcinação é 19%). Este comportamento tem sido analisado na literatura, sendo referido que as altas temperaturas promovem a formação de CaCrO_4 , o qual é lixiviável na forma *Cr(VI)* [Kirk *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002];
- o *Ni* e o *Cu* são pouco libertados por calcinação ($\leq 20\%$);
- o *K*, o *Na* e o *Ca* são pouco libertados durante o processo de calcinação a 1100°C, e o *K* e *Na* que não são volatilizados, continuam fortemente solúveis em água.
- o *Cl* sendo inicialmente muito solúvel em água, após calcinação a quantidade por lixiviação diminui, o que se admite ser consequência da volatilização durante a calcinação;
- o SO_4^{2-} aumenta a sua solubilidade após calcinação.

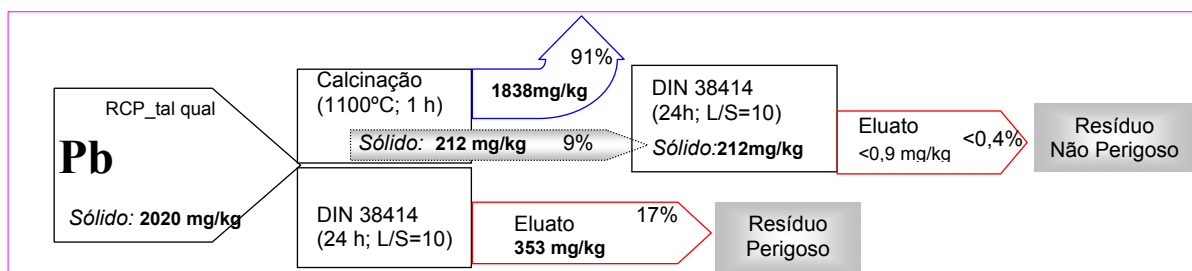


Figura 5.16- Efeito da calcinação a 1100°C na quantidade de *Pb* libertado e retido no sólido.

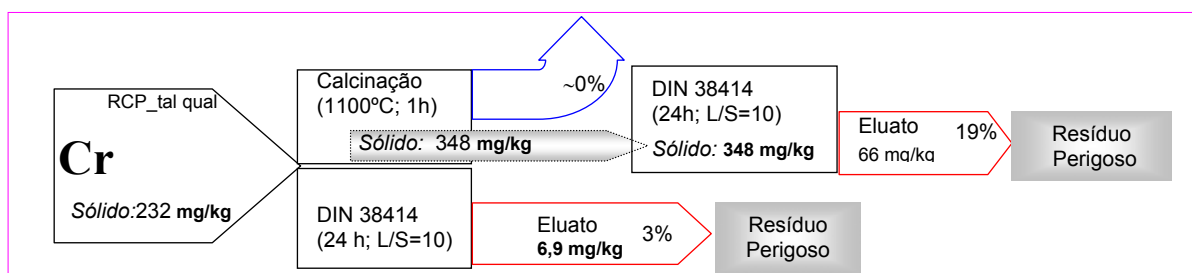


Figura 5.17- Efeito da calcinação a 1100°C na quantidade de *Cr* libertado e retido no sólido.

As pressões de vapor dos metais de interesse seguem a ordem $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni}$, mas as formas químicas presentes (cloretos, sulfatos, óxidos) podem alterar aquela ordem [Izumikawa, 1996].

5.3.2.3- Caracterização termogravimétrica e calorimétrica (STA)

A avaliação e interpretação do comportamento dos RCP quando submetidos a processos térmicos pode também ser efectuada por termogravimetria (TG) e DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). O equipamento usado foi o Netzsch STA 449C, tendo sido analisadas as amostra A2 tal qual (24,4 mg) e A2 após lavagem (25,5 mg) e a A5 (24,4 mg). As amostras foram submetidas a aquecimento desde 20 a 1200°C em cadinhos de alumina, a uma taxa de 10°C/min, numa atmosfera de ar à pressão atmosférica. Os resultados obtidos para as duas amostras tal qual (A2 e A5) em relação à análise TG e DSC encontram-se na Figura 5.18.

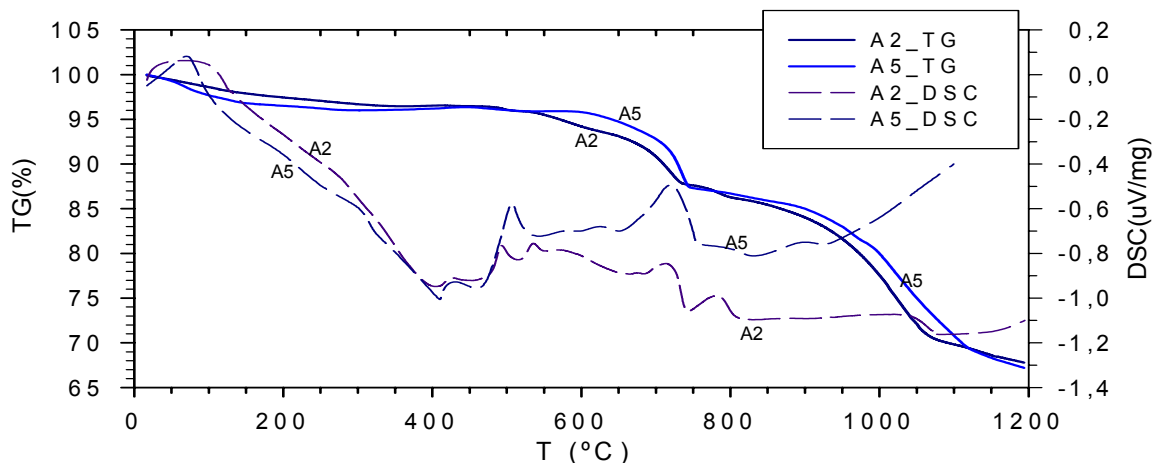


Figura 5.18- Resultados das análises TG e DSC a duas amostras de RCP (A2 e A5).

A variação de massa (TG) com a temperatura tem um comportamento análogo para as duas amostras, observando-se uma perda total de 32,2% (A2) e 32,8% (A5), e comparando na Figura 5.19 os resultados para a amostra A2 com os obtidos por calcinação (representados atrás na Figura 5.14), pode concluir-se que há diferenças muito significativas. Na verdade, a perda de massa por calcinação a 1100°C é 14,8% enquanto que a análise TG evidencia uma perda de 30% para a mesma temperatura. Esta diferença tão elevada mostra como a metodologia de análise, e em particular o gradiente de temperatura, é determinante para este material. De notar que enquanto a análise TG envolve um aquecimento gradual de 10°C/min, decorrendo 1h50min para elevar a temperatura de 20°C até aos 1100°C, nos ensaios de calcinação o resíduo é submetido de imediato a uma determinada temperatura durante 1 h. O comportamento da argila (analisado anteriormente) era substancialmente diferente, uma vez que a calcinação a 900°C durante 1 h conduziu a perdas de 6,6% enquanto que o valor observado através da TG foi 8,3%, ou seja, a diferença neste caso é de apenas 1,7%.

Os processos energéticos (DSC) indicados na Figura 5.18 são interpretados mais adiante, conjuntamente com informação adicional.

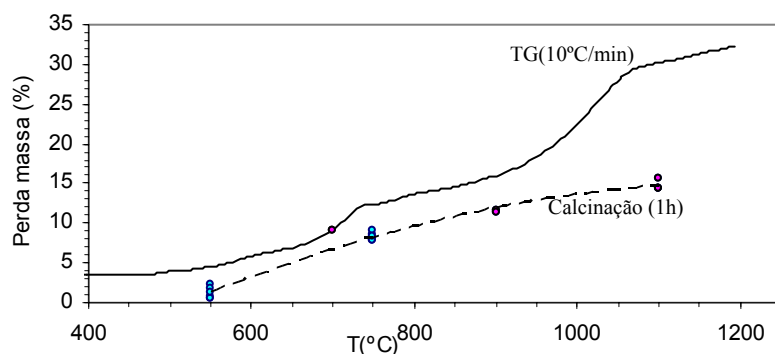


Figura 5.19- Perda de massa (amostra A2) por calcinação (1h) e por análise TG (10°C/min).

Uma vez que se considera a possibilidade de incorporar o resíduo após um processo de lavagem, foi também efectuada uma análise térmica simultânea (STA), à amostra A2 lavada, e na Figura 5.20 comparam-se os resultados com os obtidos para o resíduo tal qual, relativamente à perda de massa (TG) e às variações energéticas (DSC).

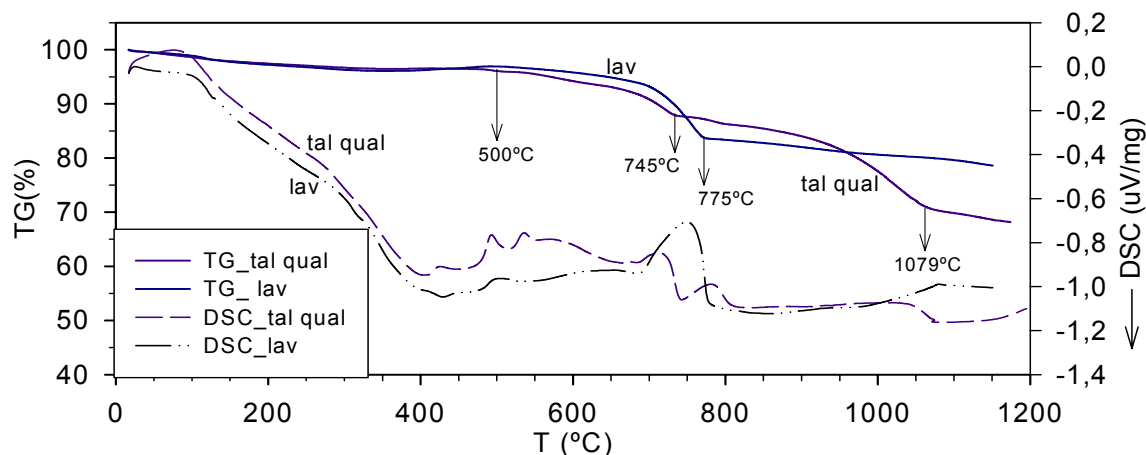


Figura 5.20- Resultados STA para o resíduo tal qual e lavado (amostra A2).

Ao contrário do resíduo tal qual que envolve uma perda de massa de 32,2% (TG=67,8%), para o resíduo lavado a perda de massa observada é de 22,1% (TG=77,9%), ou seja, menos 10%. No entanto, no processo de lavagem, cerca de 24,5% do resíduo foi solubilizado, o que significa que os RCP lavados perdem globalmente mais massa (41% no total). Em termos comparativos, deve notar-se que até cerca dos 500°C, as curvas TG são praticamente coincidentes, sendo a perda de massa de 3-4%. Para temperaturas superiores, o resíduo tal qual apresenta 3 zonas: um decréscimo de massa para 87,7% quando a temperatura varia entre 500 - 745°C (Δ massa=-8,4%); um decréscimo para 70,3% quando $745 < T < 1079^\circ\text{C}$ (Δ massa =-17,0%); e uma diminuição para 67,8% quando a temperatura aumenta até 1200°C (Δ massa =-2,9%). O resíduo lavado mostra um decréscimo significativo de 500 a 775°C (83,6%; Δ massa =-13,4%) mas para temperaturas superiores a perda de massa é reduzida (Δ massa =-5,7%). As variações de massa são acompanhadas de fenómenos térmicos, podendo observar-se através das curvas DSC que até aos 400°C as cinzas sofrem um processo exotérmico e comportam-se de forma semelhante nos dois casos; entre 400 e $\approx 800^\circ\text{C}$ ocorrem diferenças significativas em termos energéticos. Para interpretar o comportamento do resíduo tal qual e lavado, quando submetido a altas temperaturas, resumiu-se na Tabela 5.13 informação da literatura, relativa a diferentes tipos de reacções susceptíveis de ocorrer durante o processo de aquecimento dos RCP. Saliente-se que a mistura de substâncias pode afectar drasticamente a sua estabilidade térmica, devido por exemplo, à alteração das condições redox que umas podem induzir nas outras [Handbook thermal analysis and calorimetry, 1998], pelo que as reacções indicadas na Tabela 5.13 podem na prática ocorrer de forma diferente. Este facto é particularmente importante em relação à decomposição do *NaCl* e *KCl*, os quais dependendo da atmosfera de decomposição, podem ou não ser libertados na forma elementar como *Na* e *K*. A libertação de cloro a partir da decomposição destes minerais conduz em geral à formação de *HCl*.

Com base nas composições elementares totais determinadas por digestão ácida, lixiviação ou análise elementar, é possível estimar as quantidades das principais fases identificadas por XRD, considerando que: (i)- todo o carbono inorgânico está presente na forma: *CaCO*₃; (ii)- todo o enxofre está presente na forma de *CaSO*₄; (iii)- todo o *Na* e *K* estão na forma de *NaCl* e *KCl*; (iv)- o cloro não combinado em *NaCl* e *KCl* está na forma de *CaOHCl*; (v)- o restante *Ca* está na forma de *Ca(OH)*₂. Considerações idênticas foram também admitidas noutros estudos sobre resíduos análogos [Bodéan e Deniard, 2003]. Para a amostra A2 a composição estimada em relação aos principais compostos encontra-se indicada na Tabela 5.14.

Tabela 5.13- Reações químicas prováveis durante o processo de aquecimento dos RCP.

Reacção	T (°C)	Observações	Referência
Matéria orgânica $C_{org} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$		Dependendo do tipo de compostos, a oxidação pode ocorrer a diversas temperaturas e as reacções são exotérmicas. O carbono orgânico lábil é oxidado a 300-325°C; O carbono elementar é oxidado a 435-470°C.	Büchner <i>et al.</i> (1989) Quilici <i>et al.</i> (2002)
Cloreto de cálcio $CaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \rightarrow CaCl_2(s) + 2H_2O(g)$	190	Reacção endotérmica devido à perda de H ₂ O.	Bodéman <i>et al.</i> (2003)
Portlandite $Ca(OH)_2(s) \rightarrow CaO(s) + H_2O(g)$	350-450 400-440	Reacção endotérmica com perda de massa.	Garea <i>et al.</i> (2003) Bodéman <i>et al.</i> (2003)
Sulfato de Cálcio $CaSO_3(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CaSO_4(s)$	450-550	Reacção exotérmica com ganho de massa (oxidação).	Garea <i>et al.</i> (2003)
Calcite $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$	600-750 700-770 600-850	Reacção endotérmica com perda de massa, que pode ocorrer numa gama larga de temperaturas.	Bethanis <i>et al.</i> (2002) Bodéman <i>et al.</i> (2003) Garea <i>et al.</i> (2003)
Hidroxicloreto de cálcio $CaOHCl(s) \rightarrow CaO(s) + HCl(g)$	465-600	Reacção endotérmica com perda de massa. O CaOHCl não é termodinamicamente estável para temperatura >700°C.	Bodéman <i>et al.</i> (2003) Partanen (2004)
Sulfato de cálcio $2CaSO_4(s) \rightarrow 2CaO(s) + SO_2(g) + O_2(g)$	1200-1350	Reacção endotérmica com perda de massa.	Garea <i>et al.</i> (2003)
Compostos inorgânicos de cloro $2NaCl \rightarrow 2Na(g) + HCl(g)$ $2KCl \rightarrow 2K(g) + HCl(g)$	(801°C)* (770°C)*	A decomposição tem início para temperaturas inferiores à fusão, em atmosfera inerte e oxidante.	Matsuda <i>et al.</i> (2005) Xie <i>et al.</i> (2000)

*temperaturas de fusão.

Tabela 5.14- Estimativa da quantidade dos principais compostos da amostra A2.

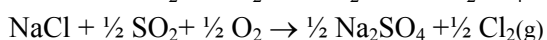
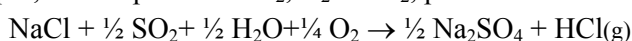
Teor elementar total (mg/kg)	Composto(s) prováveis no resíduo (moles)	Composto a determinar	Quantidade presente (%)	Perda percentual máxima (%)	Perda de massa até 1200°C (%)		
C _{total}	C _{organico} + CaCO ₃						
C _{inorg} *	39300	3,272	CaCO ₃	CaCO ₃	25	43,9	10,9
S	12400	0,387	CaSO ₄	CaSO ₄	5	58,8	2,9
Na	27561	1,199	NaCl	NaCl	7	~100	7
K	26707	0,683	KCl	KCl	5	<100	5
Cl	113197	3,193	NaCl, KCl e CaOHCl	CaOHCl	12	39,4	4,7
Ca	299249	7,466	CaCO ₃ ; CaSO ₄ ; CaOHCl; Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	4,5	24,3	1,1
Si	65931	2,348	SiO ₂	SiO ₂	14	~0	
Fe	16140	0,289	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	2	~0	
Al	39059	1,448	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	7	~0	
LOI	11700	1h; 550°C	C _{org} ; H ₂ O;		1		
			Total	82,5%	Δ Total Massa	31,6 %	

*- A análise elementar indicou 6,5% de C_{total} e C_{inorg}=0,60C_{total}

Com base nos resultados das Figuras 5.18 e 5.20, relativos às análises térmica simultânea (STA), ao resíduo tal qual (A2 e A5) e ao resíduo lavado, às análises de XRD da Figura 5.15, e das Tabelas 5.13 e 5.14 relativas a dados da literatura e às estimativas da composição dos resíduos, é possível concluir que:

- a perda de massa de 4% até cerca de 500°C (tanto para RCP tal qual como o lavado), corresponde a água estrutural, à oxidação de matéria orgânica (incluindo carvão activado) e à decomposição de portlandite ($Ca(OH)_2$);
- o $CaCl_2$ não faz parte da constituição deste resíduo, pois não se observa nenhum fenómeno endotérmico na gama dos 200°C [Bodéman e Deniard, 2003; Yan *et al.*, 2003];
- a decomposição de portlandite deve ocorrer entre 400 e 450°C, e pode corresponder ao pico endotérmico observado na curva DSC para A2 e A5 (Fig. 5.18). Sendo um mineral pouco solúvel em água, o $Ca(OH)_2$ pode continuar presente no resíduo após lavagem, o que foi confirmado através de

- XRD (Fig. 5.15) e pela curva DSC (Fig. 5.18) onde se observam eventos endotérmicos nesta gama de temperatura; Garea *et al.* (2003) referem que o comportamento do sulfito de cálcio ($CaSO_3$) pode interferir com o comportamento do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) uma vez que a decomposição deste último conduz a uma perda de massa, e a oxidação do $CaSO_3$ conduz a um ganho de massa e a uma reacção exotérmica (Tabela 5.13). Em algumas curvas das análises térmicas, é visível que na gama de 350 a 450°C ocorre um ligeiro aumento de massa, o qual pode ser justificado por esta reacção (Figura 5.18, curva TG relativa à amostra A5; Figura 5.20, curva relativa aos RCP lavados);
- uma das fases mais características deste resíduo é a presença de $CaOHCl$, uma vez que é um dos produtos da reacção de neutralização de HCl com $Ca(OH)_2$, sendo esta fase confirmada através do espectro de XRD para o resíduo (Fig. 5.15). Apesar de não ter sido uma das técnicas exploradas ao nível da caracterização, o resíduo também foi analisado através de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) em pastilha de KBr , e o padrão de absorção do $CaOHCl$ está presente, observando-se absorvância para os números de onda de 3572 cm^{-1} e 676 cm^{-1} [Bodéman e Deniard (2003) referem os valores de 3570 e 670 cm^{-1}]. De acordo, com as estimativas incluída na Tabela 5.14, a quantidade presente de $CaOHCl$ é cerca de 12%, e pode justificar uma perda de massa de cerca de 5%. Esta perda deve ocorrer entre 500-600°C acompanhada de eventos endotérmicos. Nas análises térmicas nesta gama de temperatura são observáveis picos endotérmicos, os quais são atenuados após o processo de lavagem durante o qual se admite a dissolução desta fase (Figura 5.20);
 - uma das reacções mais significativas que pode contribuir para a perda de massa durante o processo de aquecimento é a decomposição térmica da calcite. Esta reacção podendo ocorrer na gama de 600-850°C (Tabela 5.13), para o resíduo em causa deverá observar-se entre ≈ 700 e os $\approx 750^\circ\text{C}$. De facto, nos termogramas das Figuras 5.18 e 5.20 é bem evidente a perda de massa nesta gama de temperatura, tanto para o resíduo tal qual como após o processo de lavagem, durante o qual o $CaCO_3$ é pouco solúvel, podendo em termos percentuais aumentar a sua quantidade. De acordo com as estimativas da quantidade de carbonato de cálcio (Tabela 5.14), este mineral pode justificar uma perda de 10,9% do total da massa;
 - para temperaturas superiores a 800°C a significativa perda de massa, deverá corresponder sobretudo à decomposição térmica dos restantes compostos de cloro, ou seja, $NaCl$ e KCl [Matsuda *et al.*, 2005; Mangialardi, 2001; Xie *et al.*, 2000]. A decomposição deste tipo de compostos acima dos seus pontos de fusão (Tabela 5.13) permite a libertação de HCl . As reacções que envolvem as espécies Na e K podem ser diversas, dependendo das condições redox e doutros compostos presentes. Se por exemplo, estiver presente SO_2 , H_2O e O_2 , podem ocorrer reacções do tipo [Matsuda *et al.*, 2005]:

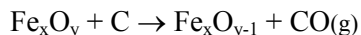


Reacções idênticas podem ser observadas para o KCl , ocorrendo em ambos os casos preferencialmente reacções onde se liberta HCl e não Cl_2 .

Dada a elevada perda de massa observada para o resíduo (A2 e A5) é de admitir que se decomponha a totalidade dos cloretos de sódio e potássio, podendo justificar perdas de 7 e 5%, respectivamente. Nos processos de calcinação, o comportamento destas fases pode ser diferente, prevendo-se a libertação de HCl mas o sódio e o potássio serão incorporados noutros minerais (não sendo libertados). As diferenças de comportamento destes minerais podem ser uma das contribuições significativas para a diferença entre os resultados da STA e das calcinações. A Figura 5.20, onde se comparam os resultados para o resíduo tal qual e após lavagem, mostram claramente que onde ocorrem as diferenças (TG) mais significativas é para temperaturas superiores a 775°C , observando-se uma perda de 17,4% no primeiro caso e apenas 5,7% após a lavagem. O processo de lavagem remove sobretudo as fases minerais que contêm cloro, pelo que não poderia observar-se a sua decomposição durante as análises térmicas;

- a decomposição térmica do sulfato de cálcio é possível, mas só deverá ocorrer para temperaturas relativamente altas ($>1200^\circ\text{C}$), pelo que não se considera esta fase como responsável pelas perdas mássicas, a não ser se inicialmente se encontrar hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ou $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$);

- o Fe_2O_3 pode estar envolvido em reacções de oxidação-redução acompanhadas de variações mássicas, mas não será responsável por contribuições significativas, uma vez que apenas existe cerca de 2,3% deste mineral. Os espectros de XRD, Figura 5.15, confirmam também a sua presença em baixas quantidades, dada a baixa intensidade dos picos relativos à hematite. A redução de óxidos de ferro (Fe_xO_y) pode ocorrer na presença de carbono, para temperaturas 700-1000°C, a qual é acompanhada de perda de massa, de acordo com a reacção [Payá *et al.*, 2002]:



- os minerais com silício (quartzo: SiO_2) e alumínio (gelenite: $Ca_2Al(AlSiO_7)$) têm normalmente estabilidade térmica, não originando alterações de massa, mas podem contudo, sofrer rearranjos estruturais acompanhados de variações energéticas.

Em suma, os principais minerais que justificam a elevada perda de massa durante as análises STA são $Ca(OH)_2$, $CaOHCl$, $CaCO_3$, $NaCl$ e KCl , bem como a oxidação de compostos orgânicos e desidratação de alguns minerais. As estimativas da Tabela 5.14 permitem justificar 31,6%, ou seja, aproximadamente o valor que se observou na realidade (32%). A menor perda de massa nas calcinações em relação à STA (Fig. 5.19) dever-se-á às decomposições parciais das fases de cloro e carbonatos, permanecendo no resíduo grande parte de *Na*, *K* e *Cl*.

Na Figura 5.21 indicam-se os resultados obtidos através de STA para o resíduo (RCP), para a argila e para uma mistura de argila com 5% de resíduo.

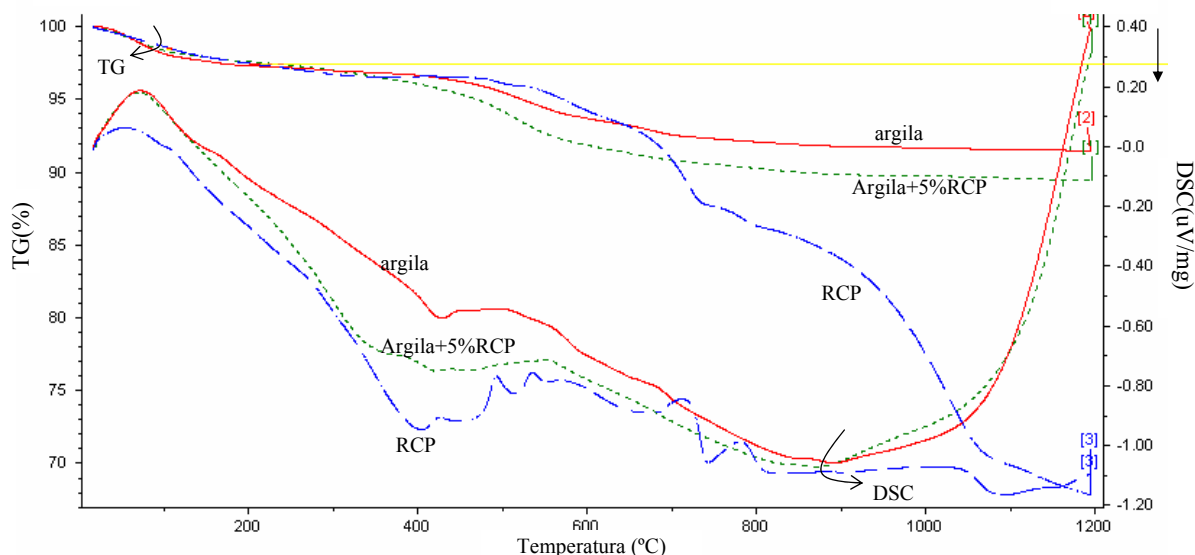


Figura 5.21- Análise STA ao resíduo (— · —), à argila (—) e a uma mistura de argila com 5% de resíduo (— · · —).

A curva relativa à incorporação de 5% de RCP mostra que a perda de massa total é 10,5%, enquanto que para a argila é 8,6% e para o resíduo é de 32,2%. Até cerca de 400°C, a variação de massa é semelhante nos três casos, muito embora se observem algumas diferenças ao nível térmico, o qual resulta sobretudo de reacções endotérmicas até cerca de 100°C (reacções de secagem com perda de água) e reacções predominantemente exotérmicas (oxidação de matéria orgânica). Entre 400 e 700°C, a perda da mistura é superior à registada na argila e no resíduo, ou seja, nesta gama de temperaturas a interacção térmica argila-resíduo é significativa, sendo durante esta fase que ocorre a decomposição da portlandite e $CaOHCl$. Para temperaturas superiores a 700°C ocorre a decomposição de carbonatos e de $NaCl$ e KCl . Contudo, é de notar que a contribuição da halite e silvite não surge evidente na mistura, isto é, neste caso a perda de massa tem uma evolução suave desde cerca de 500°C. A forte variação endotérmica observada para temperaturas superiores a 900°C, tanto para a argila como para a mistura, evidencia o início da fusão de algumas fases.

O resíduo foi também observado através de microscopia de aquecimento, sendo a preparação da amostra e as condições experimentais as mesmas que as anteriormente referidas para a argila. Na Figura 5.22 mostram-se algumas imagens correspondentes a diversas temperaturas.

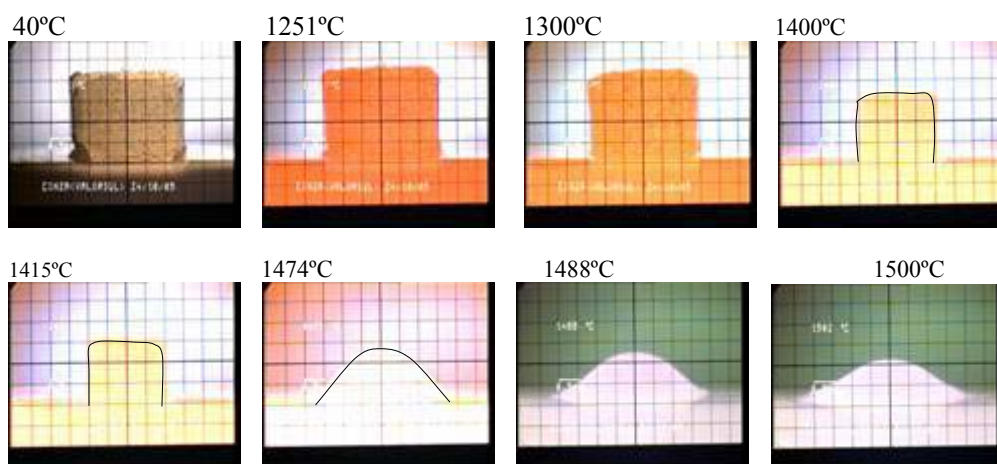


Figura 5.22- Imagens obtidas por microscopia de aquecimento, para RCP a diversas temperaturas.

O comportamento dos RCP difere substancialmente do indicado para a argila (Figura 5.10), observando-se apenas retracção até 1415°C, sendo a temperatura de fusão (altura de meia esfera) neste caso próxima dos 1500°C. De facto, tal como se referiu anteriormente, a composição química deste material não permite qualquer fenómeno de expansão.

5.4- Compatibilidade dos resíduos com as matérias primas dos agregados leves

Para obter agregados leves (*AL*) em laboratório, é necessário estabelecer a proporção das matérias primas, misturar, homogeneizar, proceder à granulação e finalmente à cozedura dos grânulos. Foram efectuadas várias experiências ao nível laboratorial, sendo apresentado na Tabela 5.15 um resumo das características principais dos 4 conjuntos de ensaios efectuados (A, B, C e D) para produção de agregados leves, em diferentes etapas do trabalho. Deve referir-se que pelo facto do processo laboratorial ser distinto do industrial, as características do produto final não são directamente comparáveis com os agregados comerciais. O método de produção laboratorial foi baseado no método utilizado no controlo de qualidade na indústria que produz os agregados comerciais. De forma resumida, as fases laboratoriais de produção de *AL* consistem no pré-tratamento da argila, mistura e homogeneização das matérias primas (formulação), granulação, secagem e cozimento. Estas diferentes fases, Figura 5.23, são descritas a seguir de forma sucinta.

Tabela 5.15- Conjuntos de ensaios realizados em laboratório, para avaliar o efeito dos RCP nos agregados.

	ensaio A	ensaio B	ensaio C	ensaio D
Formulação	AW0; AW1; AW5; AW10	BW0; BW3; BW5_moído; BW5_lav; BW5_s/oleo	CW0; CW1; CW3; CW5_lav	DW0; DW1; DW2; DW3; DW4; DW5; DW10; DW5_lav; DW10_lav;
Pré-tratamento	secagem da argila a 110°C e moagem num moinho de martelos com malha de 1,5 mm.			
Mistura	agitador mecânico			
Granulação	mecânica	manual	manual	manual
Secagem	>2 h em estufa a 200°C			
Cozimento	forno de câmara NETZCH GmbH 8 min a 1100°C	forno de câmara Nabertherm HT 16/16 8 min a 1100/1170°C	forno de câmara Nabertherm HT 16/16 8 min a 1170°C	forno de câmara Nabertherm HT 16/16 8 min 1170°C

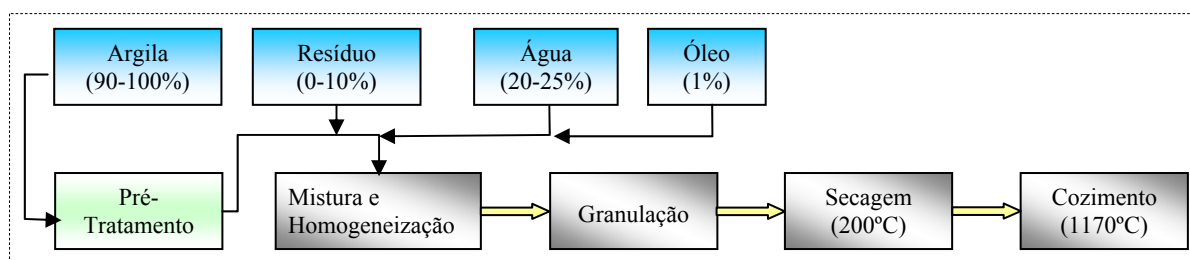


Figura 5.23- Fases do processo laboratorial de produção de agregados leves.

5.4.1- Formulação

As formulações estabelecidas tiveram como objectivo estudar o efeito do aumento da quantidade de RCP incorporada nos *AL*, pelo que em cada conjunto de ensaios (A, B, C e D) se considerou uma formulação em que a quantidade de resíduos era igual a zero (formulações designadas por AW0, BW0, CW0 e DW0) de modo a efectuar o estudo em termos comparativos. As quantidades de incorporação testadas variaram desde 1% a 10%, em relação à argila seca, tendo também sido efectuados testes com resíduo lavado (BW5_lav, DW5_lav, DW10_lav), com resíduo finamente moído (BW5_moído), e sem a adição de óleo (BW5_s/óleo). Por exemplo, para o ensaio D, as formulações testadas foram as indicadas na Tabela 5.16.

Tabela 5.16- Formulações testadas no ensaio D, para o resíduo tal qual e após lavagem durante 10 min.

Resíduo	Referência	Massa RCP (g)	Massa argila (g)	Óleo (ml)	Água (ml)	Incorporação (%)
Tal qual	DW0	0	1500	15	±400	0
	DW1	15	1485	15	±400	1
	DW2	30	1470	15	±400	2
	DW3	45	1455	15	±400	3
	DW4	60	1440	15	±400	4
	DW5	75	1425	15	±400	5
	DW10	150	1350	15	±400	10
Lavados	DW5_lav	75	1425	15	±400	5
	DW10_lav	150	1350	15	±400	10

No ensaio D foram preparadas 9 misturas, em que a massa total de cada formulação foi de 1500 g, a quantidade de óleo utilizada foi 1% da massa de argila mais resíduo e a quantidade de água foi cerca de 20%. De notar que a quantidade de água adicionada não necessita de um controlo rigoroso, uma vez que esta se destina apenas a conferir plasticidade à mistura, para tornar possível a fase de granulação. Não se registou melhoria nos agregados obtidos pelo facto do resíduo ser previamente moído até tamanhos inferiores a 0,75 µm. A não adição de óleo não permitia registar o fenómeno de expansão, pelo que se considera absolutamente necessário a adição de uma pequena quantidade desta substância, mesmo quando se adiciona RCP à argila. De facto, apesar do resíduo libertar gases durante a fase de cozedura, esta libertação não permite a expansão efectiva dos agregados.

5.4.2- Mistura e homogeneização

A mistura e homogeneização da argila com o resíduo é importante para se obterem *AL* com composição homogénea, e por se tratar de materiais sólidos finamente divididos com densidades reais idênticas (argila: 2,66 g/cm³, resíduo: 2,53 g/cm³) foi facilmente executada durante 30 min, num dos misturadores indicados na Figura 5.24. O misturador *A* da Figura 5.24 é específico para sólidos e o misturador *B* foi muito usado para agitar soluções (nos processos de lixiviação) e para misturar sólidos. Ambos os equipamentos têm um movimento de rotação em torno de um eixo horizontal.



Figura 5.24- Misturadores mecânicos usados na mistura e homogeneização da argila com RCP.

5.4.3- Granulação

A fase de granulação consiste em adicionar água e óleo, até se obter misturas plásticas, ou seja, passíveis de adquirir forma granular. Numa fase inicial, a granulação foi efectuada através do equipamento mecânico indicado na Figura 5.25(a), tendo-se obtido os grânulos indicados na Figura 5.25(b). A granulação mecânica consistia em colocar a mistura da argila com o resíduo num recipiente com capacidade adequada, em movimento rotacional. A quantidade de água a adicionar era ajustada nesta fase consoante a evolução da granulação, e o controlo da velocidade de rotação do recipiente permitia aumentar ou diminuir o tamanho dos grânulos formados, os quais apresentavam uma forma irregular e tamanho diverso.

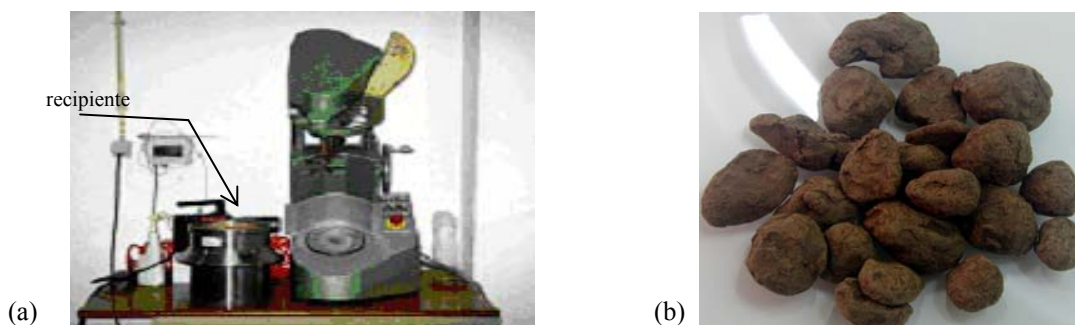


Figura 5.25 – (a) Granulador mecânico; (b)- Grânulos obtidos no granulador mecânico.

Este facto levou a que numa fase posterior se abandonasse esta estratégia de granulação, pois a diferença de tamanhos afectava os resultados de medições como por exemplo a resistência mecânica. O método de granulação passou então a ser manual, obtendo-se grânulos de dimensões mais uniformes e com forma aproximadamente esférica. Os grânulos eram produzidos de modo que a sua massa inicial fosse aproximadamente 2,5 g.

5.4.4- Secagem e cozimento dos agregados

Tendo como objectivo a remoção de água livre, a fase de secagem dos grânulos é fundamental e consiste em colocá-los numa estufa a 200°C, no mínimo durante 2 h. Caso a secagem não seja processada adequadamente, quando os grânulos forem posteriormente colocados a 1170°C irão sofrer desintegração física, devido à pressão exercida pela água volatilizada no seu interior.

O cozimento dos agregados requer que os grânulos sejam retirados da estufa a 200°C e colocados numa mufla a 1170°C num curto espaço de tempo, para que o processo de expansão pioplástica ocorra de modo eficiente. O cozimento dos agregados decorreu durante 8 min a 1170°C, apesar da temperatura diminuir ao abrir a porta da mufla (o controlador de temperatura indicava o valor de 1050-1100°C ao fechar de novo o compartimento). Os grânulos foram cozidos sobre carbonato de cálcio, para evitar que aderissem na base da mufla. Deve referir-se que durante a fase de cozimento, mesmo que os grânulos iniciais não tivessem uma forma exactamente esférica, Figura 5.25(b), a esfericidade acabava por ser adquirida durante o processo de expansão.

No ensaio D (com granulagem manual) foram determinadas as distribuições granulométricas antes e depois do cozimento, tanto em termos de diâmetros como em massa, e as Tabela 5.17 e 5.18 resumem os resultados para o resíduo tal qual e para o resíduo lavado, respectivamente.

Tabela 5.17- Distribuições de frequência de diâmetros e de massa para as formulações com RCP tal qual.

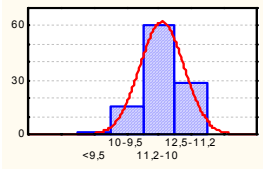
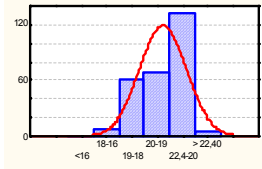
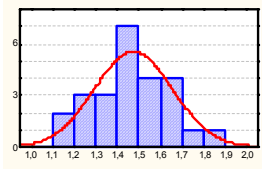
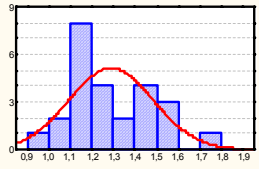
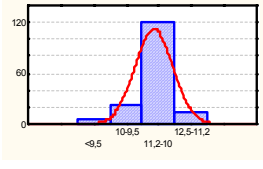
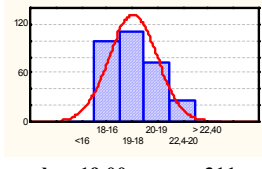
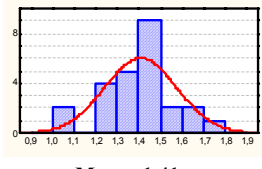
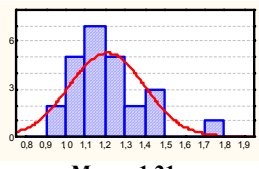
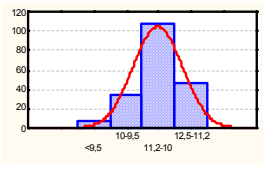
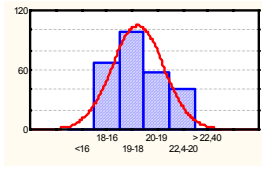
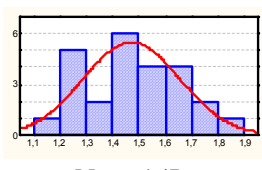
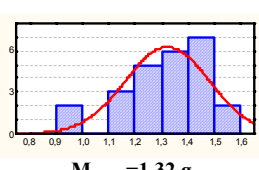
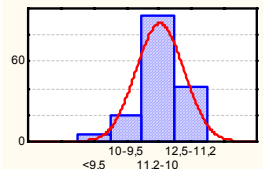
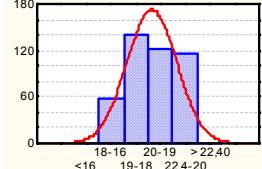
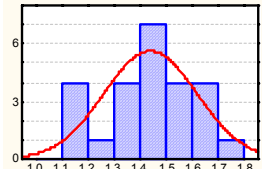
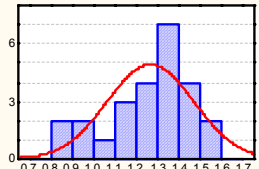
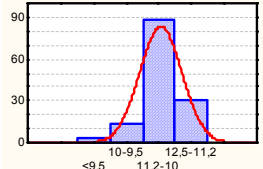
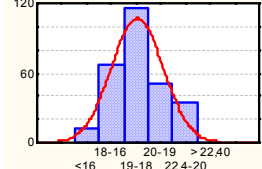
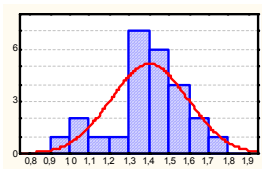
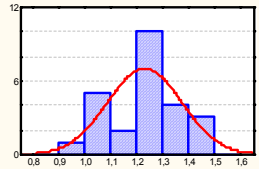
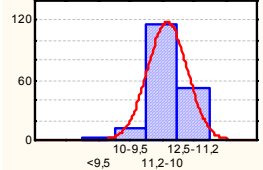
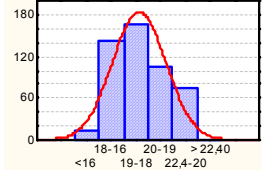
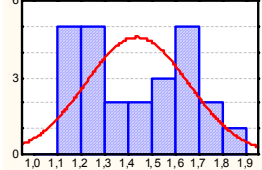
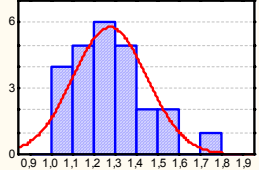
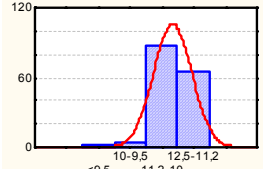
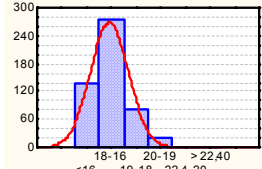
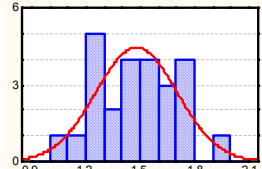
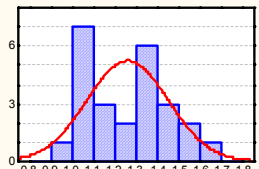
Ref.	Distribuição de frequência de diâmetros		Distribuição de frequência de massa (n=25)	
	antes do cozimento	depois do cozimento	antes do cozimento	depois do cozimento
DW0	 <p>d₅₀=11,36 mm; n=105</p>	 <p>d₅₀=21,21 mm; n=275</p>	 <p>M_{média}=1,47 g</p>	 <p>M_{média} =1,29 g</p>
DW1	 <p>d₅₀ = 11,15 mm; n=162</p>	 <p>d₅₀ = 19,00 mm; n=311</p>	 <p>M_{média}=1,41 g</p>	 <p>M_{média}=1,21 g</p>
DW2	 <p>d₅₀ = 11,25mm; n=197</p>	 <p>d₅₀ = 19,15mm; n=265</p>	 <p>M_{média}=1,47 g</p>	 <p>M_{média}=1,32 g</p>
DW3	 <p>d₅₀ = 11,32 mm; n=162</p>	 <p>d₅₀ = 19,63 mm; n=437</p>	 <p>M_{média}=1,44 g</p>	 <p>M_{média}=1,26 g</p>
DW4	 <p>d₅₀ = 11,32 mm; n=134</p>	 <p>d₅₀ = 19,01 mm; n=280</p>	 <p>M_{média}=1,40 g</p>	 <p>M_{média}=1,23 g</p>
DW5	 <p>d₅₀ = 11,43 mm; n=184</p>	 <p>d₅₀ = 19,07 mm; n=500</p>	 <p>M_{média} =1,43 g</p>	 <p>M_{média} =1,27 g</p>
DW10	 <p>d₅₀ = 11,64 mm; n=159</p>	 <p>d₅₀ = 17,64 mm; n=514</p>	 <p>M_{média}=1,48 g</p>	 <p>M_{média}=1,26 g</p>

Tabela 5.18 - Distribuições de frequência de diâmetros e de massa para as formulações com RCP lavado.

Ref.	Distribuição de frequência de diâmetros		Distribuição de frequência de massa (n=25)	
	antes do cozimento	depois do cozimento	antes do cozimento	depois do cozimento
DW5_lav	<p>$d_{50} = 11,22 \text{ mm}; n=217$</p>	<p>$d_{50} = 19,36 \text{ mm}; n=312$</p>	<p>$M_{m\acute{e}dia} = 1,29 \text{ g}$</p>	<p>$M_{m\acute{e}dia} = 1,11 \text{ g}$</p>
DW10_lav	<p>$d_{50} = 11,07 \text{ mm}; n=164$</p>	<p>$d_{50} = 16,90 \text{ mm}; n=336$</p>	<p>$M_{m\acute{e}dia} = 1,14 \text{ g}$</p>	<p>$M_{m\acute{e}dia} = 0,98 \text{ g}$</p>

As distribuições de tamanhos foram obtidas através dum sistema de peneiros de diferentes malhas. Antes do cozimento foram usados 4 peneiros, com malha de 9,5, 10, 11,2 e 12,5mm, sendo obtidas 5 classes, e a quantidade testada foi em cada caso a indicada nas tabelas, através do parâmetro n (número de AL testados). Depois do cozimento foram usados 5 peneiros com malhas de 16, 18, 19, 20 e 22,4 mm, sendo obtidas 6 classes. As distribuições mássicas foram obtidas através da pesagem de 25 grânulos, para todas as formulações. As curvas incluídas conjuntamente com os diagramas de barras são relativas às curvas das distribuições normais, as quais são caracterizadas pela média e o desvio padrão, tendo sido obtidas no programa STATISTICA. Este *software* permitiu obter também os parâmetros médios incluídos nas Tabelas 5.17 e 5.18, em relação à mediana do diâmetro (d_{50}) e à média das massas ($M_{m\acute{e}dia}$).

A comparação dos histogramas com a curva da distribuição normal permite concluir que as distribuições em termos de diâmetros seguem em geral uma distribuição normal, observando-se maiores diferenças nas distribuições mássicas (neste caso foi menor o número de grânulos, n). A representação destas distribuições é importante para validar as conclusões em relação às propriedades técnicas que vão ser avaliadas nas próximas secções.

Na Figura 5.26 indicam-se as frequências cumulativas em função do diâmetro dos grânulos antes e depois do cozimento, onde se verifica que a variação das medianas (d_{50}) antes do cozimento é pequena, mas após o cozimento os valores de d_{50} dependem significativamente da percentagem de incorporação de resíduo.

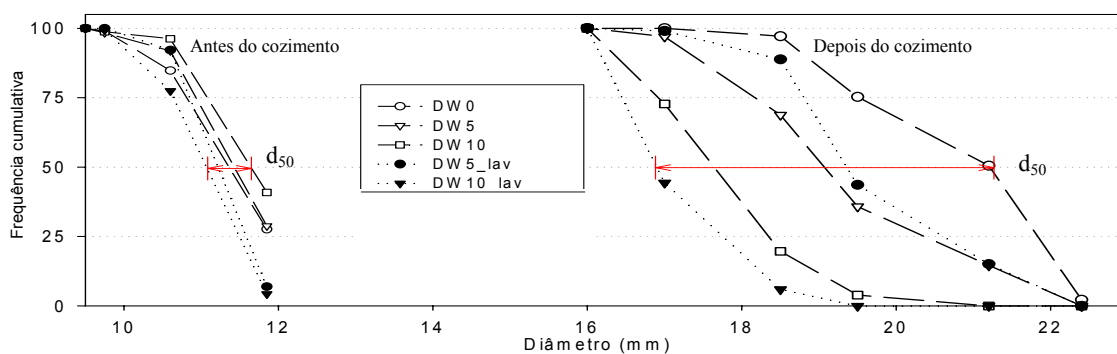


Figura 5.26- Frequência cumulativa para as diversas formulações do ensaio D, antes e depois do cozimento.

Nas Figuras 5.27(a)-(b) representou-se a mediana do diâmetro (d_{50}) e a massa média ($M_{média}$) antes e depois do cozimento, em função da percentagem de incorporação, verificando-se que os grânulos iniciais não tinham todos o mesmo d_{50} nem a mesma massa, o que introduz algumas dificuldades na análise dos resultados apresentados nas secções seguintes.

Na Tabela 5.19 resumem-se os valores médios antes e depois do cozimento, tanto em termos de diâmetro como de massa, indicando-se também as percentagens de aumento de diâmetro e correspondente perda de massa durante o cozimento. Com base no d_{50} , verifica-se que a incorporação do resíduo tem um efeito significativo na % de aumento dos diâmetros dos *AL* no processo de expansão.

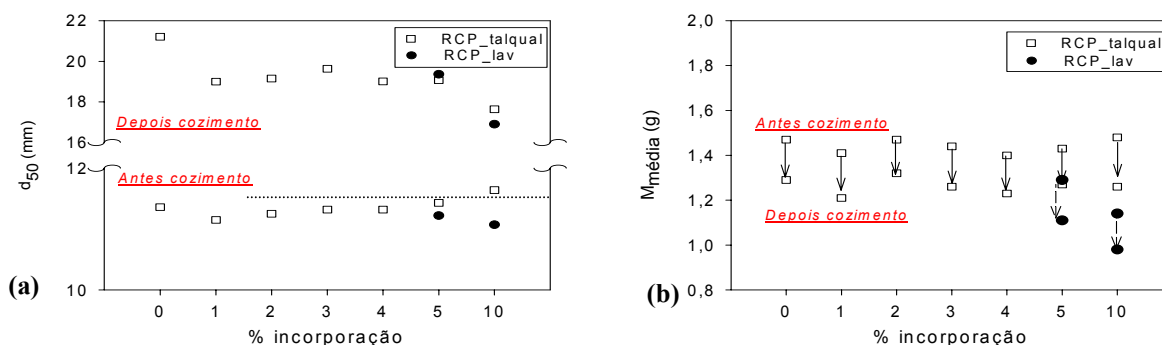


Figura 5.27- Variação de (a)- d_{50} ; (b)- $M_{média}$ em função da % de incorporação, antes e depois do cozimento (tal qual e lav.)

Tabela 5.19 – Valores de d_{50} e massas médias para as distribuições antes e depois da expansão (ensaio D).

Formulação	Antes da Expansão		Depois da Expansão		Aumento de diâmetro (%)	Perda de massa (%)
	d_{50} (mm)	$m_{média}$ (g)	d_{50} (mm)	$m_{média}$ (g)		
DW0	11,36	1,47	21,21	1,29	87	12,2
DW1	11,15	1,41	19,00	1,21	84	14,2
DW2	11,25	1,47	19,15	1,32	70	10,3
DW3	11,32	1,44	19,63	1,26	73	12,5
DW4	11,32	1,40	19,01	1,23	68	12,5
DW5	11,43	1,43	19,07	1,27	67	11,2
DW10	11,64	1,48	17,64	1,26	52	14,9
DW5_lav	11,22	1,29	19,36	1,11	73	13,9
DW10_lav	11,07	1,14	16,90	0,98	53	14,2

5.5- Avaliação dos agregados leves com incorporação de resíduos

As principais características técnicas que devem ser avaliadas ao nível dos agregados leves (*AL*) são a massa específica, resistência mecânica, percentagem de expansão e absorção de água, sendo este tipo de material caracterizado por baixa densidade (<1) e elevada resistência mecânica. As características técnicas da Leca® comercial são as indicadas na Tabela 5.20, para diversas granulometrias [<http://www2.leca.pt/>]. Apesar dos agregados produzidos no laboratório não serem directamente comparáveis com os comerciais, de acordo com as granulometrias referidas na secção anterior, os mais comparáveis são as classes Leca® 8/16 e Leca® 10/20. Note-se que a Leca® 8/16 é caracterizada por d_{50} =16,7 mm (Tabela 5.20), enquanto que as distribuições laboratoriais têm todas d_{50} superior a este valor (Tabela 5.19).

Tabela 5.20- Características técnicas da Leca® comercial para diferentes granulometrias.

Leca®	Areia 0/3	Godó 2/4	Enchimento 3/8F	Enchimento 3/8	Isolamento 8/16	Geoleca 10/20
Classes granulométricas reais (mm)	0-3	2,0-6,3	5,0-11,2	10,0-16,0	12,5-20,0	10,0-20,0
Diâmetro médio- d_{50} (mm)	ni	4,6	8,6	12,4	16,7	ni
Massa volúmica aparente seca (kg/m^3)	700	430	360	340	300	340
Resistência à compressão (MPa)	ni	1,4	0,9	0,7	0,6	0,7
Absorção água _ 24 h (%)	36,7	44,5	44,5	43,9	45,5	ni
Massa volúmica aparente da partícula (kg/m^3)	ni	580	500	490	490	ni
Humidade de entrega (%kg/kg)				>3%		
pH				9-10		

ni – não indicado.

5.5.1- Morfologia

A morfologia é a propriedade dos *AL* que permite de imediato fazer uma avaliação do processo de incorporação, devendo as diferentes formulações serem comparadas com o caso de referência (0% de incorporação). A Figura 5.28 mostra imagens de agregados produzidos no ensaio A e permitem verificar que a textura se degrada à medida que a percentagem de incorporação aumenta. Como seria de esperar, a incorporação de 1% não introduz alterações visualmente perceptíveis, mas ao utilizar-se 5% de RCP, a textura exterior é já afectada, e bastante mais ainda no caso de se usar 10%. Os cortes transversais dos agregados, Figura 5.29, evidenciam a existência de 2 camadas distintas:

- *camada externa* – caracterizada por fase vítrea e com baixa porosidade, de cor castanha-avermelhada. A fase vítrea forma-se durante o arrefecimento abrupto, contribuindo consideravelmente para a resistência mecânica e representando cerca de 69% em termos mássicos (AW0);

- *camada interna* – caracterizada por uma estrutura altamente reticulada, Figura 5.29(b), de elevada porosidade e de cor cinza escuro. No interior dos agregados, o arrefecimento é gradual formando-se minerais cristalinos, que constituem cerca de 31% da massa total (AW0);



Figura 5.28- Agregados leves do ensaio A, para incorporações de 0% (AW0); 1%(AW1); 5% (AW5) e 10% (AW10).

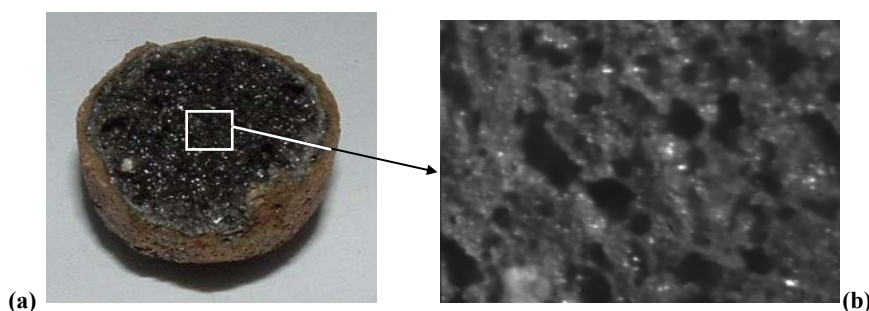


Figura 5.29- (a)- Corte transversal de um agregado leve com 0% de RCP (AW0); (b)- ampliação do interior.

Para 5% de incorporação, a textura da camada externa no sentido transversal tem uma forma mais irregular que as formulações AW0 e AW1, enquanto que no reticulado da camada interior as diferenças não são significativas. A camada exterior de AW10 tem uma espessura inferior às camadas externas dos agregados obtidos com incorporações menores, apresentando muitas descontinuidades.

Na Figura 5.30 mostram-se fotografias relativas ao último conjunto de experiências (ensaio D), no qual se testaram incorporações de 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10%, e no caso do resíduo lavado as formulações 5 e 10%. Tendo em conta a textura nesta sequência de fotografias, pode concluir-se que utilizando o resíduo tal qual, o máximo de incorporação que pode ser usado sem afectar a textura externa é cerca de 3%. A lavagem do resíduo permite obter AL com incorporações de 5%, sem que a superfície externa seja significativamente afectada.

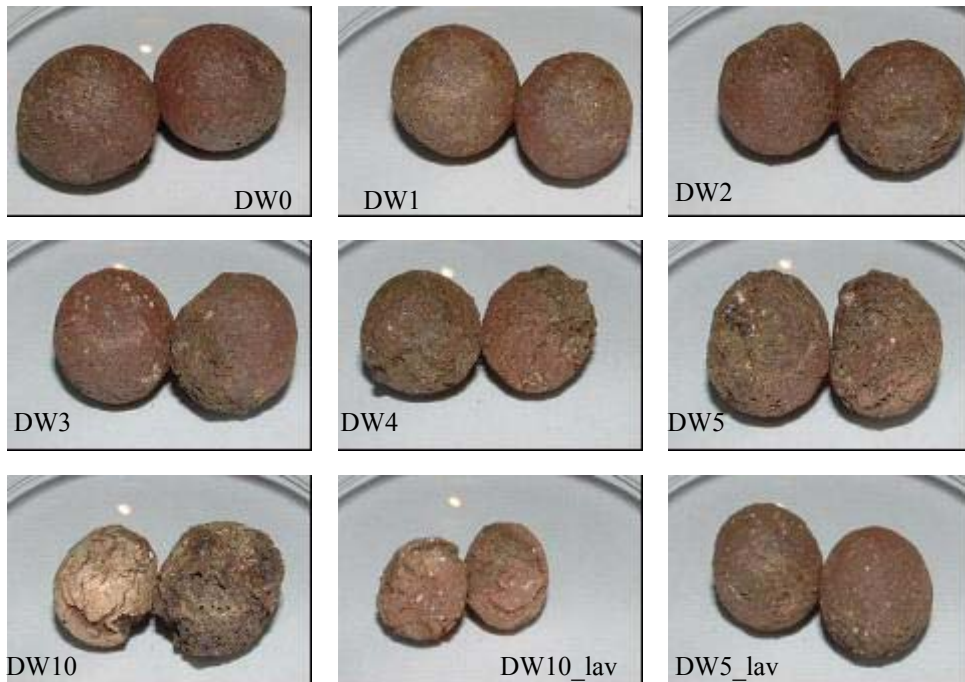


Figura 5.30- Agregados leves com RCP tal qual (DW0 a DW10) e RCP lavados (DW5_lav e DW10_lav).

Tal como havia sido previsto através do diagrama de Riley, para incorporações de 10% de resíduo começam a observar-se dificuldades na expansão, devido à elevada quantidade de fundentes, os quais não permitem aprisionar os gases libertados durante o estado pirolástico.

5.5.2- Massa específica

A massa específica dos agregados pode ser definida de diversos modos: massa específica real (ρ_r), massa específica aparente (ρ_a e ρ_a') e massa específica do leito (ρ_b), e podem ser calculadas por:

$$\rho_r = \frac{M_A}{V_{Sol}}; \quad \rho_a = \frac{M_A}{V_A}; \quad \rho_a' = \frac{M_A}{V_A - V_{pa}}; \quad \rho_b = \frac{M_A}{V_{leito}} \quad (5.1)$$

onde M_A é a massa do(s) agregado(s), V_{Sol} o volume do material sólido (sem poros), V_A o volume do(s) agregado(s), V_{pa} o volume de poros abertos e V_{leito} o volume ocupado por um leito de agregados. Apesar da massa específica real (ρ_r) ter pouco significado no âmbito dos AL, a sua determinação é necessária para as secções seguintes e foi obtida por picnometria de hélio. Numa primeira fase, as determinações foram efectuadas em pequenos pedaços de agregados, tendo sido obtidos os resultados indicados na Tabela 5.21, para o conjunto de ensaios anteriormente designados por ensaio C. Uma vez que estes resultados são significativamente menores que os obtidos para as matérias primas (argila: 2,66 g/cm³ e RCP: 2,53 g/cm³), pode concluir-se que os agregados leves possuem uma elevada

quantidade de poros totalmente fechados ao exterior (o hélio gasoso usado na determinação é caracterizado por moléculas de reduzida dimensão).

Tabela 5.21- Massa específica real de agregados leves, ρ_r , através de picnometria de hélio.

Sem moagem dos agregados				
Formulação	CW0	CW1	CW3	CW5
ρ_r (g/cm ³)	1,53	1,60	1,59	1,76□
Pré-tratamento com moagem dos agregados				
Formulação	DW0-agregado total	DW0- casca do agregado	DW0-interior do agregado	
ρ_r (g/cm ³)	2,440	2,395	2,470	

O esmagamento dos agregados DW0, através de um moinho de bolas, e a determinação subsequente de ρ_r conduziu ao valor de 2,44 g/cm³. O ρ_r relativo ao interior é superior ao observado para a casca, o que traduz a maior cristalinidade das fases minerais do interior.

A massa específica aparente ρ_a , evidencia a maior ou menor leveza dos *AL* e traduz a razão entre a massa (M_A) e o volume dos agregados (V_A), equação (5.1). O valor da massa é determinado por gravimetria, após secagem do material até peso constante numa estufa a 105±5°C, enquanto que o volume dos agregados pode ser conhecido de diversas formas. Na Tabela 5.22 são referidas as metodologias que foram usadas neste estudo (Mét.1 a Mét.5). O método 1 foi apenas usado numa fase inicial do trabalho, tendo permitido determinar ρ_a para agregados produzidos no ensaio A, sendo a metodologia de fácil execução prática mas tendo a desvantagem de utilizar *Hg*. Na equação (5.2), M_1 é a massa do reservatório com *Hg*, M_2 a massa do reservatório com *Hg* e agregados, M_A a massa dos agregados secos em estufa e ρ_{Hg} a massa volúmica de *Hg*^(c). O Mét.2 foi usado para todas as formulações do ensaio D, tendo sido efectuada 3 determinação com 10 agregados em cada caso; as medições foram efectuada num curto espaço de tempo (alguns segundos), para minimizar a absorção de água por parte dos agregados. Na equação (5.3) M_1 é a massa de um reservatório com água, M_2 a massa do reservatório com água e os agregados totalmente submergidos, M_A a massa da amostra sólida previamente seca e ρ_{H_2O} a massa específica da água à temperatura observada no ensaio. O Mét.3 foi também usado para todas as formulações do ensaio D, tendo-se medido o diâmetro, D , de 6 agregados escolhidos aleatoriamente e assumindo geometria esférica. O Mét.4, apesar de ser pouco rigoroso, é utilizado industrialmente para avaliar a massa específica aparente das partículas de um modo expedito. Neste caso, uma determinada quantidade de areia fina é colocada numa proveta graduada, sendo registado o seu volume (V_{areia}). De seguida são introduzidos alguns (5-6) agregados na proveta, compacta-se o material e regista-se o novo volume (V_f); a diferença dos dois volumes é igual a V_A . O Mét.5 baseou-se na porosimetria de *Hg*, que tendo como objectivo principal determinar a porosidade dos agregados, permite também determinar ρ_a conhecendo o volume do porta amostras e o volume de *Hg* deslocado pela introdução de 1 agregado (foi usado apenas para DW0).

Tabela 5.22- Métodos para determinar a massa específica aparente, ρ_a , dos agregados leves.

Mét.1	Mét.2	Mét.3	Mét.4	Mét.5
Princípio de Arquimedes com <i>Hg</i>	Princípio de Arquimedes com água	Assumindo geometria esférica	Deslocamento de um leito de areia fina	Porosimetria de <i>Hg</i>
$V_A = \frac{M_1 - M_2 + M_A}{\rho_{Hg}}$	$V_A = \frac{M_1 - M_2 + M_A}{\rho_{H_2O}}$	$V_A = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^3$	$V_A = V_f - V_{areia}$	$V_A = V_{porta amostra} - V_{Hg deslocado}$
equação (5.2)	equação (5.3)	equação (5.4)	equação (5.5)	equação (5.6)

^(c) $\rho_{Hg}(20^\circ\text{C}) = 13,546 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{H_2O}(20^\circ\text{C}) = 0,99823 \text{ g/cm}^3$

Apesar de em teoria a utilização de Hg ser mais adequada para determinar ρ_a , uma vez que devido à sua elevada tensão superficial, dificilmente penetrará nos poros dos agregados à pressão atmosférica, a utilização de água também tem sido frequentemente considerada para este fim [de'Gennaro *et al.*, 2005].

A massa específica do leito ou *bulk*, ρ_b (g/L) foi determinada de acordo com um método de controlo de qualidade industrial [norma EN 1097-3 (1998)], e envolveu a pesagem da massa correspondente a 1 litro de agregados leves, tendo sido realizados no mínimo duas determinações. Na Tabela 5.23 é indicada a massa específica aparente, ρ_a obtida através dos diversos métodos referidos acima, em relação a agregados produzidos nos ensaios A e D, sendo também referidos os valores de ρ_b para as formulações dos ensaios D e C.

Tabela 5.23- Massa específica aparente, ρ_a e massa específica *bulk*, ρ_b , para diversas formulações.

ensaio A		ensaio D					ensaio C		
Mét. 1		Ref.	Mét. 2	Mét. 3	Mét. 4	Mét. 5	Massa de 1L de agregados		
AW0	0,6	DW0	0,33	0,35	0,27	0,392*	152	CW0	135
AW1	0,6	DW1	0,36	0,34	0,34	--	170	CW3	168
		DW2	0,39	0,37	0,28	--	181		
		DW3	0,38	0,37	0,31	--	171		
		DW4	0,41	0,40	0,33	--	180		
AW5	0,5	DW5	0,42	0,38	0,34	--	181	CW5_lav	161
		DW10	0,52	0,48	0,45	--	239		
		DW5_lav	0,41	0,40	0,32	--	172		
		DW10_lav	--	--	0,45	--	223		

*-valor médio de 2 análises ao agregado total

Na Figura 5.31 são comparados os resultados obtidos através do Mét.2, Mét.3 e Mét.4 para a massa específica aparente, ρ_a , para os agregados produzidos no ensaio D, sendo também incluídos os resultados relativos a ρ_b . Na Figura 5.32 é ilustrado o efeito da lavagem no parâmetro ρ_b .

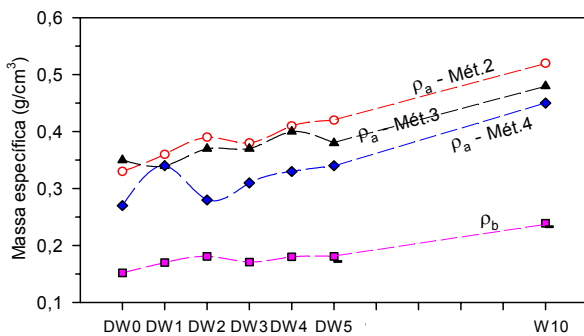


Figura 5.31- Massa específica aparente, ρ_a , e *bulk*, ρ_b , para agregados do ensaio D.

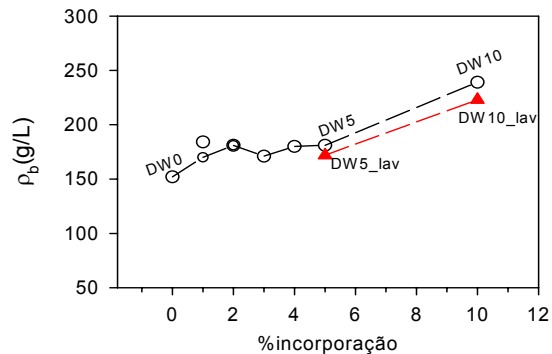


Figura 5.32- Massa específica *bulk*, ρ_b , de agregados do ensaio D com resíduo lavado e tal qual.

A Figura 5.31 permite verificar que tanto a massa específica aparente como a *bulk* aumentam à medida que se aumenta a percentagem de incorporação do resíduo. Da comparação do Mét.2 (impulsão com H_2O), Mét.3 (medição do diâmetro) e Mét.4 (leito de areia), pode concluir-se que tendencialmente a impulsão com água conduz a valores superiores, obtendo-se resultados intermédios através da medição de diâmetros e valores mais baixos com a utilização de um leito de areia. O facto do Mét.2 originar valores ligeiramente superiores significa que a água poderá penetrar de imediato nos poros que tenham

uma dimensão adequada e que estejam abertos para o exterior, diminuindo o volume de água deslocada (V_A). De facto, o maior afastamento entre os Mét.2 e Mét.3 verifica-se para as formulações DW5 e DW10, que são as que apresentam maiores discontinuidades na textura exterior dos agregados. O Mét.4 (leito com areia) apresenta pouco rigor, dada a dificuldade de controlar a porosidade do leito antes e depois de introduzir os agregados. O pressuposto de que os agregados são esféricos (Mét.3) permite obter estimativas para ρ_a de um modo fácil e expedito, podendo ser usado para estimar esta propriedade.

A Figura 5.32 permite concluir que através da lavagem do resíduo é possível obter agregados mais leves em relação à situação em que é usado o resíduo tal qual, o que é vantajoso em termos de aplicação prática, uma vez que se pretende produzir um material leve, ou seja, com baixo ρ_b e ρ_a .

5.5.3- Percentagem de expansão

A percentagem de expansão foi determinada através da equação (5.7), tendo sido usados os valores médios dos diâmetros dos agregados (medidos com o auxílio de uma craveira) antes, $d_{A,i}$, e depois do cozimento, $d_{A,f}$.

$$\% \text{ Expansão} = \frac{d_{A,f} - d_{A,i}}{d_{A,i}} \times 100 \quad (5.7)$$

Esta propriedade é algumas vezes referida a uma razão volumétrica, e o valor obtido nesse caso é diferente do resultante da equação (5.7). Anteriormente foram indicadas as distribuições granulométricas obtidas antes e depois do cozimento, onde se referiu que os diâmetros médios dos grânulos apresentam diferenças antes do cozimento, o que introduz alguma dificuldade na análise dos resultados. Representando a mediana da distribuição final (d_{50_final}) em função da mediana da distribuição inicial ($d_{50_inicial}$) para as formulações do ensaio D, obtêm-se os resultados indicados na Figura 5.33, observando-se que o $d_{50_inicial}$ para as formulações DW1 e DW2 é menor do que para o caso de referência (DW0). Apesar das diferenças no diâmetros serem pequenas (escala em mm), em termos volumétricos pode ser relevante [$V_A(DW1)= 725 \text{ mm}^3$; $V_A(DW10)= 829 \text{ mm}^3$]. Note-se que a expansão das partículas está correlacionada com a quantidade de gases libertados e retidos por unidade de volume, pelo que partículas maiores têm maior capacidade de expansão volumétrica. Na Figura 5.34 representou-se a expansão dos agregados, calculada pela equação(5.7), em função da % de incorporação do resíduo.

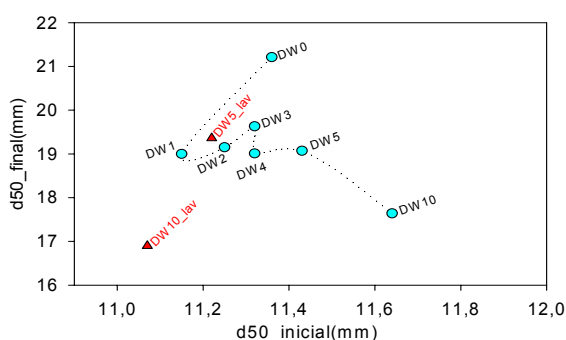


Figura 5.33- Medianas depois da expansão em função das medianas iniciais para as diversas formulações.

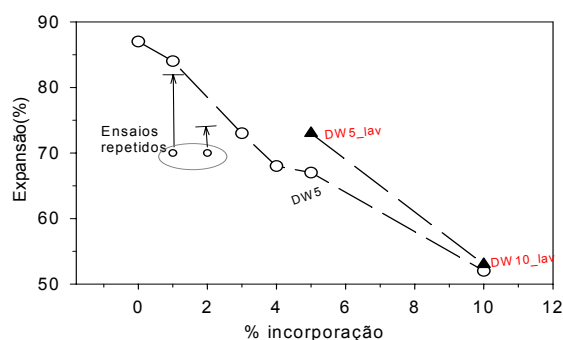


Figura 5.34- Percentagem de expansão para as diversas formulações.

Em relação às formulações DW1 e DW2 houve mesmo necessidade de se repetir as fases de granulação e cozimento pois obtinham-se resultados pouco consistentes, o que estava relacionado com o facto dos diâmetros iniciais serem menores nestes dois casos, sendo consequentemente a capacidade de expansão também menor. Para que o efeito da incorporação seja facilmente analisado, a localização de $d_{50_inicial}$ devia ser coincidente, ou seja, na representação da Figura 5.33 os pontos deviam estar

verticalmente alinhados para todas as formulações. Apesar destas diferenças, pode concluir-se da Figura 5.34 que um aumento da percentagem de resíduo diminui a capacidade de expansão de forma considerável. Por exemplo, uma utilização de 10 % de resíduo faz com que se observe uma diminuição de 35% na capacidade de expansão em relação ao caso de referência (DW0). Esta diminuição era esperada com base na análise efectuada anteriormente através do diagrama ternário de Riley (Figura 5.12), onde se mostrou que o resíduo não possui propriedades expansivas, e que à medida que se aumentava a quantidade incorporada, a mistura se afastava da área de expansão. De facto, verificou-se que uma percentagem de 10% conduzia a uma localização na fronteira da zona com capacidade de expansão. Também a microscopia de aquecimento (Figuras 5.10 e 5.22) permitiu observar que contrariamente à argila, o resíduo não possui qualquer capacidade de expansão. A lavagem do resíduo (pontos designados por DW5_{lav} e DW10_{lav}) melhora o processo em relação ao resíduo não lavado (DW5 e DW10). De referir que sendo os diâmetros das distribuições antes do cozimento menores para DW5_{lav} e DW10_{lav} do que para DW5 e DW10, as expansões são superiores no primeiro caso. Também este comportamento está de acordo com o previsto na análise teórica, uma vez que através da lavagem foi possível remover parte dos minerais que contribuem para os fundentes (*fluxing*).

Atendendo ao significado físico da percentagem de expansão e da massa específica de um leito, é de esperar que exista uma relação entre estas duas grandezas, o que se confirma na Figura 5.35.

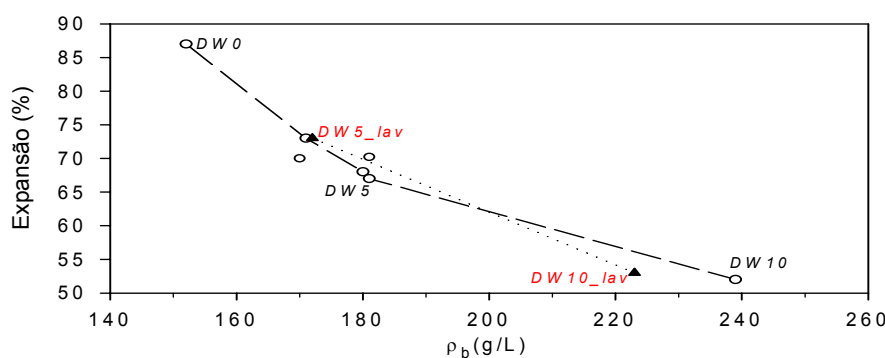


Figura 5.35- Percentagem de expansão dos agregados em função da massa específica do leito.

Estes resultados mostram que a formulação de referência (DW0) expande termicamente mais do que qualquer outra formulação testada, apresentando conseqüentemente uma menor massa específica ρ_b (é mais leve). Observa-se também o efeito positivo da lavagem, através do deslocamento dos pontos experimentais para a esquerda, o que corresponde a um leito de menor densidade (com características mais leves).

5.5.4- Resistência mecânica

A resistência mecânica é uma das propriedades mais importantes, sendo tecnologicamente requerido que os agregados sejam leves mas resistentes. Este aspecto é particularmente relevante no caso da sua utilização no fabrico de betão leve, uma vez que se o material não suportar a pressão a que vai estar sujeito na obra, ocorrerá o seu colapso, deixando de existir a mais valia “leveza”. Os testes de resistência mecânica foram realizados nos laboratórios da *Maxit-Portugal*, numa prensa (*Tecnilab LST*) destinada a ensaios de esmagamento de agregados, de acordo com a norma DIN 4226- Parte 3. A determinação consiste em colocar 1 L de agregados num recipiente com diâmetro e altura específicas para o ensaio; o valor da resistência mecânica registado corresponde à força necessária (aplicada durante 100 s) para provocar um abaixamento de 20 cm na altura dos agregados. As resistências foram apenas medidas em relação aos ensaios C e D, e na Tabela 5.24 são indicados os valores médios obtidos em duas determinações.

Tabela 5.24- Resistência à compressão (MPa) dos agregados leves laboratoriais.

		RCP tal qual						RCP lavados		
ensaio D		DW0	DW1	DW2	DW3	DW4	DW5	DW10	DW5_lav	DW10_lav
Resistência		0,11	0,2	0,18	0,14	0,14	0,15	0,17	0,16	0,19
ensaio C		CW0			CW3			CW5_lav		
Resistência		0,088			0,11			0,096		

A resistência à compressão é função da granulometria dos agregados, tal como se indica em relação à Leca comercial na Figura 5.36(a), onde é evidente que quanto maiores forem os agregados, menor é a resistência mecânica. Este facto está relacionado com a proporção das duas camadas características dos agregados, sendo a externa a mais resistente. Assim, para agregados com pequenas dimensões, a proporção das camadas externa/interna é superior à que se observa para agregados grandes, apresentando conseqüentemente maior resistência.

Os resultados indicados na Tabela 5.24 foram representados na Figura 5.36(b), para o caso do ensaio D (os resultados do ensaio C não foram incluídos uma vez que não foi medido o diâmetro característico das distribuições), podendo confirmar-se que quanto maior é o d_{50} da distribuição, menor é a resistência mecânica do material. Como se mostrou atrás, o d_{50} aumenta com a diminuição da percentagem de incorporação, ou seja, os agregados expandem mais para menores quantidades de resíduo. Da Figura 5.36(b), pode concluir-se que à medida que a % de incorporação aumenta, a resistência mecânica também aumenta, o que poderia sugerir que o resíduo tem uma acção positiva no valor desta propriedade. Contudo, isto só seria verdade se os agregados tivessem o mesmo tamanho final, o que de facto não se verifica. O aumento da resistência com o aumento da percentagem de resíduos está a traduzir essencialmente a diminuição da percentagem de expansão.

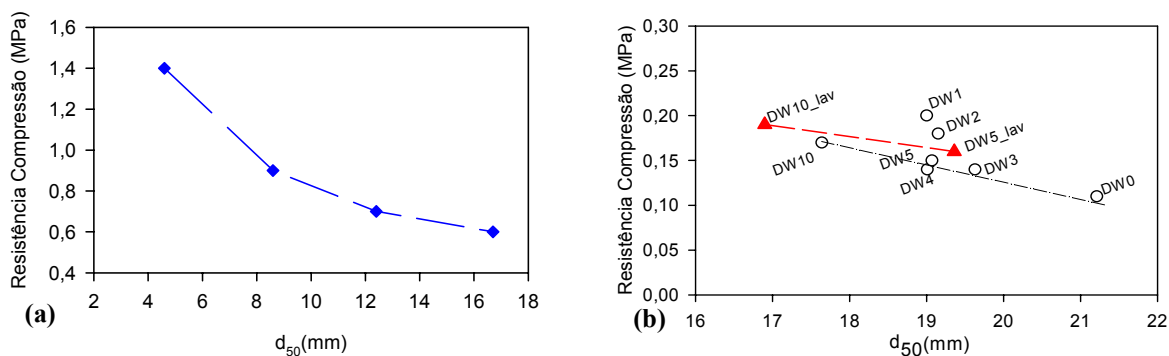


Figura 5.36- Resistência à compressão em função da mediana do diâmetro de agregados (a)- comerciais; (b)- laboratoriais.

Na Figura 5.37 mostra-se a evolução da resistência à compressão em função da % de incorporação de RCP nos agregados leves, para os ensaios C e D, podendo observar-se que a resistência mecânica aumenta com o aumento da percentagem de resíduo. O processo de lavagem (DW5_lav e DW10_lav) é positivo em relação a esta propriedade, uma vez que os agregados apesar de estarem mais expandidos (menor densidade), apresentam maior resistência do que as formulações não lavadas (DW5 e DW10).

Tem vindo a ser demonstrado na literatura que a utilização de agregados leves no fabrico de betão leve, em substituição dos agregados naturais (areia) conduz, em geral, a uma perda da resistência mecânica do produto final [Chandra *et al.*, 2002], sendo no entanto, essa perda compensada pelo aumento de leveza.

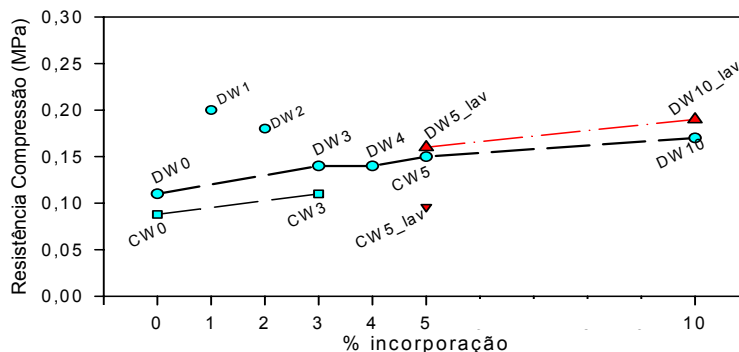


Figura 5.37- Resistência à compressão dos agregados laboratoriais em função da percentagem de incorporação.

5.5.5- Porosidade

Os agregados leves (*AL*) são frequentemente usados para a produção de betão leve, e a sua estrutura porosa pode afectar significativamente as propriedades do material à base de cimento [Lo e Cui, 2004a; Faust e Beck, 1999]. O efeito dos agregados pode ser diverso consoante a sua humidade inicial. Assim, se inicialmente os agregados estiverem saturados com água, eles podem fornecer parte dessa água para as reacções de hidratação do cimento; se os agregados forem utilizados secos, podem remover água da amassadura de cimento, e inclusivamente dar origem a bolhas de ar na interface agregado-betão. Deste modo, tendo em conta as potenciais aplicações práticas, a estrutura porosa dos *AL* pode revelar-se numa das propriedades mais importantes destes materiais.

A metodologia experimental usada na determinação da porosidade teve em conta a morfologia dos *AL* que esquematicamente pode ser entendida como se ilustra na Figura 5.38, ou seja, existem duas camadas com características muito distintas. As diferenças nas texturas das camadas externa e interna são observáveis “a olho nu”, sendo a externa caracterizada por uma baixa porosidade e com poros de reduzidas dimensões, enquanto que a camada interna é uma estrutura altamente reticulada com uma aparência idêntica à estrutura típica das esponjas. De acordo com a literatura citada acima, a estrutura porosa deste material pode ser avaliada combinando duas técnicas: a porosimetria de mercúrio e a picnometria de hélio, sendo estas as técnicas usadas neste estudo. Dadas as características do material, tentou caracterizar-se a estrutura das camadas externas e interna separadas mecanicamente, bem como os agregados inteiros.

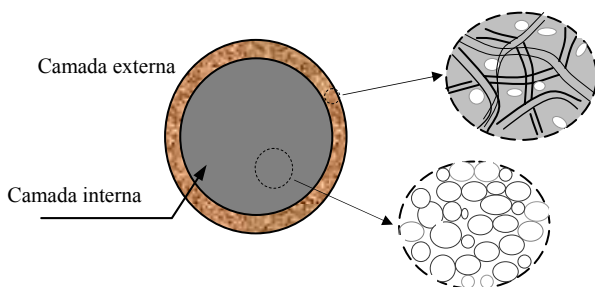


Figura 5.38- Representação esquemática de um corte transversal e duas ampliações da estrutura interna e externa dos agregados leves.

A porosidade total, ε_T , é a soma da porosidade aberta ao exterior, ε_A , com a porosidade fechada, ε_F :

$$\varepsilon_T = \varepsilon_A + \varepsilon_F \tag{5.8}$$

Através da porosimetria de mercúrio, só a porosidade aberta pode ser determinada, podendo a porosidade total ser calculada a partir da equação (5.9) e a porosidade aberta pela equação (5.10).

$$\varepsilon_T = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) 100 \quad [\%vol] \quad (5.9)$$

$$\varepsilon_A = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_{Sk}}\right) 100 \quad [\%vol] \quad (5.10)$$

onde ρ_a é a massa volúmica aparente, ρ_r a massa específica real e ρ_{Sk} a massa volúmica *skeletal* (definida pela razão entre a massa da partícula e o respectivo volume, excluindo os poros acessíveis ao Hg; na ausência de poros fechados ρ_{Sk} é numericamente igual a ρ_r). Tanto ρ_a como ρ_{Sk} são determinadas nas análises de porosimetria de mercúrio, sendo ρ_r obtida através de picnometria de hélio. A porosidade fechada, ε_F , é determinada por diferença, pela equação (5.8). Na Tabela 5.25 é indicado um resumo dos resultados obtido através de análises por porosimetria de Hg a agregados inteiros, ao interior dos agregados e à camada externa (casca), no caso dos agregados DW0, isto é, agregados com 0% de resíduo. Os resultados relativos ao agregado inteiro são meramente indicativos uma vez que o Hg disponível para ser intrudido (parâmetro STEM>95%) se esgotou durante a análise.

Tabela 5.25- Resultados obtidos por porosimetria de Hg, para a formulação DW0.

	Agregado inteiro	interior	casca
Massa usada no ensaio, m (g)	1,275	0,207	0,644
Volume total de poros, $V_{Hg,T}$ (ml/g)	0,843	3,075	0,599
Área total de poros, A_{poros} (m ² /g)	9,96	34,00	40,76
Mediana do diâmetro dos poros, $d_{poro,50}$, com base no volume (μm)	0,301	1,280	0,227
Diâmetro médio dos poros (4V/A), \bar{d}_{poro} (μm)	0,338	0,362	0,059
Massa específica bulk, ρ_b (g/ml) = ρ_a	0,506	0,265	0,922
Massa específica <i>skeletal</i> , ρ_{Sk} (g/ml)	0,881	1,421	2,059
Porosidade, ε (%) = ε_A	>42,6	81,4	55,2
STEM (%)	>95 (*)	35	21

(*) 95% do Hg disponível para ser intrudido foi gasto na análise, pelo que deve repetir-se o ensaio.

Da Tabela 5.25 destaca-se o facto de o volume de poros do *interior* acessíveis ao Hg ser muito superior ao observado na *casca* do agregado (tal como havia sido referido anteriormente com base na observação directa da estrutura dos agregados partidos). As dimensões dos poros do *interior* ($d_{poro,50}$) são superiores às observadas na *casca*, devendo ainda salientar-se que o diâmetro associado a um poro com estrutura irregular é o valor do diâmetro que dá acesso a esse poro. Na Tabela 5.26 resumem-se os valores das massas específicas e das porosidades que devem ser associadas ao material em análise (DW0), obtidos por combinação da porosimetria de Hg com picnometria de He. As massas específicas ρ_r são similares em todos os casos, mas a massa específica aparente da casca é superior, o que justifica a elevada resistência do material. A baixa massa específica do interior dos agregados traduz a elevada porosidade total (89%). Na Figura 5.39 destacam-se as proporções das porosidades abertas, ε_A , e fechadas, ε_F , determinadas por porosimetria, para a o interior dos agregados e para a casca.

Tabela 5.26- Massas específicas e porosidades dos agregados leves DW0.

	Agregado inteiro	interior	casca
Massa específica real, ρ_r (g/cm ³)	2,440	2,470	2,395
Massa específica aparente, ρ_a (g/cm ³)	0,506	0,265	0,913
Massa específica <i>skeletal</i> , ρ_{Sk} (g/cm ³)	0,881	1,421	2,059
Porosidade aberta, ε_A (%vol)	42,6	81,4	54,7
Porosidade total, ε_T (%vol)	79,3	89,3	61,9
Porosidade fechada, ε_F (%vol)	36,7	7,9	7,2

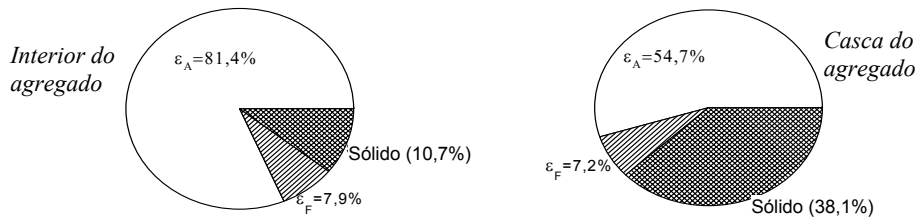


Figura 5.39- Porosidades aberta, ϵ_A , e fechada, ϵ_F , para o interior e para a casca dos agregados leves.

Para além das características referidas acima, a porosimetria de *Hg* permite avaliar a distribuição de tamanhos dos poros, através da equação de Washburn a qual estabelece uma relação entre a pressão e o diâmetro dos poros que estão a ser preenchidos com *Hg*. A classificação habitual do tamanho dos poros é a indicada na Figura 5.40, e em geral admite-se que a porosimetria de mercúrio permite classificar poros desde 60 Å a 360 µm.

As distribuições cumulativas do volume de *Hg* encontram-se na Figura 5.41(a)-(b), e as curvas diferenciais na Figura 5.41(c), indicando-se em cada caso os resultados obtidos para o interior, casca e agregado inteiro (DW0).

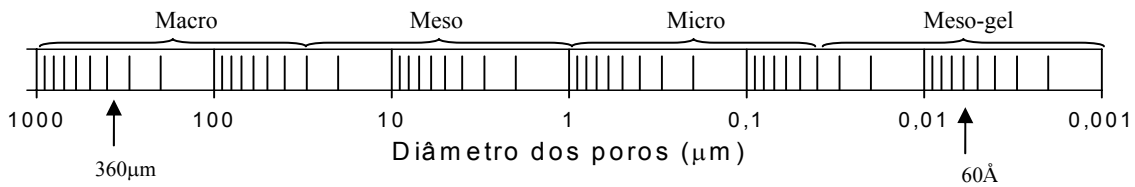


Figura 5.40- Classificação do tamanho dos poros [Faust e Beck, 1999].

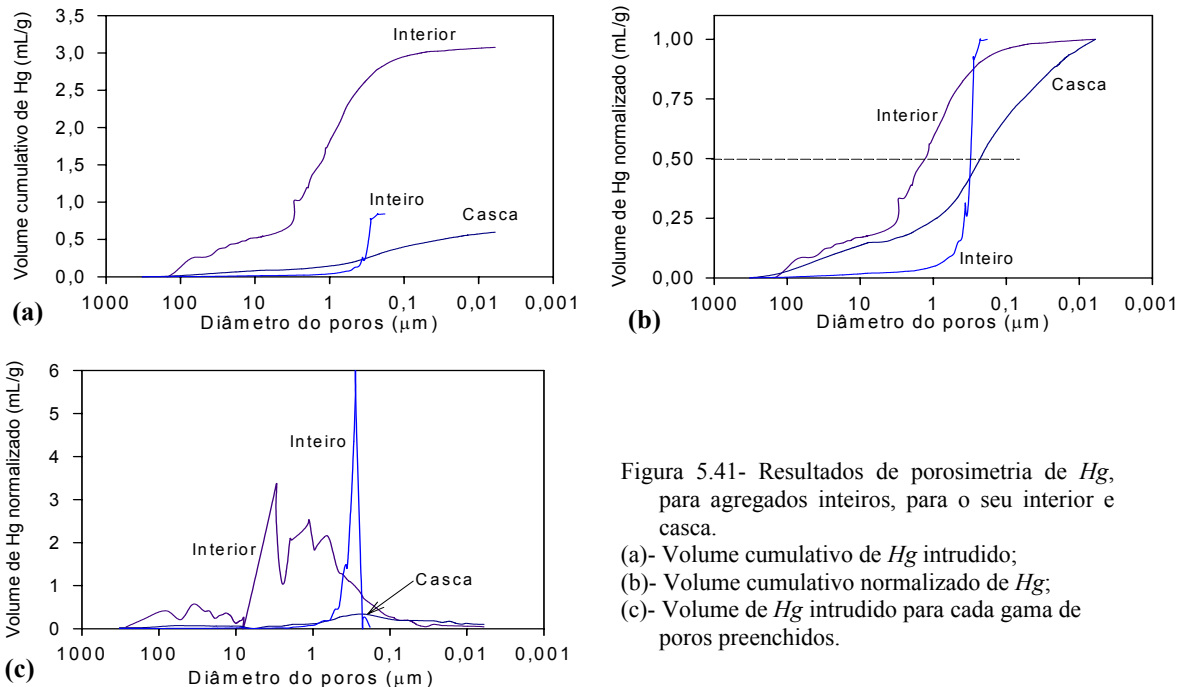


Figura 5.41- Resultados de porosimetria de *Hg*, para agregados inteiros, para o seu interior e casca.

- (a)- Volume cumulativo de *Hg* intrudido;
- (b)- Volume cumulativo normalizado de *Hg*;
- (c)- Volume de *Hg* intrudido para cada gama de poros preenchidos.

A Figura 5.41(a)-(c) coloca em evidência que a casca possui uma gama larga de diâmetros de poros, sendo caracterizada por um d_{50} de 0,23 µm, ou seja, na gama dos microporos. Os resultados diferenciais em relação ao interior dos agregados mostram máximos numa vasta gama de diâmetros, sendo a distribuição dos poros caracterizada por um diâmetro d_{50} de 1,3 µm (gama do mesoporos). Deve salientar-se que a casca constitui estrangulamento na intrusão de *Hg* no agregado total, e a

Figura 5.41(c) mostra que na gama de maiores diâmetros não são detectados poros, quando é sabido que efectivamente existem. De facto, só depois de serem vencidas as resistências ao preenchimento dos poros da camada externa é que os poros do interior (de grandes dimensões) podem ser preenchidos (se ainda houvesse *Hg* disponível no porta amostras). Faust e Beck (1999) analisaram agregados com estruturas muito diversas, e mostraram que uma estratégia similar à seguida no presente estudo (análise de agregados inteiros, interior e casca) pode ou não fazer diferença nos resultados obtidos, dependendo das características dos agregados em causa.

5.5.6- Absorção de água

O processo de absorção de água resulta do transporte de líquido em sólidos porosos devido à tensão de superfície que actua nos poros capilares, sendo em geral, quantificada pelo aumento de massa de uma amostra seca, devido ao preenchimento dos poros do material com o líquido. Este parâmetro é expresso em percentagem e não deve incluir a água aderente à superfície externa. A determinação da absorção de água pelos agregados leves foi numa primeira fase baseada na norma ASTM C127 5.5, tendo sido posteriormente usada a norma EN 1097-6 (2003), uma vez que é este o procedimento de controlo de qualidade actual ao nível industrial. Esta norma para além de ser mais recente é também mais pormenorizada (os detalhes experimentais bem como as equações usadas nos cálculos podem ser encontrados no Apêndice A). Para cada formulação foram realizados no mínimo dois ensaios, tendo sido também este parâmetro determinado para agregados comerciais. Na Figura 5.42 são indicados como exemplo, os resultados obtidos para a absorção de água ao longo de 24h, para as formulações DW0, DW3, DW5, DW10, DW5_lav e DW10_lav, sendo usados em cada ensaio cerca de 13 agregados, escolhidos aleatoriamente. As condições experimentais (em particular a temperatura) foram controladas rigorosamente como requerido pela norma EN 1097-6, mas ainda assim a reprodutibilidade nem sempre foi a desejável, pelo que em alguns casos foram realizados 3 ensaios (DW0, DW4, DW10 e DW5_lav). Estes resultados são analisados de seguida em termos médios.

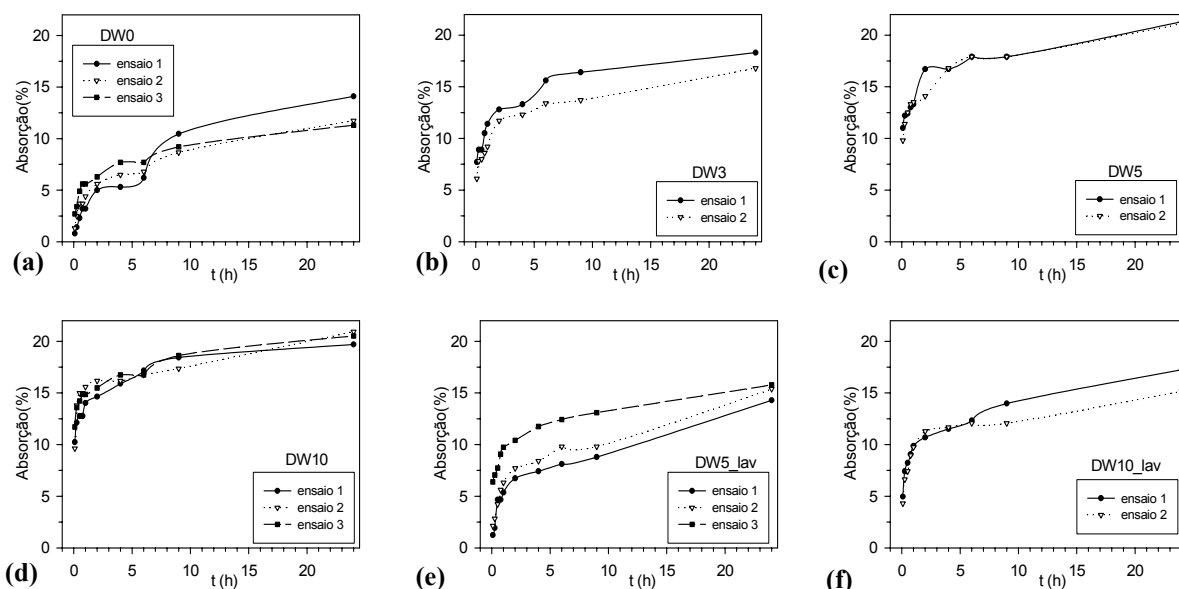


Figura 5.42- Absorção de água em função do tempo (norma EN 1097-6): (a)-DW0; (b)- DW3; (c)- DW5; (d)- DW10; (e)- DW5_lav; (f)- DW10_lav.

A Tabela 5.27 resume os valores para as percentagens de absorção de água determinados através das normas ASTM C127 5.5 e EN 1097-6, e sendo esta última mais detalhada, permitiu

também conhecer a evolução da absorção ao longo do tempo (10 determinações em 24h). Na Tabela 5.27 destacam-se os resultados obtidos após 5 min, 1 h, 2 h, 6 h e 24 h de contacto com água. Comparando os valores obtidos através das duas normas (para t= 1 h) pode verificar-se que em geral a norma ASTM C127 5.5 deu origem a valores ligeiramente superiores. Contudo, uma vez que o procedimento descrito na norma EN 1097-6 permite controlar uma série de parâmetros (temperatura, nível de líquido, etc.) admitimos que os resultados obtidos deste modo são mais fiáveis e serão os considerados neste estudo.

Tabela 5.27- Absorção de água (%) determinada através das normas EN 1097-6 e ASTM C127 5.5.

Formulação	EN 1097-6					ASTM C127 5.5
	5 min	1 h	2 h	6 h	24 h	1 h
DW0	1,4	5,0	5,4	6,7	11,5	7
DW1	4,5	8,4	9,5	12,4	13,9	10
DW2	5,3	8,4	9,2	12,3	14,6	11
DW3	6,9	10,3	12,2	14,5	17,6	13
DW4	11,2	15,7	16,3	19,3	20,8	15
DW5	10,4	13,4	15,4	17,9	21,2	19
DW10	10,5	14,8	15,4	16,9	20,4	12
DW5_lav	1,7	5,8	7,2	9,0	14,8	12
DW10_lav	4,6	9,8	11,0	12,2	16,2	9
comercial	12,9	17,7	19,6	22,1	30,5	--

Os resultados de absorção de água obtidos aos 5 min, 2 h, 6 h e 24 h, para as diversas formulações testadas, encontram-se representados na Figura 5.43, podendo verificar-se que a quantidade de água absorvida aumenta ao longo do tempo para todas as formulações. Os agregados com 10% de resíduo (DW10) absorvem uma quantidade de água similar ou ligeiramente inferior à formulação DW5. Na Figura 5.44 representa-se a absorção de água, aos 5 min e às 24 h, apenas para as formulações DW0, DW5 e DW10, com o objectivo de avaliar o efeito da lavagem do resíduo, podendo concluir-se que aquele parâmetro diminui consideravelmente após lavagem, ou seja, a porosidade aberta é menor nestes casos. Anteriormente tinha-se concluído que a expansão era melhorada por lavagem, o que significa que apesar dos agregados estarem mais expandidos, a porosidade aberta diminui, ou seja, as características técnicas são melhoradas.

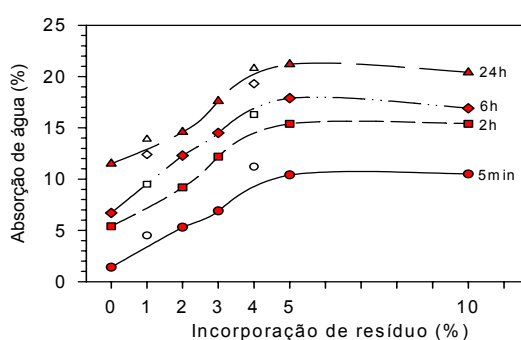


Figura 5.43- Absorção de água para diferentes tempos em função da % de incorporação de resíduo.

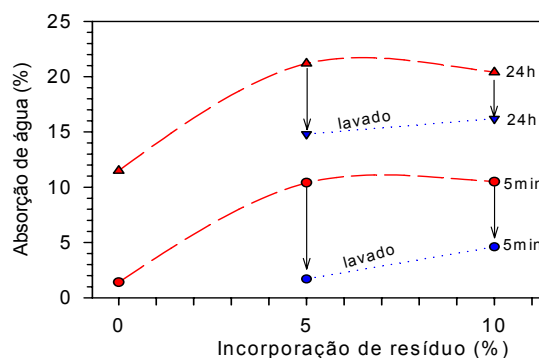


Figura 5.44- Efeito da lavagem do resíduo na absorção de água ao fim de 5min e 24h.

Na Figura 5.45(a) indicam-se as evoluções temporais da absorção de água ao longo de 24 h, para as amostras DW0 a DW10 e para agregados comerciais, e cada curva é a média das experiências realizadas em cada caso (dois ou três ensaios). Na Figura 5.45(b) é representada com mais detalhe a zona inicial da Figura 5.45(a), colocando-se em evidência as absorções de água durante as 2 h iniciais. Estes resultados permitem verificar que a taxa de absorção de água é muito semelhante para todas as formulações, apesar de aos 5min se observarem diferenças muito significativas. As curvas indiciam

dois períodos distintos: o primeiro desde o início dos ensaios até cerca das 2-4 h e o segundo para tempo superior a 4 h, o que pode estar relacionado com a presença das duas camadas dos agregados estruturalmente diferentes. De facto, a água tem de penetrar através dos poros capilares onde se fazem sentir forças de sucção inversamente dependentes do tamanho dos poros, e como as distribuições de poros da casca e do interior são bastante diferentes, as taxas de absorção traduzem essa diferença.

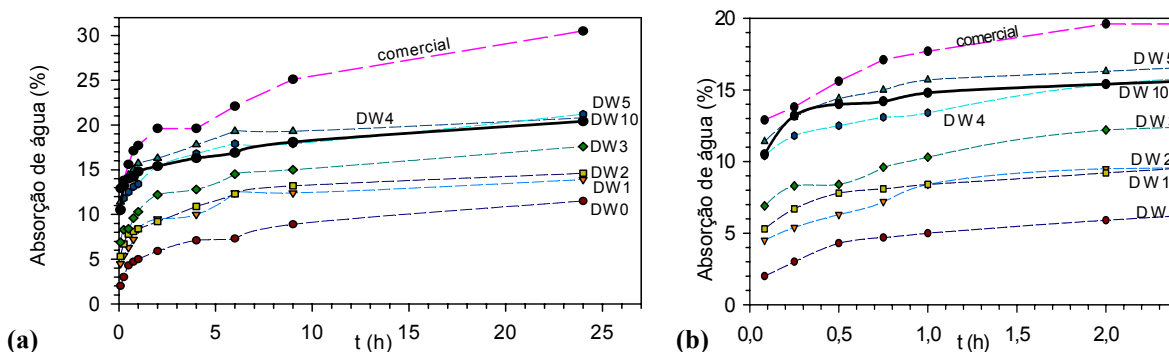


Figura 5.45- Absorção de água para as diferentes formulações, ao longo de (a)- 24 h; (b)- 2 h iniciais.

Na Figuras 5.46(a)-(b) pretende-se destacar o efeito da lavagem no processo de absorção, verificando-se que a incorporação de 5% de resíduo lavado, pouco altera o comportamento em relação ao caso de referência (DW0) e a utilização de 10% de resíduo lavado conduz a absorções de água substancialmente inferiores à formulação DW5 (resíduo tal qual).

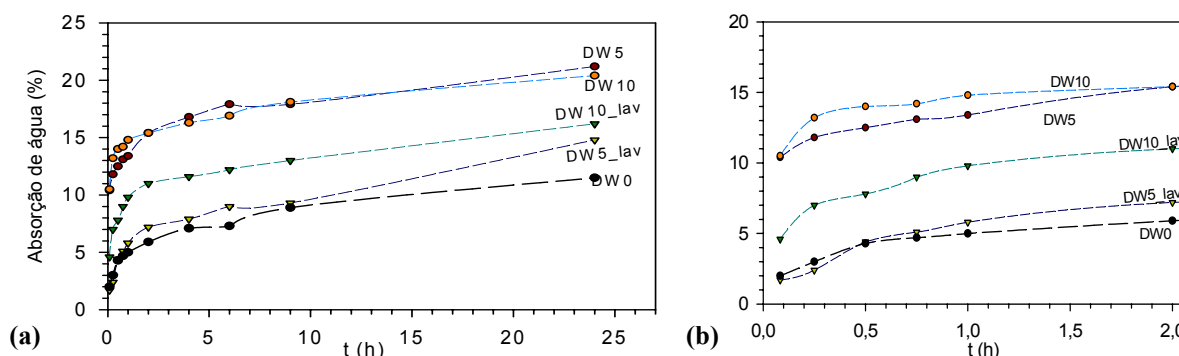


Figura 5.46- Absorção de água para agregados com RCP lavados, ao longo de (a)- 24 h; (b)- 2 h iniciais.

Na Figura 5.47 foi representada a quantidade de água absorvida no final de 24 h e a percentagem de expansão em função das formulações testadas, observando-se um aumento linear da absorção e uma diminuição da % de expansão até cerca dos 5%. Para DW10 verifica-se que tendo a expansão atingido valores baixos, a absorção de água não aumenta. Na Figura 5.48 é confrontada a absorção de água em função da capacidade de expansão (%), podendo confirmar-se que o efeito da lavagem é duplamente vantajoso: os agregados expandem mais e absorvem menos água.

Na literatura tem vindo a ser referido que a absorção de água por parte dos agregados leves quando utilizados no betão, não depende apenas das suas propriedades (porosidade) mas também das suas condições iniciais de humidade, do procedimento de mistura no betão e das propriedades da pasta fresca [Chandra *et al.*, 2002]. Se os agregados forem previamente saturados com água, podem ser usados inclusivamente para fornecerem água para as reacções de hidratação do cimento e retardar ou reduzir a formação de fendas causadas pela secagem. Lo *et al.* (2004b) mostraram que o betão leve exhibe resistência máxima quando os agregados leves são previamente molhados durante 30 min.

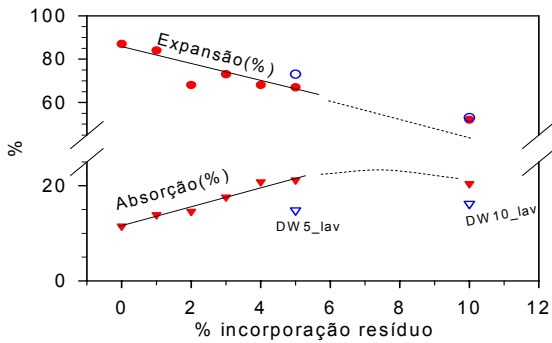


Figura 5.47- Absorção de água em 24h e % de expansão em função da % de RCP incorporado.

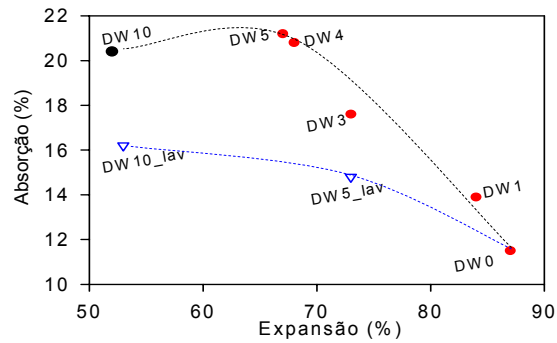


Figura 5.48- Absorção de água (%) em função da expansão dos agregados, para RCP tal qual e lavados.

Análise da velocidade de absorção de água para os agregados leves

Ao determinar a absorção de água através da norma EN 1097-6, obteve-se implicitamente a velocidade com que a água é absorvida para o interior do material. Este aspecto tem vindo a ser estudado na literatura em diversas áreas, incluindo os processos de infiltração de chuva no solo e a absorção de água em estruturas como o betão. A taxa de penetração de líquido por capilaridade é conhecida na literatura inglesa por *sorptivity* (S), designação para a qual encontramos algumas referências que traduziram aquele termo para sorvidade. De seguida esta propriedade vai ser simplesmente designada por S , e corresponde a uma propriedade que relaciona a transferência de massa de água num sólido inicialmente seco, com as forças predominantes que provocam o movimento do fluido (forças de sucção).^(d) Considerando um modelo de infiltração unidimensional, verifica-se a relação [Hall *et al.*, 1989; Chan e Ji, 1998]:

$$i = A_a + S t^{1/2} \tag{5.11}$$

onde i (mm) é o volume cumulativo absorvido por unidade de área de superfície até um tempo t , S (mm/min^{0,5}) é a propriedade que caracteriza a tendência de um material poroso absorver e transmitir água por capilaridade, A_a (mm) refere-se a uma componente empírica e traduz o preenchimento dos poros na superfície com água ($t=0$ min). Se matematicamente o cálculo de S pode ser complexo, em termos experimentais a sua obtenção é relativamente fácil [Basheer *et al.*, 2001]. O volume cumulativo absorvido por unidade de área de superfície até um tempo t é definido por:

$$i = \Delta w / a \rho_{H_2O} \tag{5.12}$$

onde Δw traduz o aumento de massa (g), a a área exposta à absorção (mm²), considerando os agregados com geometria esférica e ρ_{H_2O} a massa específica da água (g/mm³) [Chan e Ji, 1998]. Um método experimental simples para estimar S consiste em:

- registar a variação de massa dos agregados (Δw) ao longo do tempo (norma EN1097-6);
- calcular i pela equação (5.12) para cada valor de t ;
- representar i em função de $t^{0,5}$ e identificar a zona da curva com comportamento linear;
- na regressão linear, o valor de S corresponde ao declive da recta e A_a à intercepção na origem.

Como exemplo, mostram-se na Figura 5.49 os resultados obtidos para a absorção de água em agregados sem resíduos (DW0) em função de $t^{0,5}$, para 2 ensaios, sendo evidente que a absorção de água não é proporcional à raiz quadrada de t em toda a gama de análise (24 h ou $t^{1/2}=37,9$ min). No

^(d) O conceito de *sorptivity* foi introduzido por Philip J.R, em 1957, numa publicação intitulada “ *The theory of infiltration: 4. Sorptivity and algebraic infiltration equations*”, *Soil and Science*, 257-264, tendo sido retomado nos trabalhos de Hall C. nos anos 80.

entanto, considerando apenas a zona inicial das curvas, e traduzindo os resultados em termos de i , é possível encontrar uma relação linear, traduzida pelas equações incluídas na Figura 5.50. Na regressão linear consideram-se apenas os pontos que permitiram obter um coeficiente de correlação, r^2 , próximo ou superior a 0,95.

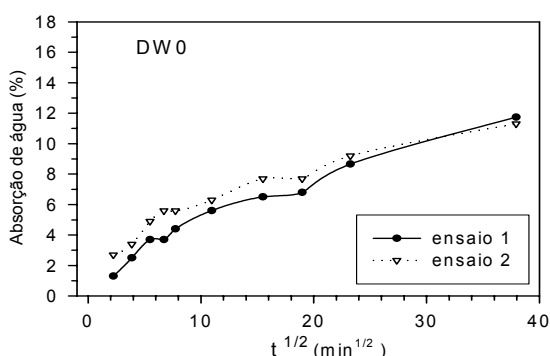


Figura 5.49- Absorção de água ao longo de 24 h, para DW0.

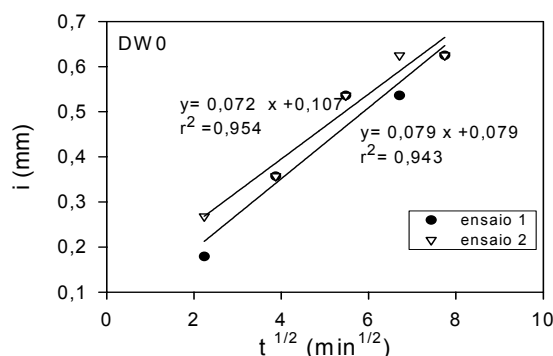
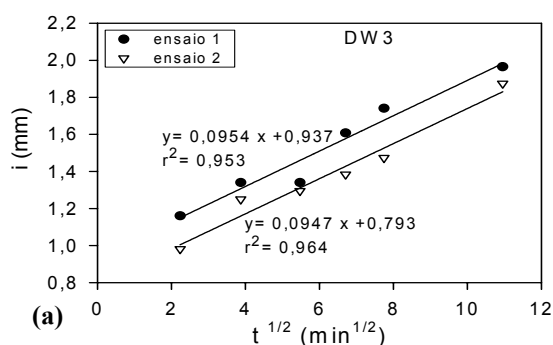
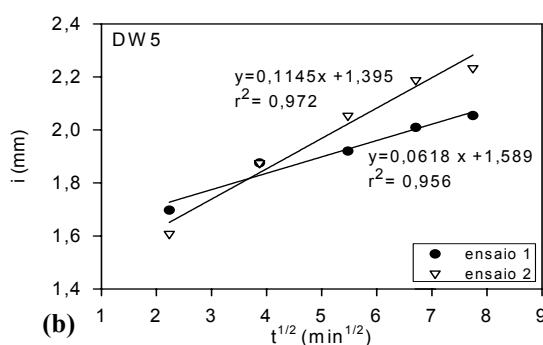


Figura 5.50- Regressão para a zona inicial das curvas consideradas lineares, para DW0.

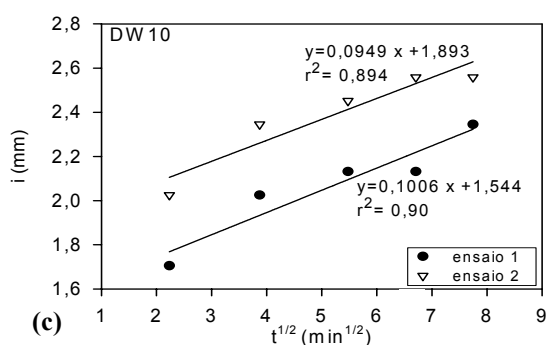
Esta análise foi também efectuada para as restantes formulações testadas, bem como para os agregados comerciais, sendo apresentados como exemplos na Figura 5.51, os resultados obtidos para DW3, DW5, DW10 e DW5_lav.



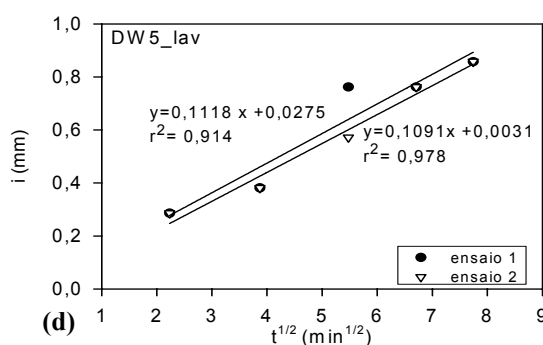
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.51- Regressão dos valores de i para as formulações (a)-DW3; (b)- DW5; (c)- DW10; (d)- DW5_lav.

De acordo com as regressões lineares, são resumidos na Tabela 5.28 os resultados médios obtidos para o valor de S e A , para as diversas formulações, os quais se indicam também na Figura 5.52(a)-(b). Apesar dos AL produzidos no laboratório (DW0 a DW10) não serem directamente comparáveis aos agregados comerciais, uma vez que as condições operatórias usadas na sua produção são diferentes, os parâmetros S e A_a são da mesma ordem de grandeza em ambos os casos. O caso de referência para comparar o efeito da incorporação de resíduo é a formulação DW0.

Tabela 5.28 - Valores dos parâmetros S e A_a para diversas formulações, correspondendo a tempos iniciais.

Formulação	S [mm/min ^{1/2}]	A_a [mm]	Formulação	S [mm/min ^{1/2}]	A_a [mm]
DW0	0,075	0,072	DW5	0,115	1,395
DW1	0,096	0,512	DW10	0,098	1,718
DW2	0,088	0,690	DW5_lav	0,110	0,015
DW3	0,095	0,865	DW10_lav	0,142	0,497
DW4	0,121	1,515	comercial	0,123	1,400

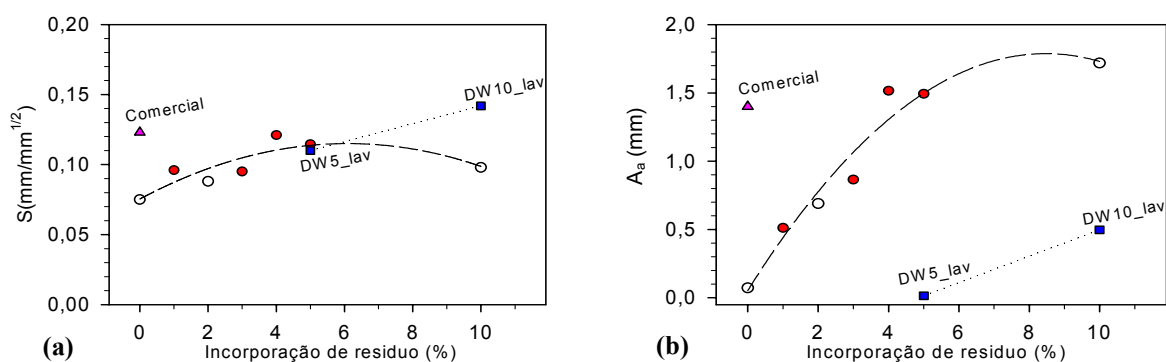


Figura 5.52- Parâmetros (a)- S ; (b)- A_a em função da percentagem de incorporação de RCP.

Estes resultados permitem concluir que à medida que se aumenta a percentagem de resíduo, os valores de S e A_a também aumentam até uma percentagem de 5%, tal como acontece para a generalidade das propriedades determinadas. Os valores de S situam-se na vizinhança de 0,1 mm/min^{1/2} e os valores de A_a podem variar desde 0,07 a 1,7 mm, traduzindo a degradação da superfície dos agregados à medida que aumenta a % de incorporação. Na Figura 5.52(b) pode verificar-se que A_a diminui consideravelmente nos casos em que se utiliza resíduo lavado, o que resulta da superfície externa dos agregados se encontrar neste caso menos danificada.

Com base no procedimento descrito na norma EN1097-6, utilizada para determinar a absorção de água, é também possível determinar o valor das massas volúmicas aparentes, ρ_a e ρ_a' (cujas equações de cálculo se indicam no Apêndice A). Também as porosidades (ϵ_T , ϵ_A , ϵ_F) podem ser calculadas através das equações (5.8)-(5.10), sendo os resultados obtidos indicados na Tabela 5.29.

Tabela 5.29- Massas volúmicas e porosidade obtidas através da norma EN 1096-6.

Formulação	ρ_a' (g/cm ³)	ρ_a (g/cm ³)	ϵ_T	ϵ_A	ϵ_F
DW0	0,35	0,34	86,3	3,9	82,4
DW1	0,34	0,33	86,6	4,6	82
DW2	0,40	0,37	84,7	5,5	79,2
DW3	0,38	0,35	85,5	6,2	79,3
DW4	0,38	0,35	85,5	7,3	78,2
DW5	0,42	0,38	84,4	8,1	76,3
DW10	0,5	0,45	81,6	9,1	72,5
DW5_lav	0,37	0,35	85,8	5,2	80,6
DW10_lav	0,46	0,42	82,6	6,8	75,8
Comercial	0,52	0,45	81,7	13,6	68,1

Uma vez que para o cálculo da massa volúmica, ρ_a' , é descontado o volume dos poros abertos, o seu valor é necessariamente superior a ρ_a , a qual corresponde à razão da massa dos agregados com o

volume aparente total. Na Figura 5.53 comparam-se os resultados agora determinados para ρ_a e ρ_a' (linhas a cheio) com os anteriormente obtidos para ρ_a pelos métodos referidos por Mét.2 (princípio de Arquimedes com água) e Mét.3 (admitindo geometria esférica), e indicados na Tabela 5.23. As diferenças entre ρ_a' e ρ_a acentuam-se à medida que a % de incorporação aumenta, traduzindo o aumento da porosidade aberta (Tabela 5.29). Comparando os valores de ρ_a com os anteriormente obtidos pelos Mét.2 e Mét.3, verifica-se que os resultados são concordantes em todo o domínio, podendo utilizar-se qualquer das metodologias para estimar esta propriedade física.

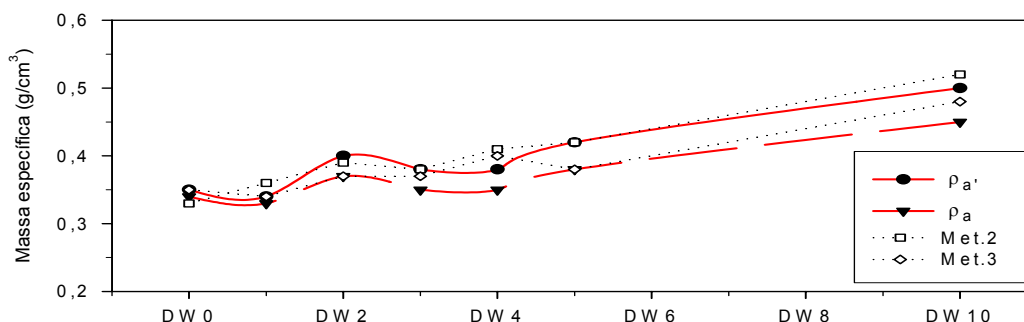


Figura 5.53- Massa volumica em função das diversas formulações.

As evoluções das porosidades total, ε_T , aberta, ε_A , e fechada, ε_F , em função da % de incorporação, são indicadas na Figuras 5.54(a)-(b), observando-se que a porosidade total diminui com o aumento da incorporação de resíduo, mas a porosidade aberta e acessível à água aumenta. Os valores indicados anteriormente na Tabela 5.26 e determinados com base na porosimetria de Hg, são muito diferentes. Para a formulação DW0, as porosidades fechadas do interior e da casca são apenas $\approx 7\%$, enquanto o valor determinado agora com base na absorção de água é 82%. Esta significativa diferença deve-se às elevadas pressões envolvidas na porosimetria de mercúrio (≈ 30000 psia, ou seja, ≈ 2040 atm), as quais obrigam a preencher todos os poros acessíveis. Pelo contrário, nos ensaios para determinação da absorção de água, a pressão envolvida é a pressão atmosférica, e a água penetra nos poros apenas devido às forças de sucção capilar. Estas diferenças permitem concluir que a norma EN 1097-6 não é adequada para estimar a porosidade aberta. No entanto, relativamente à porosidade total as estimativas obtidas em ambos os casos são concordantes, uma vez que a norma EN 1097-6 permitiu obter o valor de 86% e através de porosimetria foi determinado o valor de 79%.

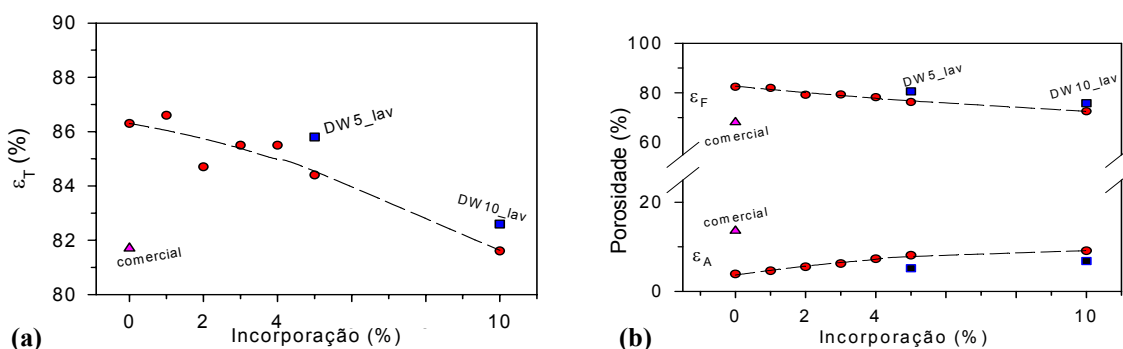


Figura 5.54- Efeito da percentagem de incorporação de resíduo na (a)- Porosidade total, ε_T ; (b)- Porosidade aberta, ε_A , e fechada, ε_F , dos agregados leves.

A Figura 5.55 ilustra a relação que existe entre a porosidade total, a porosidade aberta (determinadas durante a absorção de água) e absorção de água relativamente à massa específica aparente dos agregados para DW0 a DW10. A porosidade aberta, ε_A , tem uma forte correlação com a absorção de água, Figura 5.56, independentemente da formulação usada e incluindo os agregados comerciais.

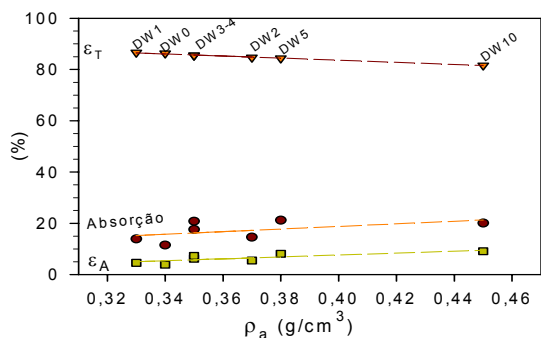


Figura 5.55- Porosidade total e aberta e absorção de água em função da massa específica aparente.

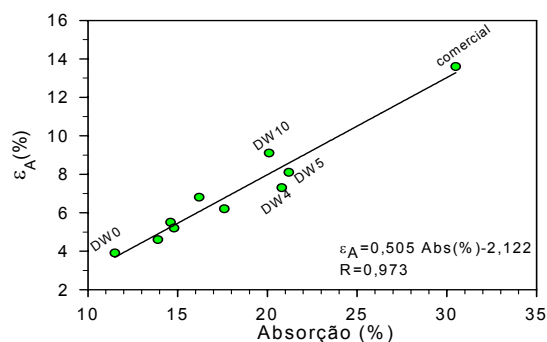


Figura 5.56- Porosidade aberta (%) em função da absorção de água (%) para todas as formulações.

A percentagem de absorção de água pode ser estimada a partir do valor da porosidade aberta, podendo ser usada a relação incluída na Figura 5.56 ou utilizando a seguinte equação

$$\% \text{Absorção} = \frac{\rho_{H_2O} V_A \varepsilon_A}{m_{A,s}} \times 100 \quad (5.13)$$

onde ρ_{H_2O} é a massa específica da água, V_A o volume dos agregados, ε_A a porosidade aberta acessível à água, e $m_{A,s}$ a massa seca dos agregados. O volume dos agregados pode ser estimado admitindo geometria esférica, ou através de qualquer um dos outros métodos referidos na secção 5.5.2.

5.5.7 – Características químicas

Ao nível das características químicas, os agregados têm de cumprir alguns requisitos, encontrando-se na norma EN 1744-1 (1998) a descrição das metodologias experimentais adequadas para determinar os parâmetros indicados na Tabela 5.30.

Tabela 5.30- Características químicas avaliadas no controlo de qualidade de agregados leves (norma EN 1744-1).

Parâmetros	Observações
Cloretos	- Determinação de sais de cloro solúveis em água (método de Volhard, potenciometria, método de Mohr).
Compostos de enxofre	- Sulfatos solúveis em água, enxofre total, sulfatos solúveis em ácidos, sulfuretos solúveis.
Compostos que afectam a superfície do betão	- Partículas de sulfuretos de ferro reactivo e compostos orgânicos que afectam o tempo de presa e o endurecimento.
Solubilidade em água	- Comparação da massa de agregados antes e depois de 24 h de contacto com água (L/S=2) em agitação.
Perda ao fogo	- Perda de massa a 975±25°C.
Cal livre	- Através do método de compleximetria (com etanodiol a quente).

No presente estudo foi dada particular relevância ao teor de cloretos e sulfatos solúveis em água, tendo ambas as quantificações sido efectuadas através de cromatografia iónica. A selecção destes parâmetros teve por base as características do resíduo que está a ser incorporado nos agregados, os quais têm elevados teores de Cl^- e SO_4^{2-} .

5.5.7.1 Teor de cloretos

Um teor elevado de cloretos nos agregados leves pode ser prejudicial se estes forem utilizados, por exemplo, no fabrico de betão leve, uma vez que os sais de cloro se dissolvem facilmente, podendo promover reacções de corrosão nas armaduras (betão armado). Por outro lado, o tempo de presa dos cimentos também é afectado pela presença deste anião. A formação de

eflorescências ^(e) pode ainda representar um problema adicional, uma vez que têm um efeito visual negativo, dando a ideia de desintegração dos materiais. O anexo D da norma BS EN 13139 recomenda que o conteúdo de cloretos em agregados leves não deve exceder 0,15% para argamassas normais e 0,06% para o caso de existirem armaduras. De acordo com os resultados de lixiviação, a percentagem de cloretos solúveis são indicadas na Tabela 5.31.

Tabela 5.31- Quantidade de cloro libertado dos agregados durante os processos de lixiviação com água.

	DW0	DW1	DW2	DW3	DW4	DW5	DW10	DW5_lav	DW10_lav
% Cl ⁻	0,0043	0,0037	0,0042	0,0044	0,0057	0,0054	0,011	0,0016	0,0047

A quantidade de cloretos libertada dos agregados tende a aumentar com a percentagem de incorporação, não atingindo níveis preocupantes em nenhum dos casos, sendo a % de cloretos solúveis sempre inferior a 0,06%. A lavagem do resíduo antes da incorporação é francamente benéfica em relação a este requisito, uma vez que permite remover a maior parte dos sais de cloro.

5.5.7.2 Teor de sulfatos

A presença de sulfatos pode originar reacções expansivas no betão bem como conduzir à formação de depósitos na sua superfície. O teor de sulfatos solúveis em água, libertados dos agregados leves, é indicado na Tabela 5.32 para as diferentes amostras.

Tabela 5.32- Percentagem de sulfatos solúveis em água para as diversas formulações.

	DW0	DW1	DW2	DW3	DW4	DW5	DW10	DW5_lav	DW10_lav
% SO ₄ ²⁻	0,0036	0,009	0,0152	0,0178	0,013	0,0115	0,018	0,0161	0,0198

A quantidade de sulfatos libertados dos agregados também tende a aumentar com a percentagem de incorporação, sendo sempre inferior a 0,02% (máximo recomendado). A lavagem dos resíduos antes da incorporação não permite neste caso reduzir a quantidade de sulfatos presentes, uma vez que estes são pouco solúveis em água.

5.6- Avaliação do impacte ambiental dos agregados leves

A avaliação do impacte ambiental (AIA) é um instrumento político, reconhecido na Lei de Bases do Ambiente (Lei nº11/87, de 7 de Abril), tendo como objectivo principal o desenvolvimento sustentável, isto é, a protecção da qualidade do ambiente para as gerações actuais e futuras. Ao nível legislativo, o processo de AIA é actualmente regido por dois diplomas: o Decreto-Lei nº 69/2000, de 3 de Maio (estabelece o regime jurídico da AIA) e a Portaria nº 330/2001, de 2 de Abril (fixa as normas técnicas para a estrutura da proposta de definição de âmbito (PDA) do estudo do impacte ambiental (EIA) e as normas técnicas para a estrutura do EIA). Considerando que o actual “projecto” consiste na incorporação de RCP no processo de fabrico de agregados leves, os impactes ambientais ^(f) potencialmente mais negativos são:

- o aumento de emissões gasosas de parâmetros sujeitos a legislação. Nomeadamente, o possível aumento das emissões gasosas de *HCl*;

^(e) *Eflorescência* - depósito sólido geralmente de cor branca, formado na superfície de um material de construção, devido à presença de sais solúveis que são arrastados para o exterior.

^(f) *Impacte ambiental* – conjunto de alterações favoráveis/desfavoráveis produzidas em parâmetros ambientais e sociais, num determinado período de tempo e numa determinada área, resultantes da realização de um projecto, comparado com a situação que ocorreria nesse tempo e nessa área se o projecto não tivesse lugar.

- o aumento de emissões por processos de lixiviação, durante o ciclo de vida dos agregados leves, podendo ocorrer a libertação de determinados elementos tóxicos para o meio ambiente ou para os materiais onde os agregados estejam incorporados (por exemplo, no betão).

5.6.1- Libertação de cloretos no processo de cozimento

Foi referido anteriormente que o cloro não é um elemento significativo na argila, não tendo sido identificado na caracterização por XRF, e foi detectado em baixas quantidades nos lixiviados da argila. Pelo contrário, nos RCP o cloro é um dos elementos maioritários, estando essencialmente presente na forma de $NaCl$, KCl e $CaOHCl$. A caracterização de 5 amostras distintas (A1-A5) mostrou que o teor elementar total é sempre superior a 100000 ppm (Tabela 2.25 do Capítulo 2), ou seja, mais de 10% do resíduo.

Nesta secção pretende-se avaliar o efeito da incorporação do resíduo nos agregados leves, em relação ao provável acréscimo das emissões de cloro, sobretudo na forma de HCl . Actualmente no processo industrial apenas se filtram os gases para remoção de partículas, e se ocorresse um acréscimo significativo de emissões de HCl teriam de ser tomadas medidas adicionais, uma vez que o teor de HCl é um dos parâmetros sujeitos a legislação nas emissões gasosas.

Numa primeira fase do trabalho tentou analisar-se a libertação de cloro de acordo com o esquema da Figura 5.57, tendo por base o procedimento descrito na norma AFNOR NF X43-309 (1991). A montagem experimental consistiu em colocar uma amostra com 3 grânulos (com 4,5 g, base seca) no interior do forno tubular, de modo a processar a sua sinterização (ou cozimento). No forno foi introduzido um caudal de ar de 1 L/min, sendo a sua temperatura programada de modo a ocorrer o perfil de temperatura indicado na Figura 5.58. Os gradientes laboratoriais de temperatura tiveram como objectivo simular o mais possível o processo industrial, cujo perfil de temperatura é análogo ao indicado também na Figura 5.58. Foram programadas duas fases de aquecimento: uma correspondente à secagem, em que a elevação de temperatura ocorreu a uma taxa de $4,5^{\circ}C/min$, durante 88,5min, seguida de aquecimento de $25^{\circ}C/min$ (máximo possível no forno laboratorial). O ar introduzido conjuntamente com os gases libertados dos grânulos passa através de uma série de 3 reservatórios, cada um com 20 ml de água destilada, e a concentração de cloretos foi medida no final do ensaio, através de eléctrodos selectivos.

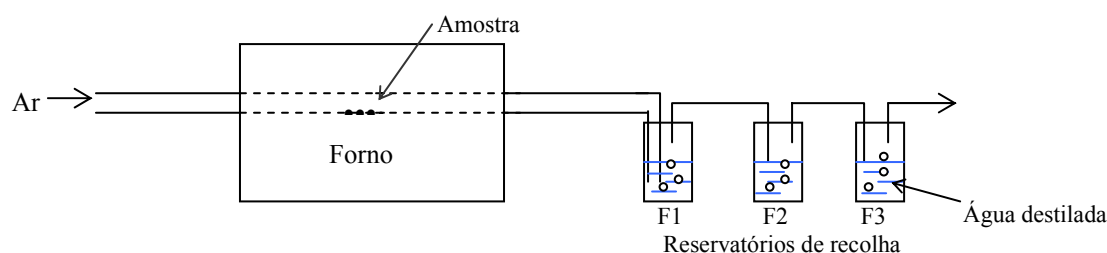


Figura 5.57 – Análise da quantidade de cloro libertado durante o processo de cozimento num forno tubular.

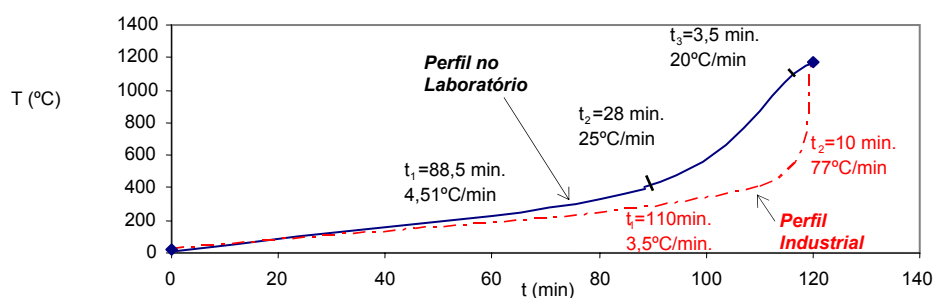


Figura 5.58– Gradientes de temperatura usados no laboratório e industrialmente.

No final da experiência, quando a temperatura atingiu 1170°C observou-se que os agregados não evidenciavam expansão, mas nas soluções dos reservatórios F1, F2 e F3 a concentração de cloretos era 740 mg/L, 145 mg/L e 135 mg/L, respectivamente. Deste modo, tendo partido de 4,5 g de agregados (secos em estufa), foram libertadas:

$$M_{Cl,total} = (740+145+135) \times 0,02 = 20,4 \text{ mg}$$

Como a formulação testada era DW10 (com 10% de incorporação de resíduo) e a concentração de cloro no resíduo é 11,3% (=113 mg/g), então a massa inicial de cloro presente nas 4,5 g era de:

$$M_{Cl,inicial} = 4,5 \times 0,1 \times 113 = 50,8 \text{ mg}$$

Deste modo, ocorreu uma libertação de 40% da quantidade inicialmente presente. O facto de não ocorrer expansão não permite concluir acerca das quantidades de Cl que se libertarão num processo em que tal se observe. Por outro lado, o facto de no último frasco colector ainda ser detectada uma quantidade apreciável de Cl , leva-nos a admitir que a absorção na água pode não ter sido completa, e nessas circunstâncias o valor de $M_{Cl,total}$ pode na realidade ser superior ao calculado acima.

A quantidade de cloro libertado na sinterização pode também ser calculada com base em balanços mássicos efectuados ao forno, de acordo com o esquema indicado na Figura 5.59.

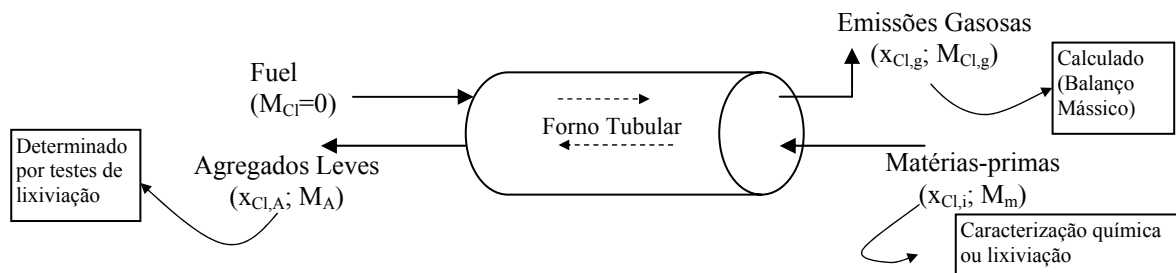


Figura 5.59 – Balanço mássico ao Cl no processo de fabrico de agregados leves.

A quantidade de cloretos libertada nas emissões gasosas, $x_{Cl,g}$ (mg/kg), por kg de matérias primas (M_m) pode ser calculada através da equação (5.14), a qual traduz um balanço mássico parcial em estado estacionário ao cloro:

$$x_{Cl,g} = [x_{Cl,i} M_m - x_{Cl,A} M_A] / M_m \quad (5.14)$$

onde $x_{Cl,i}$ é a quantidade de cloro presente inicialmente nas matérias primas (mg/kg), $x_{Cl,A}$ é a quantidade de cloro presente nos agregados (mg/kg) e M_A é a massa final de agregados (kg). Admite-se que a quantidade de cloro no fuel é zero. A quantidade de cloro presente inicialmente nas matérias primas, $x_{Cl,i}$ (mg/kg), pode ser determinada, atendendo à fracção mássica de cloro na argila, $x_{Cl,arg}$, à fracção mássica de cloro no resíduo, $x_{Cl,res}$ e às massas de argila, M_{arg} e resíduo, M_{res} , utilizadas para obter uma determinada massa de material granulado, M_m , na qual está presente uma determinada quantidade de cloro, $x_{Cl,i}$:

$$x_{Cl,i} M_m = x_{Cl,arg} M_{arg} + x_{Cl,res} M_{res} \quad (5.15)$$

Considerando que:

- a quantidade de cloro na argila é 216 mg/kg ($x_{Cl,arg}$), Tabela 5.33;
- a quantidade de cloro no resíduo tal qual é 113,2 g/kg e no lavado é 12,1 g/kg ($x_{Cl,res}$), Tabela 5.12;
- a massa total de agregados (base seca) produzidos para cada formulação foi 1,5 kg (M_m)
- as proporções para cada formulação são as indicadas na Tabela 5.16.

a quantidade de cloro inicialmente presente foi determinada através da equação (5.15), tendo-se obtido os resultados indicados na Tabela 5.33, onde são também incluídos os resultados obtidos por lixiviação aos grânulos antes e depois de serem cozidos, através da norma DIN 38414-S4, tendo o cloro sido

cloro sido quantificado por cromatografia iónica. Comparando a quantidade de cloro estimada através da equação (5.15) e a determinada experimentalmente por lixiviação, pode verificar-se que há uma relativa concordância de valores. Para estimar os teores de cloro libertados através das emissões gasosas, optou-se pelos resultados de lixiviação. A quantidade de cloro libertada nas emissões gasosas, $x_{Cl,g}$ (mg/kg) foi calculada através da equação (5.14). A massa final de agregados é calculada a partir da massa inicial de matérias primas, tendo em conta a perda total de massa observada durante a sinterização. Exemplificando para a formulação DW5, para a qual ocorre uma perda de massa de 11,2%, a massa de cloro libertada por cada 1,5 kg de matérias primas é:

$$x_{Cl,g} = [5778 \times 1,5 - 54 \times 1,5 \times (1 - 0,112)] / 1,5 = 5730 \text{ mg/kg}$$

Deste modo, por cada 5778 mg/kg de Cl nas matérias primas libertam-se 5730 mg/kg, o que significa que 99,2% são libertados através das emissões gasosas. Para as restantes formulações foi efectuada também uma análise semelhante, encontrando-se os resultados resumidos na Tabela 5.33. Na Figura 5.60(a)-(c) são indicados os resultados desta tabela, em relação à quantidade de cloro inicialmente presente nas matérias primas, a quantidade de cloro presente nos agregados e a quantidade de cloro libertado durante o cozimento através das emissões gasosas.

Tabela 5.33 – Quantidade de cloro libertado nas emissões gasosas durante expansão dos agregados.

Formulação	Antes do cozimento		Após cozimento		Emissões gasosas	
	$x_{Cl,i}$ (mg/kg)		$x_{Cl,A}$ (mg/kg)		$x_{Cl,g}$ (mg/kg)	% Cl libertado
	equação (5.15)	lixiviação (*)	lixiviação (*)			
DW0	216	216	43		178	82,5
DW1	1346	1178	36		1147	97,4
DW2	2476	1856	42		1818	98,0
DW3	3605	2908	44		2870	98,7
DW4	4735	4098	57		4048	98,8
DW5	5865	5778	54		5730	99,2
DW10	11514	9879	111		9785	99,0
DW5_lav	805	1567	16		1553	99,1
DW10_lav	1394	2505	47		2465	98,4
DW5			75 (**)		5703	98,7

(*)- através de lixiviação: norma DIN 38414_S4; (**)- quantidade determinada através de extracção com NaNO₃.

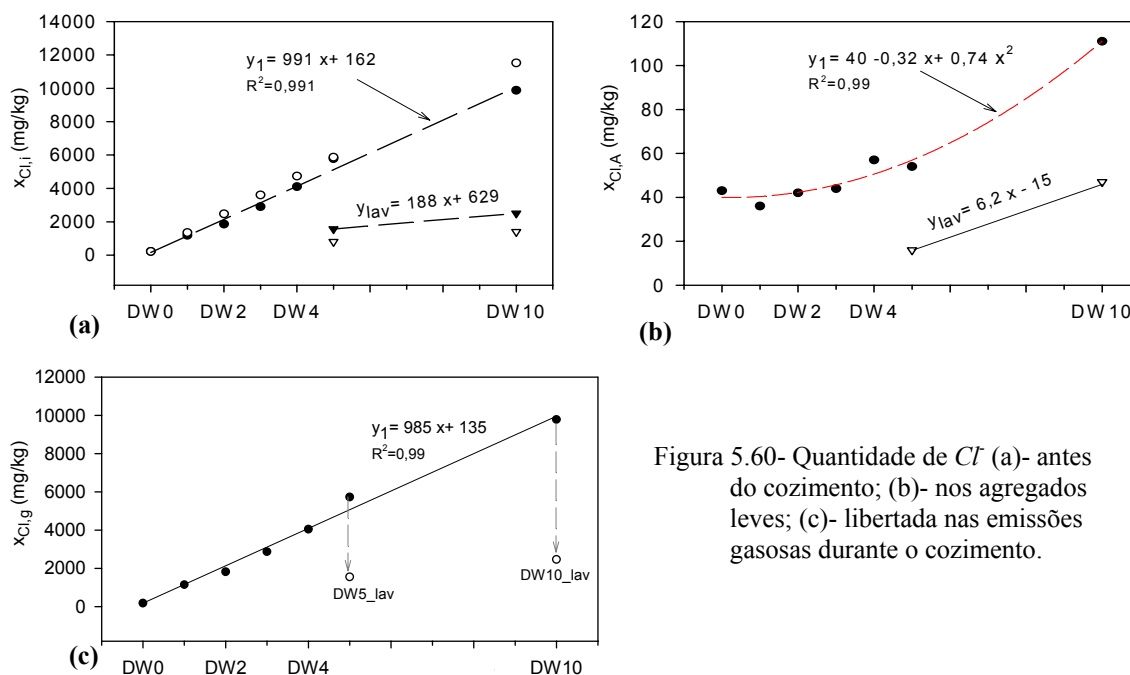


Figura 5.60- Quantidade de Cl (a)- antes do cozimento; (b)- nos agregados leves; (c)- libertada nas emissões gasosas durante o cozimento.

Na Figura 5.60(a)-(b) pode observar-se o efeito benéfico da lavagem do resíduo, na redução da quantidade de cloro presente nos agregados e libertado nas emissões, podendo concluir-se que o pré-tratamento é vantajoso permitindo uma redução das emissões nocivas de *HCl* durante o processo de fabrico de agregados leves que incorporam RCP.

Na Tabela 5.33 indica-se ainda o resultado referente à análise da quantidade de cloro através da extracção com $NaNO_3$ ^(g) a agregados da formulação DW5. O objectivo desta extracção foi confirmar que a lixiviação com água através da norma DIN 38414-S4, permitiu extrair todo o cloro presente na matriz sólida. Comparando o valor de cloro obtido através das duas metodologias, pode concluir-se que apesar do $NaNO_3$ permitir obter 75 mg/kg, o valor é no entanto da mesma ordem de grandeza do anteriormente obtido através da norma DIN 38414 (54 mg/kg). Deste modo, admitiu-se que os resultados obtidos através de lixiviação com água representam o teor real de cloro presente nos agregados. De facto, a diferença obtida através das duas metodologias apenas significa 0,5% no valor da percentagem de cloro libertado (e os procedimentos estabelecidos para agregados leves, na norma EN 1744-1, apenas referem extracções com água).

De seguida vamos analisar as consequências ao nível das emissões gasosas do processo industrial dos agregados leves se se observassem os resultados laboratoriais. De acordo com informação da indústria, a alimentação de matérias primas ao forno tubular é de 24 t/h (com $\approx 20\%$ de humidade), ou seja, 19,2 t/h (base seca). Atendendo à perda de massa de 11% durante a sinterização, são eliminados 2112 kg/h através das emissões gasosas, e a produção de agregados leves é 17,1 t/h. Assim, para uma incorporação de RCP de 5%:

- massa de cloro inicialmente alimentada ao reactor = $19200 \times 5778 \times 10^{-6} = 110,9$ kg *Cl*/h;
- massa de cloro retida nos agregados = $17100 \times 54 \times 10^{-6} = 0,92$ kg *Cl*/h;
- massa de cloro libertada através dos gases = $110,9 - 0,92 = 110$ kg *Cl*/h.

Para 0% de incorporação, uma estimativa da quantidade actualmente emitida nos gases a nível industrial (com base nos resultados laboratoriais) é cerca de 3 kg/h. A actual licença ambiental do processo industrial pressupõe uma emissão de 3 kg/h de cloro, ou seja, as emissões não poderão sofrer qualquer incremento nas condições actuais. Na Tabela 5.34 resume-se o valor das emissões de cloro em relação a todas as formulações, confirmando-se que ocorreria um acréscimo significativo na quantidade libertada ao proceder à incorporação de RCP.

Tabela 5.34 - Quantidade de *Cl* inicial e final nos agregados e libertada na indústria para 24 ton/h.

Formulação	$M_{Cl,m}$ (kg/h)	$M_{Cl,A}$ (kg/h)	$M_{Cl,g}$ (kg/h)
DW0	4,15	0,73	3
DW1	22,62	0,62	22
DW2	35,64	0,72	35
DW3	55,83	0,75	55
DW4	78,68	0,97	78
DW5	110,94	0,92	110
DW10	189,68	1,90	188
DW5_lav	30,09	0,27	30
DW10_lav	48,10	0,80	47
W5 [com base em $NaNO_3$]	110,94	1,28	110

Para ultrapassar este problema seria necessário proceder à remoção do cloro presente no resíduo, sendo necessário melhorar o processo de lavagem.

^(g) A extracção com $NaNO_3$ é usual para determinar o teor de cloro presente em materiais cerâmicos e resumidamente a metodologia experimental consiste em:

- moer os agregados até dimensões menores do que 75 μm e secar a 110°C até massa constante;
- adicionar 200 ml de solução 0,1M de $NaNO_3$ a 40 g de agregados moídos;
- agitar a suspensão durante 30 min e filtrar.

5.6.2- Impacte ambiental dos processos de lixiviação

O potencial impacte ambiental, tendo em conta os processos lixiviação dos agregados produzidos com incorporação de resíduos, foi analisado em relação aos metais pesados tóxicos e aos sais solúveis que têm vindo a ser considerados ao longo do trabalho. Neste âmbito, os eventuais micropoluentes orgânicos não constituem problema, pois às temperaturas consideradas (1170°C) ocorrerá a sua destruição.

Para os agregados produzidos no ensaio A, foram efectuados 2 testes de lixiviação de acordo com as normas DIN 38414-S4 e TCLP, para cada formulação (AW0, AW1 e AW5), sendo os agregados moídos através de um moinho de martelos com uma malha de 1mm. Os resultados indicados na Tabela 3.35 foram obtidos através de absorção atómica com câmara de grafite (GFAAS) para o *Pb*, *Cd* e *Cr* e através de absorção atómica com chama (FAAS) para o *Zn*, *Ni* e *Cu*. O *Ni* e *Cu* foram também quantificados por GFAAS. Os aniões *Cl*⁻ e *SO*₄²⁻ foram determinados através de cromatografia iónica (CI) e o *F* através de potenciometria (P).

Tabela 3.35- Quantidades libertadas dos agregados leves moídos por lixiviação (DIN 38414-S4 e TCLP).

	Norma de lixiviação	Técnica analítica	Formulação			Limite legal	Limites Analíticos
			AW0	AW1	AW5		
Pb	DIN	GFAAS (µg/L)	4,25	0,72	3,42	2000 µg/L	
	TCLP		7,52	6,67	13,3	5000 µg/L	
Cr	DIN	GFAAS (µg/L)	0,82	0,78	1,44	500 µg/L	
	TCLP		8,62	7,87	7,83	nd	
Cd	DIN	GFAAS (µg/L)	0,028	0,003	0,051	1000 µg/L	
	TCLP		0,256	0,397	0,446	1000 µg/L	
Zn	DIN	FAAS (mg/L)	<LD	<LD	<LD	10 mg/L	LD=0,0062mg/L
	TCLP		0,037	0,027	0,067	nd	
Ni	DIN	GFAAS (µg/L)	<LQ	<LQ	<LQ	2000 µg/L	LQ=25µg/L
		FAAS (mg/L)	<LQ	<LQ	<LQ	2 mg/L	LQ=0,145 mg/L
	TCLP	GFAAS (µg/L)	55	62	72	nd	
		FAAS (mg/L)	0,024	0,042	0,044	nd	
Cu	DIN	GFAAS (µg/L)	<LQ	<LQ	<LQ	10000µg/L	LQ=5µg/L
		FAAS (mg/L)	<LD	<LD	<LD	10 mg/L	LD=0,03mg/L
	TCLP	GFAAS (µg/L)	93	73	184	nd	
		FAAS (mg/L)	<LQ	<LQ	0,17	nd	LQ=0,09mg/L
Cl ⁻	DIN	CI (mg/L)	0,14	0,84	3,24	10000 mg/L	
	TCLP		nq	nq	nq	nd	
SO ₄ ²⁻	DIN	CI (mg/L)	5,11	4,73	14,83	5000 mg/L	
	TCLP		nq	nq	nq	nd	
F ⁻	DIN	P (mg/L)	0,76	0,67	0,57	50 mg/L	
	TCLP		1,95	1,75	0,77	nd	

nq- não quantificado; LD- limite de detecção; LQ- limite de quantificação; nd- não definido.

Também para os agregados do ensaio D foram realizados testes de lixiviação, utilizando apenas a norma DIN 38414_S4, sendo os agregados moídos como anteriormente e encontrando-se na Tabela 5.36 os resultados obtidos. Neste caso, os metais foram determinados através de FAAS, e os aniões através de cromatografia iónica. Os resultados dos ensaios de lixiviação, indicados nas Tabelas 5.35 e 5.36 permitem concluir que:

- as quantidades lixiviadas, tanto com água (DIN 38414) como com uma solução de ácido acético com pH=2,88 (TCLP), são muito baixas para todos os elementos potencialmente tóxicos (*Pb*, *Cd*, *Cr*, *Zn*, *Cu*, *Ni*). Na generalidade dos casos, estes elementos encontram-se em concentrações menores do que os limites de quantificação da absorção atómica com chama. Os resultados obtidos através de câmara de grafite (GFAAS) mostram que, as quantidades extraídas para os diversos metais através da norma TCLP são superiores às extracções conseguidas com a norma DIN 38414-S4. Sendo os teores libertados tão baixos, nem sempre é fácil concluir acerca do efeito da incorporação em relação

a determinados elementos, mas comparando os resultados obtidos para AW0 e AW5 verifica-se que os metais aumentam ligeiramente. As baixas extracções não garantem de modo seguro que todos os contaminantes se encontram imobilizados nos agregados, uma vez que, tal como se referiu atrás, alguns metais podem ser volatilizados durante o processo de cozimento;

- o *K*, *Na* e *Ca*, sendo elementos maioritários no resíduo, dão origem a lixiviações muito superiores aos restantes metais pesados. Tal como se evidencia na Figura 5.61(a), em relação ao *Ca*, *Na* e *K*, não se observa uma tendência clara à medida que a % de incorporação aumenta. O efeito da lavagem (pontos assinalados com *lav*) não é significativo nos teores lixiviados, o que mostra que estes elementos são bem imobilizados durante o processo de sinterização;
- os cloretos e sulfatos lixiviam em maior concentração à medida que aumenta a % de incorporação de resíduos, Figura 5.61(b)-(c). A lavagem do resíduo permite diminuir substancialmente a quantidade de cloretos, o mesmo não se observando em relação aos sulfatos. Recorde-se que quando se analisou o processo de lavagem, foi possível concluir que os cloretos são fortemente removidos, mas a anidrite (CaSO_4) continua presente no sólido;
- os fluoretos (habitualmente analisados na indústria cerâmica) foram também considerados no ensaio A, observando-se que os teores estão longe do limite legal, não constituindo problema ao nível ambiental.

Tabela 5.36- Quantidades libertadas por lixiviação (mg/L) dos agregados do ensaio D (DIN 38414-S4).

	DW0	DW1	DW2	DW3	DW4	DW5	DW10	DW5_lav	DW10_lav	LD/LQ
Pb	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03/ 0,09
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0073/ 0,022
Zn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0062/ 0,018
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0391/ 0,117
Ni	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	0,00484/ 0,145
Cu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03/ 0,090
K	4,1	3,8	5,6	5,4	3,9	3,6	5,4	3,1	4,4	
Na	2,9	1,7	1,9	1,1	0,9	1,2	1,3	0,6	2,7	
Ca	20,1	42,4	58,7	77,9	40,3	44,0	46,9	62,5	53,1	
Cl^-	4,3	3,7	4,2	4,4	5,7	5,4	11,2	1,6	4,7	
SO_4^{2-}	3,6	9,0	15,2	17,8	13,0	11,5	18,0	16,1	19,8	

LD- Limite de detecção; LQ- Limite de quantificação

Pode portanto concluir-se que o impacto ambiental dos agregados leves produzidos por incorporação de RCP não é significativo ao nível dos processos de lixiviação.

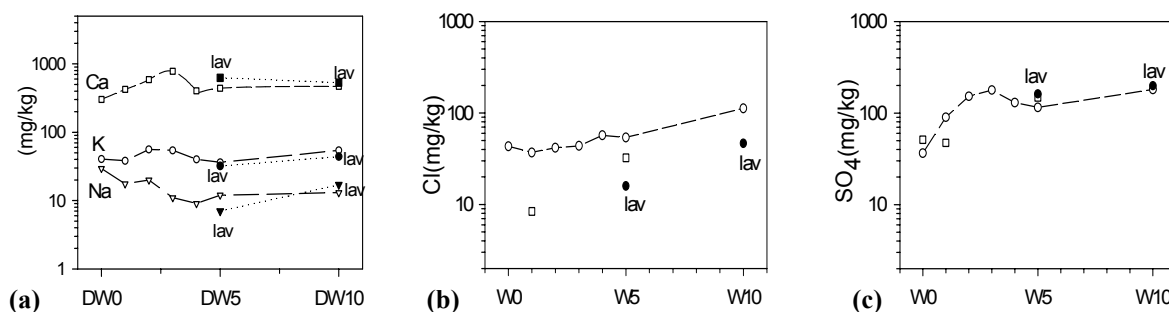


Figura 5.61- Quantidade libertada dos agregados leves por lixiviação: (a)-*Ca*, *K* e *Na*; (b)- *Cl*; (c)- SO_4^{2-} .

De acordo com a análise efectuada no Capítulo 2, a quantidade lixiviada de alguns metais pesados pode ser muito dependente do pH da solução, sendo deste modo, importante conhecer a Capacidade de Neutralização de Ácidos (ANC). Este parâmetro permite avaliar a sensibilidade dos

agregados leves a variações externas de pH, e quanto maior for o seu valor mais resistente é o material ao ataque químico. A determinação do ANC consistiu na realização de testes de lixiviação de acordo com prEN14429 (Apêndice A), e pelo facto do pH natural dos agregados leves ser <12, para além de serem adicionadas soluções ácidas, foram também adicionadas soluções alcalinas, para se obter pontos experimentais distribuídos na gama de pH de 4 a 12. Foram preparadas 8 soluções com água ultra-pura e diferentes quantidades de ácido/base, com o objectivo de obter um determinado pH final nas soluções de extracção. O ANC foi determinado através de

$$ANC(meq / g) = \frac{V_a(L) \times C(mol / L)}{m(g)} \times 10^3 \quad (5.16)$$

onde V_a é o volume de ácido/base adicionado, C a concentração do ácido/base e m (g) a massa seca da amostra utilizada.

As curvas de titulação que permitem determinar ANC são indicadas na Figura 5.62, para as formulações DW0 (2 ensaios), DW3 e DW5 (2 ensaios). A capacidade de neutralização dos agregados leves é muito baixa, variando entre 0,05-0,15 meq/g (quando a referência é pH=7), pelo que este material será bastante sensível à influência do pH do meio externo. Os valores negativos de ANC resultam de ter sido adicionada base ao material para se obter valores de pH mais elevados. A Figura 5.63 evidencia a considerável diferença de comportamento entre os agregados leves e as matérias primas (RCP e argila).

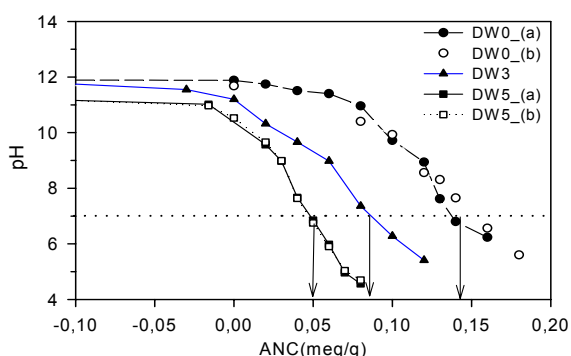


Figura 5.62– ANC dos agregados leves para as formulações DW0, DW3 e DW5.

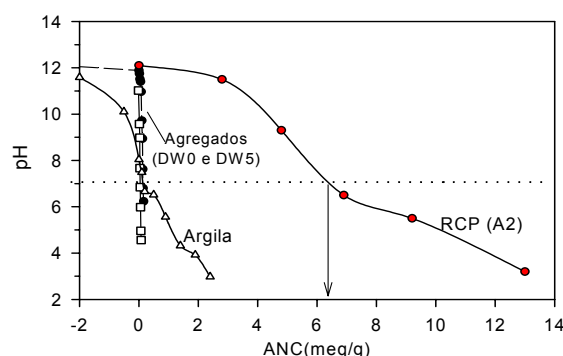


Figura 5.63– Comparação do ANC dos agregados leves (DW0 e DW5), a argila e RCP.

A incorporação de RCP nos agregados leves não altera o seu ANC característico, o que parece ser surpreendente dado que o resíduo é caracterizado por um ANC bastante elevado. No entanto, este facto resulta das principais fases inicialmente responsáveis pela elevada alcalinidade ($Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$) sofrerem decomposição térmica de acordo com as reacções indicadas na Tabela 5.13. O facto do ANC ser baixo para os agregados pode ser importante numa situação de armazenagem temporária ou sempre que ocorram processos de lixiviação. O pH natural dos agregados leves é ligeiramente alcalino (≈ 10), o que pode dever-se à reacção incompleta do carbonato de cálcio nas matérias primas. Tomando como referência pH=7, os valores de ANC determinados a partir da Figura 5.62 para DW0, DW3 e DW5 e com base na Figura 5.63 para a argila e RCP são os indicados na Tabela 5.37.

Tabela 5.37 –ANC para pH=7 para diferentes formulações e para as matérias primas.

Agregados leves	ANC _{pH=7} (meq/g)	Matérias primas	ANC _{pH=7} (meq/g)
DW0	0,145	Argila	0,1
DW3	0,087	RCP(A2)	6,4
DW5	0,048		

Tendo sido verificado que os agregados têm baixa alcalinidade (ANC), e considerando que a lixiviação de alguns metais é muito dependente do pH da solução, é importante avaliar o comportamento de lixiviação dos agregados em função do pH. Assim, simultaneamente com a determinação do ANC foi também avaliada a quantidade de *Pb*, *Zn* e *Cr* lixiviada para as formulações DW0 e DW5, tendo sido efectuados dois ensaios em cada caso (*a* e *b*). Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 5.64 a 5.66, tendo-se incluído também em cada figura o conteúdo elementar total presente no resíduo (TC), a curva de lixiviação anteriormente apresentada no Capítulo 2 relativa à amostra A2, o limite legal a partir do qual o material é considerado perigoso, e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) da absorção atômica com chama (técnica analítica usada). A Figura 5.64 é relativa ao comportamento do *Pb* e pode concluir-se que os teores libertados dos agregados (móidos) em função do pH encontram-se abaixo do limite de quantificação da FAAS, não sendo portanto possível observar neste caso o padrão de lixiviação característico deste elementos (forma em V). A incorporação de 5% de resíduo conduz a lixiviações de *Pb* análogas ao caso de referência (DW0). Contrariamente ao resíduo que era perigoso em toda a gama de pH (dado que o limite legal é sempre excedido), os teores libertados dos agregados serão sempre pouco significativos e portanto o baixo valor de ANC não é comprometedor em relação ao *Pb*. A Figura 5.65 mostra que a quantidade de *Zn* libertada, apesar de ser sempre baixa para a gama de pH testada (< limite legal), é possível neste caso observar o seu padrão de lixiviação característico (comportamento anfotérico).

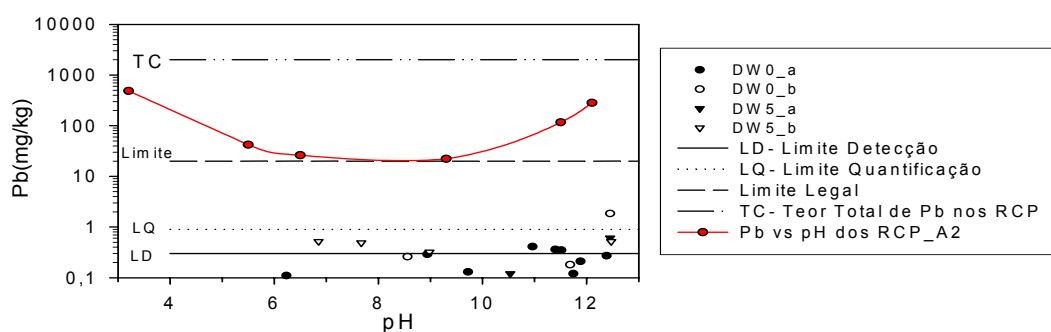


Figura 5.64- Quantidade de *Pb* lixiviada em função do pH, para os agregados leves (DW0 e DW5) e RCP (A2).

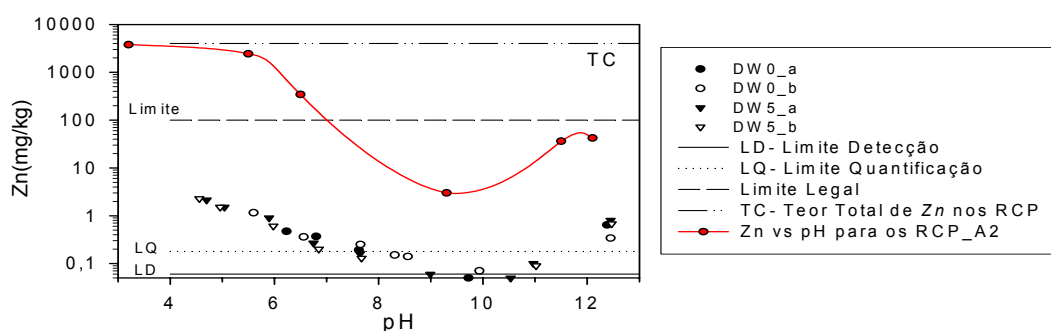


Figura 5.65- Quantidade de *Zn* lixiviada em função do pH, para os agregados leves (DW0 e DW5) e RCP (A2).

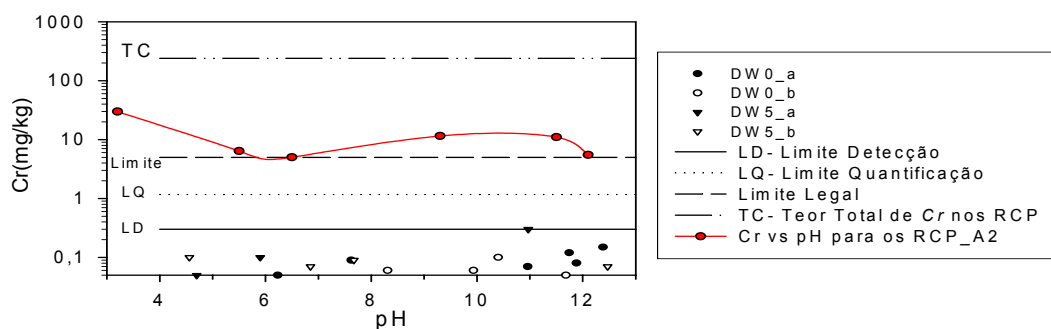


Figura 5.66- Quantidade de *Cr* lixiviada em função do pH, para os agregados leves (DW0 e DW5) e RCP (A2).

Também neste caso não é evidente que ocorra um aumento da quantidade libertada de *Zn* dos agregados DW5 em relação ao caso de referência (DW0). A Figura 5.66 é relativa ao comportamento do *Cr* e permite concluir que os teores libertados de *Cr* se encontram abaixo do limite de detecção em toda a gama de pH, não havendo evidência de que a incorporação de 5% em relação a este elemento seja nociva.

Pode concluir-se que apesar da capacidade dos agregados resistirem à diminuição de pH ser baixa, este facto não parece relevante em relação aos metais potencialmente problemáticos, pelo que o impacto ambiental de uma incorporação de 5% não será significativo em termos de processos de lixiviação. A incorporação de 10% não foi testada, uma vez que com base nas características técnicas anteriormente analisadas se concluiu que esta quantidade não seria adequada para produção de agregados leves.

5.7- Conclusões

O estudo da incorporação de RCP em agregados leves, compreendeu a caracterização das matérias primas (argila e RCP), a produção laboratorial dos agregados, a determinação das principais propriedades tecnológicas e a avaliação do impacte ambiental.

A argila é um material finamente dividido com mediana (d_{50}) próxima de 5 μm , massa específica real de 2,66 g/cm^3 , pH natural de 8,5 e fracção solúvel de 2,6 g/kg . Ao nível dos lixiviados, os teores de *Cr*, *Cu*, *Ni*, *Zn*, *Cd* e *Pb* encontram-se ao nível das quantidades traço (menores do que os limites da absorção atómica com chama). A caracterização através de XRF permitiu identificar como elementos maioritários *Si*, *Al*, *K* e *Fe* e como constituintes menores o *Mg*, *P*, *S*, *Ba*, *Sr*, *Rb*, *Zn*, *Cu*, *Ni*, *Ti*, *Ca*, *Cd* e *Mn*. As composições características ao nível dos óxidos são 55,4% de SiO_2 ; 18,2% de Al_2O_3 ; 8,0% de Fe_2O_3 ; 1,9% de CaO ; 3,9% de MgO , <0,5% de Na_2O ; 4,3% de K_2O e 0,9% de Ti_2O . As análises através de XRD permitiram identificar como principais fases o quartzo (SiO_2) e a ilite $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]$, surgindo em quantidades menores a caulinite $[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, esmectite $[(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mg})\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ e hematite (Fe_2O_3). Estão também presentes traços de calcite (CaCO_3) e feldspatos $[(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. As análises termogravimétricas permitem concluir que a variação da temperatura de 20 a 1200°C origina uma perda de massa total de 8,6%, resultante da perda de água, matéria orgânica e decomposição de carbonatos de cálcio. Através de microscopia de aquecimento (a 10°C/min) a argila evidencia retracção de 900 a 1200°C, expansão de 1200 a 1300°C e fusão a cerca de 1370°C.

A composição característica dos RCP ao nível dos óxidos é 10,7-19,6% de SiO_2 ; 5,7-7,6% de Al_2O_3 ; 1,4-2,3% de Fe_2O_3 ; 41,9-48,1% de CaO ; 3,7-4,4% de Na_2O ; 2,9-3,4% de K_2O , apresentando portanto, valores relativamente diferente da argila, o que limita a capacidade de expansão. Este facto foi confirmado no diagrama de Riley, onde se verificou que a composição dos RCP se situa longe da zona definida para materiais com características expansivas. Os processos de lavagem, ao envolver a solubilização de sais solúveis destes resíduos, permitem melhorar a composição tendo em vista a valorização em agregados leves. A lavagem apenas com água não é adequada uma vez que conduz a libertações elevadas de *Pb* para os eluatos, mas a adição de uma pequena quantidade de ácido fosfórico permite eliminar este problema. Mais de um estágio de lavagem, apesar de permitir remover ainda alguns sais, não melhora significativamente as propriedades do resíduo. O tempo de extracção deve ser tão baixo quanto possível, pelo que se propõe lavagens de 10 minutos seguidas de filtração. A calcinação do resíduo durante 1 h a 1100°C, conduz a perdas de massa de $\approx 15\%$, e os resultados de XRD permitiram concluir que será consequência da decomposição de CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaClOH . As fases *KCl* e *NaCl* poderão sofrer decomposição parcial e o Fe_2O_3 muda de estado de oxidação, podendo surgir novas fases tais como $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_2)_3$. A 1100°C são volatilizados cerca de 91% de *Pb*, 98% de *Cd*, 40% de *Zn* e menos de 20% de *Ni* e *Cu*. O *Cr* não é volatilizado e permanece no sólido em formas químicas mais lixiviáveis. Análises termogravimétricas (STA) permitiram registar perdas de

massa de 32%, quando a temperatura é aumentada até 1200°C, a uma taxa de 10°C/min. A elevada perda de massa resulta da oxidação de matéria orgânica (incluindo carvão activado) e da decomposição de $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $CaOHCl$, $NaCl$ e KCl . A microscopia de aquecimento mostrou que os RCP sofrem retracção até cerca de 1415°C, e que a fusão ocorre a cerca de 1500°C.

Para avaliar o efeito da incorporação do resíduo foram determinadas as propriedades tecnológicas mais importantes para os agregados leves. Morfologicamente os agregados produzidos são constituídos por duas camadas distintas, em que a camada externa é constituída essencialmente por fases vítreas, e a camada interna é fortemente reticulada e com baixa resistência. À medida que se aumenta a quantidade de resíduo, a textura exterior degrada-se, tendo-se concluído que são aceitáveis incorporações de 3% para o resíduo tal qual e 5% para resíduo previamente lavado.

A massa específica real, ρ_r , dos agregados é 2,4 g/cm³ e a massa específica aparente, ρ_a , aumenta com o aumento da % de incorporação podendo variar entre 0,3 g/cm³ (0% de incorporação) e 0,5 g/cm³ (10% de incorporação). A massa específica *bulk*, ρ_b , aumenta de 152 g/L (0% de incorporação) até 239 g/L (10% de incorporação). A capacidade de expansão diminui de forma considerável face a um aumento da percentagem de incorporação de resíduo desde 87% (0% de RCP) para 52% (10% de RCP). As previsões teóricas com base no diagrama de Riley foram confirmadas experimentalmente ao observar-se que 10% de incorporação compromete significativamente a capacidade de expansão. A resistência mecânica dos agregados é tanto menor quanto maior a sua dimensão, e uma vez que os agregados expandem menos com o aumento da percentagem de incorporação, observa-se um aumento da resistência. Combinando a porosimetria de *Hg* e picnometria de *He*, foi possível confirmar que os poros da camada externa dos agregados são menores ($d_{50}=0,23$ μm), a massa específica aparente, ρ_a , é 0,91 g/cm³, a porosidade total é 61,9%, sendo 54,6% porosidade aberta. Em relação às características da camada interna, o d_{50} dos poros é 1,3 μm, a massa específica aparente, ρ_a , 0,26g/cm³, e a porosidade total é 89,3%, sendo 81,4% porosidade aberta. Deste modo, a camada externa dos agregados é a mais densa e confere resistência mecânica ao material, sendo a camada interna a principal responsável pela elevada leveza.

A quantidade de água absorvida aumenta com o aumento da percentagem de incorporação até 5%, tendo-se observado que ao fim de 24 h de imersão, os agregados com 0% de incorporação absorvem 11% de água, e para 5% de incorporação de RCP a absorção atinge os 21% (quase o dobro). A análise da velocidade de absorção de água permitiu determinar a propriedade que caracteriza a tendência de um material poroso para absorver e transmitir água por capilaridade, *S*, a qual varia entre 0,075 mm/min^{1/2} (DW0) e 0,115 mm/min^{1/2} (DW5). O parâmetro que traduz a quantidade de água absorvida no primeiro contacto entre o sólido e o líquido, *A_a* (mm), aumenta com o aumento da % de incorporação e variou entre 0,07 mm (para 0%) e 1,4 mm para 5% de incorporação.

A lavagem do resíduo é vantajosa em relação a todas as propriedades tecnológicas analisadas, uma vez que ao serem removidos os sais, as composições aproximam-se das características da argila (matéria prima usada no fabrico de agregados leves comerciais).

A avaliação do impacte ambiental permitiu concluir que os agregados leves produzidos laboratorialmente não constituem perigo ao nível dos processos de lixiviação, pelo que o baixo ANC característico dos agregados não é importante neste caso. Ao nível das emissões gasosas, à medida que a percentagem de RCP aumenta, as emissões de *HCl* também aumentam, traduzindo-se num impacte ambiental negativo.

Este estudo permitiu concluir que a incorporação de RCP na produção de agregados leves é tecnicamente possível, e apesar de não se observarem melhorias nas propriedades tecnológicas analisadas, se a quantidade de resíduo utilizado for baixa (máximo 3%), os agregados produzidos poderão apresentar características comercialmente aceitáveis. O problema das emissões gasosas pode ser resolvido através dum tratamento de gases adequado ou removendo os cloretos por processos de lavagem.

6. Conclusões gerais e perspectivas de trabalho futuro

O presente estudo teve como principal objectivo avaliar os actuais métodos de tratamentos dos resíduos provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU) e analisar a possibilidade de valorização em materiais cerâmicos, nomeadamente em agregados leves. O trabalho foi desenvolvido em colaboração com uma incineradora portuguesa instalada na zona da grande Lisboa (Valorsul), que inertiza o resíduo segundo um processo de solidificação/estabilização, actualmente considerado uma das melhores tecnologias disponíveis (MTD), e que envolve a utilização de cimento como ligante e a sua colocação em aterro. Os estudos foram realizados em diversas vertentes, designadamente a caracterização física e química do resíduo, a avaliação do processo industrial de tratamento, incluindo a possibilidade da sua optimização através de aditivos reactivos, a modelação dos mecanismos de transporte das espécies poluentes na matriz sólida, e a possibilidade de incorporação das cinzas volantes em materiais de construção, numa lógica de valorização.

Tendo como objectivo fundamental a análise do impacte ambiental, ao longo de todo o trabalho foi dada particular ênfase aos métodos de lixiviação, que sendo um dos principais processos de libertação dos poluentes do material solidificado em aterro, são também os métodos utilizados laboratorialmente para investigar o comportamento deste tipo de resíduos, no que se refere, nomeadamente, aos teores das espécies químicas poluentes e não só presentes nos resíduos e às quantidades susceptíveis de lixiviarem para o meio ambiente. Neste contexto foram utilizadas diferentes normas que estabelecem diversas metodologias experimentais e que envolvem essencialmente a determinação da constituição do resíduo e as quantidades potencialmente lixiviáveis. Estes estudos permitiram abranger diferentes perspectivas ambientais, no que respeita à avaliação dos materiais na forma monolítica e na forma granular, através de diferentes tipos de testes, que incluem processos descontínuos e processos contínuos, agitados e não agitados. Alguns resultados dos testes experimentais foram também utilizados numa perspectiva de simulação dos processos de lixiviação que ocorrem ao longo dos anos, tendo sido identificados mecanismos de transferência de massa, em particular mecanismos difusionais, permitindo a determinação de coeficientes de difusão efectivos. O estabelecimento destes parâmetros torna possível a utilização de modelos matemáticos capazes de prever o comportamento destes resíduos solidificados e depositados em aterro, sendo possível conhecer as quantidades das espécies químicas poluentes que se libertam ao longo do tempo e os perfis de concentração que se desenvolvem no interior da matriz sólida. Foi ainda essencialmente com base nos resultados dos testes de lixiação que foi avaliado o impacte ambiental da integração destes resíduos em materiais cerâmicos leves, tendo como objectivo a sua valorização.

Numa primeira fase do estudo foi realizada uma caracterização física e química aprofundada deste tipo de resíduo, que sendo recente em Portugal, não havia sido objecto de investigação a este nível. Foram analisadas 5 amostras de resíduo recolhidas ao longo de mais de 2 anos, tendo-se utilizado processos de amostragem composta para diminuir a variabilidade das propriedades entre amostras. Foram determinadas diversas propriedades físicas, das quais se destacam a humidade, perda

ao fogo, distribuição granulométrica, massa específica, área da superfície específica e porosidade. Ao nível da caracterização química quantificou-se a composição elementar e as quantidades potencialmente lixiviáveis, bem como o comportamento de lixiviação utilizando diferentes normas, as quais permitiram determinar a conformidade do resíduo e estudar o efeito do pH e da razão líquido sólido nos processos de lixiviação. A avaliação de conformidade permitiu identificar como espécies mais problemáticas do resíduo o *Pb*, *Cr* e *Cl*, bem como a elevada fracção solúvel, a qual pode atingir 50% para razões L/S elevadas. A difracção de raios-x permitiu identificar as principais fases mineralógicas, tendo-se verificado que a maior parte do resíduo é constituída pelos compostos de cálcio e de cloro.

Apesar de estatisticamente (com base em análises de variância) terem sido identificadas diferenças entre algumas propriedades que caracterizam as diversas amostras, pode admitir-se que em termos globais a variabilidade não é muito significativa.

A estabilização dos metais pesados tóxicos (*Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni* e *Cu*) pode ser levada a cabo através do recurso a diversos aditivos químicos, tendo sido testados fosfatos solúveis (H_3PO_4), silicatos solúveis ($Na_2O.SiO_2$), carbonatos (Na_2CO_3), agentes de quelação ($C_4H_{10}NNaS_2$), sulfuretos (*NaHS*) e o glioxal ($C_2O_2H_2$). Atendendo ao custo/eficiência foram seleccionados os fosfatos e silicatos, os quais apresentam ambos bom desempenho. Considerando a possível variação do pH da solução de lixiviação, são os fosfatos de metais que se revelam mais estáveis mesmo na gama ácida. Verificou-se no entanto, que apenas a estabilização química não permite obter um material com a designação de “resíduo não perigoso” uma vez que o problema dos sais solúveis persiste, sendo nomeadamente os cloretos libertados em quantidades muito elevadas.

Os métodos de solidificação/estabilização (S/S) considerados, e que consistem na mistura do resíduo com água e cimento, revelaram que são muito eficientes na imobilização dos metais pesados tóxicos, para os quais são obtidas eficiências próximas dos 100%. Contudo, a fracção solúvel (FS) é próxima do limite estabelecido de 10%, uma vez que as espécies associadas aos sais solúveis têm uma interacção muito limitada com as matrizes de cimento. A resistência mecânica mínima destes materiais é garantida com alguma facilidade, assim como se verificou que os tempos de início e fim de presa não constituem problema. Num estudo comparativos de 6 formulações alternativas, foi avaliado o tratamento industrial, o efeito da redução de 20% da quantidade de cimento, a substituição de 50% de cimento por 50% de cinzas volantes de carvão, a utilização de cimento CEM II, o tratamento industrial com fosfatos e o tratamento industrial com silicatos. A utilização de fosfatos reduz a quantidade disponível de *Pb* para lixiviação e origina menores fracções solúveis, e apesar do problema dos sais solúveis não ser totalmente resolvido, neste caso é possível cumprir o requisito de que $FS < 10\%$. Através de análises de variância (ANOVA) foi possível concluir também que o teor de *Pb* libertado é menor no caso do tratamento com fosfatos do que nos restantes tratamentos.

O estudo de impacte ambiental, tendo em vista a utilização de resíduos como materiais de construção, protegendo em simultâneo o meio ambiente em relação aos elementos/compostos libertados através dos lixiviados, permitiu concluir que o material obtido a partir de tratamentos S/S cumprem os requisitos mínimos em relação aos metais. Contudo, as elevadas quantidades de cloretos libertados, continuam a conferir a classificação de material de construção “não aplicável”. O problema dos cloretos só poderá ser ultrapassado se o seu teor for reduzido no mínimo em 4 vezes, e ainda assim serão requeridas medidas de isolamento para o material de construção. De facto, uma das maiores dificuldades no tratamento deste resíduo está relacionada com o elevado teor de sais solúveis, os quais limitam a aplicação dos produtos de tratamento.

As diversas técnicas analíticas utilizadas (absorção atómica com chama, com câmara de grafite, e com gerador de hidretos, cromatografia iónica, análise elementar, decomposição térmica e

amalgamação, difracção de raios x , fluorescência de raios x , microscopia SEM, análise térmica simultânea, picnometria de hélio, adsorção de azoto, porosimetria de mercúrio, espectrometria de difracção laser) revelaram ser adequadas para as quantificações pretendidas em cada caso. As maiores dificuldades surgiram na quantificação dos metais pesados presentes nos eluatos obtidos nos processos de lixiviação realizados aos materiais resultantes dos tratamentos S/S. A elevada quantidade de sais solúveis e a baixa concentração dos metais tóxicos tornaram inadequada a absorção atómica com chama, e muito difícil a utilização da absorção atómica com câmara de grafite.

Os resultados de lixiviação de produtos de S/S, testados na forma de provetes, são em alguns casos ajustados a um modelo difusional unidimensional (MD-1D). O melhor ajuste foi obtido para a libertação de cálcio, e em particular quando os tempos de cura do material S/S são elevados. O confronto dos resultados experimentais com as previsões do modelo MD-1D permitiu obter uma estimativa dos coeficientes de difusão efectivos, os quais poderão não ser válidos ao longo do horizonte temporal total de lixiviação. Foi confirmado que os coeficientes de difusão efectivos diminuem à medida que o tempo de cura aumenta, o que traduz a evolução das reacções de hidratação do cimento, que permitem obter matrizes mais compactas. Verificou-se que as espécies com mobilidade elevada são o Na , K e Cl , o Ca apresenta mobilidade intermédia, e todos os metais tóxicos analisados (Pb , Cd e Cr) são libertados muito lentamente. O MD-1D pode ter utilidade prática, uma vez que sendo simples e com solução analítica para alguns casos, permite interpretar facilmente os fenómenos de lixiviação que ocorrem através de matrizes sólidas. Contudo, existem situações em que as previsões obtidas não são satisfatórias, devendo o modelo ser melhorado, por exemplo, pela introdução de termos relativos a equilíbrios de precipitação-dissolução.

A valorização de RCP na produção de materiais cerâmicos é tecnicamente possível, mas para que os agregados leves produzidos apresentem características comercialmente aceitáveis, não devem ser utilizadas quantidades elevadas de resíduo (3% no máximo). A lavagem dos RCP permite, no entanto, aumentar a percentagem de incorporação até 5%. Ao nível das principais propriedades tecnológicas, a incorporação do resíduo aumenta a massa específica aparente dos agregados, diminui a sua capacidade de expansão, aumenta a resistência mecânica bem como a absorção de água. As emissões gasosas de HCl também aumentam à medida que a percentagem de RCP é incrementada, traduzindo-se num impacte ambiental negativo. Na prática, existem soluções tecnológicas para neutralizar as emissões gasosas ácidas, ou alternativamente podem ser removidos os cloretos presentes nos RCP através de lavagem. O impacte ambiental dos agregados leves produzidos laboratorialmente com incorporação de resíduo, não é relevante ao nível dos processos de lixiviação.

Perspectivas de trabalho futuro

No final deste estudo, algumas questões ficaram por ser estudadas em profundidade, tendo também surgido novas perspectivas de investigação futura. Neste contexto, indicamos a seguir sugestões para complementar a investigação realizada, as quais são referidas com base na organização do trabalho em quatro áreas: caracterização, tratamento por estabilização e solidificação/estabilização (S/S), modelação e valorização do resíduo em materiais cerâmicos.

Ao nível da caracterização, os aspectos que julgamos de interesse complementar são:

- especiação química, a qual permite conhecer em que forma(s) química(s) se encontra cada um dos elementos. De facto, o teor elementar pode revelar-se insuficiente para compreender o comportamento dos elementos ao nível ambiental. A especiação química pode envolver duas

metodologias distintas: testes de lixiviação específicos (através de estratégias sequenciais ou em paralelo) ou análises quantitativas utilizando técnicas complementares como SIMS (*secondary ion mass spectroscopy*), XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) ou XRD (*x-ray diffraction*). O Ca, por exemplo, é o elemento maioritário no resíduo estudado e através de XRD foi possível identificar que está presente principalmente na forma de hidróxido, carbonato, hidroxiclreto e sulfato, mas não foi determinado a percentagem relativa de cada uma das espécies;

- a utilização de códigos computacionais com modelos de equilíbrio de especiação geoquímica (por exemplo, o MINTEQA2 ou visual MINTEQ). Este tipo de códigos incluem extensas bases de dados e permitem conhecer as espécies que determinam o equilíbrio químico entre as espécies dissolvidas e as fases sólidas. Os resultados do programa consistem numa lista de índices de saturação para cada possível mineral formado ou não dissolvido, permitindo avaliar quais são os minerais que controlam a solubilidade de um dado elemento. Os parâmetros calculados compreendem as concentrações de todas as espécies no sistema, os estados de saturação dos sólidos e os valores de *K_d* (coeficientes de distribuição das espécies adsorvidas e dissolvidas). Este tipo de análise permite compreender e prever o comportamento de lixiviação em cenários reais muito diversos, podendo reduzir o número de experiências a efectuar;
- optimização do processo de lavagem, de forma a diminuir o problema dos sais solúveis, que foram identificados como o aspecto mais problemático em relação aos RCP;
- numa perspectiva de investigação futura, seria importante avaliar a questão das dioxinas e furanos presentes nos RCP, bem como de outros micropoluentes orgânicos (PCB, PAH).

Ao nível da estabilização e tratamento do resíduo por processos S/S pode ser importante:

- testar aditivos reactivos, designadamente fosfatos e silicatos solúveis, que tenham um custo compatível com a utilização ao nível industrial;
- prever a resistência à compressão de materiais à base de cimento com RCP, através da base de dados comercial MONOLITH, a qual foi construída com mais de 3000 referências, das quais 925 são relativas a cinzas volantes de incineração de RSU, pelo que é provável a obtenção de bons resultados;
- utilizar metodologias de análise de ciclo de vida (LCA- *Life Cycle Analysis*) de forma a concluir acerca da estratégia de tratamento que provoca um menor impacte ambiental;
- aprofundar o estudo do efeito do envelhecimento dos produtos S/S, em particular quando são usadas cinzas volantes de carvão e CEM I, para averiguar o potencial ganho do aumento da tortuosidade da matriz;
- realizar estudos que visem o tratamento do resíduo por métodos térmicos (vitrificação, fusão ou sinterização) e através de métodos de separação (tendo em vista a recuperação e valorização de poluentes, nomeadamente o *Pb*);

Ao nível da modelação, o presente trabalho pode ser continuado no futuro em diversas vertentes:

- utilizar modelos matemáticos mais complexos para estudar a libertação de poluentes tanto ao nível de materiais sólidos como granulares. De facto, julgamos que o elevado número de resultados experimentais que foram obtidos neste estudo justifica um aproveitamento mais aprofundado em termos de modelação matemática;

- efectuar estudos de lixiviação (NEN 7345) com provetes de maior dimensão, para averiguar se as espécies com elevada mobilidade associadas aos sais solúveis (*Na* e *K*), podem ser descritas por modelos difusionais.

Ao nível da valorização do resíduo em materiais cerâmicos, teria particular interesse:

- aprofundar o estudo da incorporação do resíduo lavado (sendo previamente otimizado o processo de lavagem) no sentido de melhorar os resultados obtidos através da incorporação em agregados leves, de modo a garantir nomeadamente que as emissões de *HCl* não seriam significativamente aumentadas em relação ao processo industrial actual;
- pesquisar outros resíduos que pudessem ser combinados com os RCP de incineração, de modo a obter uma composição mais adequada ao fenómeno de expansão pirolástica. Eventualmente um resíduo rico em SiO_2 poderia ser útil neste âmbito (por exemplo, a sílica de fumo);
- analisar o potencial aumento de sulfatos nos agregados devido à incorporação dos RCP e o eventual acréscimo das emissões gasosas no que diz respeito aos SO_x ;
- efectuar uma análise de ciclo de vida (LCA), de forma a avaliar se o impacte ambiental da incorporação de RCP em materiais cerâmicos é efectivamente menor que a sua deposição em aterro.

Sendo a sociedade em geral uma contínua produtora de resíduos domésticos, o âmbito do presente trabalho será sempre actual ao nível da investigação científica. No entanto, é importante que se aposte cada vez mais em tecnologias que envolvam a redução efectiva dos custos ambientais, impostos pela utilização que se prevê cada vez mais intensa de produtos de consumo. Se por um lado, o aumento do consumo traduz um sinal do melhor nível de vida das populações, pode constituir por outro lado, uma ameaça ao nosso ecossistema, devido à crescente quantidade de poluentes associados aos desperdícios do cada vez maior número de compostos oferecidos pelo desenvolvimento tecnológico, em todas as vertentes da vida humana. Neste âmbito, será de interesse avaliar metodologias de tratamento essencialmente centradas na recuperação de poluentes, em alternativa à sua deposição em aterro responsável pela redução da qualidade dos solos e águas, decorrente dos processos de lixiviação que se irão prolongar ao longo de décadas ou séculos. Sendo no presente, aquelas técnicas de difícil implementação industrial, devido aos elevados custos envolvidos, julgamos que uma consciencialização cada vez maior do perigoso legado que deixamos às gerações vindouras, irá obrigar a que se venha a dar importância crescente a técnicas de tratamento menos gravosas para o meio ambiente.

É essencialmente neste sentido que no futuro gostaríamos de dar a nossa contribuição, designadamente em estudos que envolvam a recuperação de poluentes, de modo a contribuir para a redução da deposição em aterro, indo de encontro ao desenvolvimento sustentável do planeta.

Bibliografia

- Abad, E., Andrados, M.A., Caixach, J., Rivera, J., Dioxin abatement strategies and mass balance at a municipal waste management plant, *Environ.Sci.Technol.*, **36**(1), 92-99 (2002).
- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., Improvements in dioxin abatement strategies at a municipal waste management plant in Barcelona, *Chemosphere*, **50**(9), 1175-1182 (2003).
- Abanades, S., G. Flamant, D. Gauthier, Modelling of heavy metal vaporisation from a mineral matrix, *J.Haz.Mater.*, **88**(1), 75-94 (2001).
- Abbas, Z., Moghaddam, A.P., Steenari, B-M., Release of salts from municipal solid waste combustion residues, *Waste Management*, **23** (4), 291-305 (2003).
- Abbas, Z., Steenari, B-M., A study of Cr(VI) in ashes from fluidized bed combustion of municipal solid waste: leaching, secondary reactions and the applicability of some speciation methods, *Waste Management*, **21**, 725-739 (2001).
- Abe, S., Kambayashi, F., Okada, M., Ash melting treatment by rotating type surface melting furnace, *Waste Management*, **16**(5/6), 431-443 (1996).
- Addink, R., Govers, H., Olie, K., Isomer distribution of Polichlorinated Dibenzo-p-dioxins/ Dibenzofurans Formed during *de novo* synthesis on Incinerator Fly Ash, *Env.Sci.Technol.*, **32**(13), 1888-1893 (1998).
- Addink, R., Olie, K., Mechanism of formation and destruction of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems, *Environ.Sci.Technol.*, **29**(6), 1425-1435 (1995).
- ADP - Águas de Portugal e EGF- Empresa Geral do Fomento, A limpeza do século – Portugal das lixeiras à valorização, (2002).
- Alaejos, P., Leiro, A. Utilization of municipal solid waste incinerator fly ashes to produce cellular mortars. p. 403-412. *Proc.WASCON* (2003).
- Alba, N. Vázquez, E. Gasso S., Baldasano, J. M., Stabilization/solidification of MSW incineration residues from facilities with different air pollution control systems. Durability of matrices versus carbonation, *Waste Management*, **21** (4), 313-323 (2001).
- Alba, N., Gasso, S., Lacorte, T., Baldasano, J.M., Characterization of Municipal Solid Waste Incineration Residues from Facilities With Different Air Pollution Control Systems, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **47**(11), 1170-1179 (1997).
- Alcock, R.E., Behnisch, P.A., Jones, K., Hagenmaier, H., Dioxin-Like PCBs in the Environment-Human Exposure and the Significance of Sources, *Chemosphere*, **37**(8),1457-1472 (1998).
- Aleman, L., Larrubia, M., Jimenez, M., Blasco, J., Revalorización de cenizas de combustión, *Ingeniería Química*, Marzo, 169-174 (1998).
- Allen, T., *Particle size measurement – powder sampling and particle size measurement*, Vol.1, 5th ed., Chapman & Hall, UK (1997).
- Allen, T., *Particle size measurement – surface area and pore size determination*, Vol.2, 5th ed., Kluwer Academic Publisher, The Netherlands (1999).
- Ampadu, K.O., Torii, K., Chloride ingress and steel corrosion in cement mortars incorporating low-quality fly ashes, *Cem.Con. Res.*, **32**(6), 893-901 (2002).
- Ampadu, K.O., Torii, K., Characterization of ecocement pastes and mortars produced from incinerated ashes, *Cem.Con. Res.*, **31**, 431-436 (2001).
- Ampadu, K.O., Torii, K., Kawamura, M., Beneficial effect of fly ash on chloride diffusivity of hardened cement paste, *Cem.Con. Res.*, **29**(4), 585-590 (1999).
- Antonini, J.M., Lewis, A.B., Roberts, J.R., Whaley, D.A., Pulmonary effects of welding fumes: Review of worker and experimental animal studies, *Am.J. Industrial Medicine*, **43** (4), 350-360 (2003).
- Arrêté du 18 Decembre 1992 – relatif au stockage de certain déchet industriel spéciaux ultimes at stabilisés pour les installation existantes.
- Arrêté du 30 Décembre 2002 - relatif au stockage de déchets dangereux.
- Asavapisit, S., Chotklang, D., Solidification of electroplating sludge using alkali-activated pulverized fuel ash as cementitious binder, *Cem.Con. Res.*, **34**(2), 349-353 (2004).
- Asokan, P. Saxena, M., Asolekar, S.R. Coal combustion residues- environmental implications and recycling potentials, *Resources, Conservation and Recycling*, **43**(3), 239-262 (2005).
- Astrup, T., Christensen, T., Assessment of long-term leaching of Pb, Cd and C from air-pollution-control residues. p.263-270. *Proc.WASCON* (2003).

- Aubert, J. E., Husson B., Vaquier A., Use of municipal solid waste incineration fly ash in concrete, *Cem. Con. Res.*, **34**(6), 957-963 (2004).
- Auer, P.O., Eichler, B., Ludwing, Chr., Stucki, S., Wochele, J., Recycling Heavy Metals by the Method of Fractionated Condensation, *4th Congress – Rec., Recyc., Re-int.*, Vol. IV, 328-333, Geneve (1999).
- Auer, S., Kuzel, H., Pollmann, H., Sorrentino, Investigation on MSW fly ash treatment by reactive calcium aluminates and phases formed, *Cem. Con. Res.*, **25**(6), 1347-1359 (1995).
- Barbarulo, R., Marchand, J., Snyder, K.A., Prené, S., Dimensional analysis of ionic transport problems in hydrated cement systems. Part 1. Theoretical considerations, *Cem. Con. Res.*, **30**, 1955-1960 (2000).
- Barbieri L., Bonamartin, A., Lancellotti, I., Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial waste. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **20**, 2477-2483 (2000).
- Barna, R. Rethy, Z. Imyim, A. Perrodin, Y. Moszkowicz P., Tiruta-Barna, L., Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration Part 1., *Waste Management*, **20**(8), 741-750 (2000a).
- Barna, R. Rethy, Z. Imyim, A. Perrodin, Y. Moszkowicz P., Tiruta-Barna, L., Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration Part 2., *Waste Management*, **20**(8), 751-759 (2000b).
- Barna, R., Sanchez, F., Moszkowicz, P., Méhu, J., Leaching behavior of pollutants in stabilized/solidified wastes, *J. Haz. Mater.*, **52**(2-3), 287-310 (1997).
- Barnes, D.G., Toxicity equivalents and EPA's risk assessment of 2,3,7,8-TCDD, *The Science of the Total Environment*, **104**, 73-86 (1991).
- Basheer, L., Kropp, J., Cleland, D. J., Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review, *Construction and Building Materials*, **15**, 93-103 (2001).
- Basset, J., Denney, R., Jeffery, G., Mendham, J., *Vogel-Análise Inorgânica Quantitativa*, 4^a ed., Editora Guanabara, Rio de Janeiro (1981).
- Basta N. T., McGowen, S. L., Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil, *Environmental Pollution*, **127**(1), 73-82 (2004).
- Batchelor, B., Leach Models for Contaminants Immobilized by pH-Dependent Mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(11), 1721-1726, (1998).
- Beaty, R.D., Concepts, *Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin Elmer Manual (1988).
- Belevi, H., Langmeier, M., Factors determining the element behaviour in municipal solid waste incinerators. 2. Laboratory experiments, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(12), 2507-2512 (2000).
- Benito, Y., Ruiz, M., Cosmen, P., Merino, J.L., Study of leaches obtained from the disposal of fly ash from PFBC and AFBC processes, *Chem. Eng. J.*, **84**, 167-171 (2001).
- Bethanis, S., Cheeseman, C.R., Sollars, C.J., Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash, *Ceramics International*, **28**, 881-886 (2002).
- Bobrowski, A., Gawlicki, M., Malolpszy, J., Analytical evaluation of Immobilization of Heavy Metals in Cement Matrices, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(3), 745-749, (1997).
- Bodéan, F., Deniard, P., Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: Assessment of various Ca-based sorbent processes, *Chemosphere*, **51**(5), 335-347 (2003).
- Bordado, J.C., Ferreira, H.M., Gomes, J.F., Dioxinas e Dibenzofuranos no Meio Ambiente, *Industria e Ambiente*, **22**(1), 4-9 (2001).
- Bordado, J.C., Gomes, J.F., Technologies for Reduction of Mercaptans and Dioxins, *5th Int. Conf. Clean Environment*, Lisboa (1999).
- Born, J.G., Quantities and Qualities of Municipal Waste Incinerator Residues in the Netherlands, p.633-644. *Proc. WASCON'94* (1994).
- Bosshard, P.P., Bachofen, R., Brandl, H., Metal Leaching of Fly Ash from Municipal Waste Incineration By *Aspergillus Niger*, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(10), 3066-3070, (1996).
- Bournonville, B., Nzihou, A., Sharrock, P., Depelsenaire, G., Stabilisation of heavy metal containing dusts by reaction with phosphoric acid: study of the reactivity of fly ash, *J. Haz. Mater.*, **116**(1-2), 65-74 (2004).
- Box, G. E. P., Hunter, W. G. Hunter, J. S., *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, John Wiley and Sons, New York, USA. (1978).
- Brouwer, J. P., Frénay, J. W. Jansen, E. W. van der Bruggen, P. W., Leaching From an 18 year old cementstabilised fly-ash roadbase. p.187-196. *Proc. WASCON* (2003).

- Brown, P., Bothe, J., The system CaO-Al₂O₃-CaCl₂-H₂O at 23±2 °C and the mechanisms of chloride binding in concrete, *Cem.Con. Res.*, **34**(9), 1549-1553 (2004).
- Büchner, W., Schliebs, R., Winter, G., Buchel, K.H., *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, New York, USA (1989).
- Buekens A. and Huang H., Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration, *J.Haz.Mater.*, **62**(1), 1-33 (1998).
- Building Materials Decree (1999), Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment: <http://international.vrom.nl/pagina.html?id=7520#bmd> (19.Jan.2006).
- Cabon, J.Y., Determination of Cd and Pb in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with the use of hydrofluoric acid as a chemical modifier, *Spectrochimica Acta Part B*, **57**, 513-524 (2002).
- Cai, Z., Bager, D.H., Christensen, T. H., Leaching from solid waste incineration ashes used in cement-treated base layers for pavements, *Waste Management*, **24**(6), 603-612 (2004).
- Cai, Z., Chen, D., Lundtorp, K., Christensen, T.H., Evidence of Al-Cr interactions affecting Cr-leaching from waste incineration ashes, *Waste Management*, **23** (1), 89-95 (2003).
- Cains, P.W., Eduljee, G.H., Prediction of PCDD and PCDF Emissions from Municipal Solid Waste (MSW) Incinerators, *Chemosphere*, **34**(1), 51-69 (1997).
- Cains, P., McCausland, L., Fernandez, A., Dyke, P., Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans Formation in Incineration: Effects of Fly Ash and Carbon Source, *Env.Sci.Technol.*, **31**, 776-785 (1997).
- Carter, R. K., Gardner, K. H. Hjelm, O. López, S. Kosson, D. S., Mineralogical and leaching characteristics of weathered industrial ash, p.691-700. *Proc.WASCON* (2003).
- Cartledge, F., Butler, L., Chalasani, D., Eaton, H., Frey, F., Herrera, E., Tittlebaum, M., Yang, S., Immobilization Mechanism in Solidification/stabilization of Cd and Pb salts Using Portland Cement Fixing Agents, *Environ.Sci.Technol.*, **24**(6), 867-873 (1990).
- Castellote, M., Alonso, C., Andrade, C., Chadbourn, G., Page, C., Oxygen and Chloride diffusion in cement pastes as a validation of chloride diffusion coefficients obtained, *Cem.Con.Res.*, **31**(4), 621-625 (2001).
- Caussy, D., Gochfeld, M., Gurzau, E., Neagu, C., Ruedel, H., Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk, *Ecotox. Environ.Safety*, **56**, 45-51 (2003).
- Chan, S.Y.N., Ji, X., Water sorptivity and chloride diffusivity of oil shale ash concrete, *Construction and Building Materials*, **12** (4), 177-183 (1998).
- Chandra, S., Berntsson, L., *Lightweight Aggregate Concrete - Science, Technology, and Applications*, William Andrew Publishing/Noyes, ISBN: 0-8155-1486-7; 429 pages (2002).
- Chang, M., Chung, Y., Dioxin Contents in Fly Ashes of MSW Incineration in Taiwan, *Chemosphere*, **36**(9), 1959-1968 (1998).
- Chang, M.B., Huang, C.K., Wu, H., Lin, J., Chang, S., Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration, *J.Haz.Mater.*, **79**(3), 229-239 (2000).
- Chang, M.B., Lee, C.H., Dioxin Levels in the Emissions from Municipal Waste Incinerators in Taiwan, *Chemosphere*, **36**(11), 2483-2490 (1998).
- Chang, M.B., Lin, J.-J., Chang, S.-H., Characterization of dioxin emissions from two municipal solid waste incinerators in Taiwan, *Atmospheric Environment*, **36**(2), 279-286 (2002).
- Cheeseman, C. R. Makinde A. and Bethanis S., Properties of lightweight aggregate produced by rapid sintering of incinerator bottom ash, *Resources, Conservation and Recycling*, **43**(2), 147-162 (2005).
- Chen, D., Astrup, T. Christensen, T. H., Redox properties of Cr under alkaline conditions and their effect on Cr leaching control from waste incineration ashes. p.57-64 *Proc.WASCON* (2003).
- Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L., Peurrung, L.M., Effects of pH on Heavy metal Sorption on Mineral Apatite, *Env.Sci.Technol.*, **31**, 624-631 (1997).
- Cheng, T. W., Chen, Y. S., Characterisation of glass ceramics made from incinerator fly ash, *Ceramics International*, **30**(3), 343-349 (2004).
- Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, M.A., Espiell, F., Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator, *J. Haz. Mater.*, **A:64**, 211-222 (1999).
- Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, M.A., Espiell, F., Short-term weathering of MSWI bottom ash, *J. Haz. Mater.*, **B79**, 287-299 (2000).
- Chimenos, J., Fernández, A., Cervantes, A. Miralles, L. Fernández M., Espiell, F. Optimizing the APC residue washing process to minimize the release of chloride and heavy metals, *Waste Management*, **25** (7), 686-693 (2005).

- Christensen, J.M., Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results, *The Science of the Total Environment*, **166**, 89-135 (1995).
- Christensen, T. H., Cai, Z. Bager, D. H. Mosbaek. H., Leaching from cement-treated base layers containing solid waste incineration bottom and fly ashes. p.71-80 *Proc.WASCON* (2003).
- Collina, E., Lasagni, M., Tettamanti, M., Pitea, D., Kinetics of MSWI fly ash thermal degradation. 2. Mechanism of native carbon gasification, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (1), 137-142 (2000).
- Collivignarelli, C., Sorlini, S., Optimization of industrial wastes reuse as construction materials, *Waste Management Research*, **19**, 539-544 (2001).
- Comans, R.N.J., Meima, J.A., Modelling Ca-Solubility in MSWI Bottom Ash Leachates, p.103-110. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Commoner, B., Seveso: The tragedy Lingers On, *Clinical Toxicology*, **11**(4), 479-482 (1977).
- Conner, J.R., Hoeffner, S.L., A critical review of stabilization/solidification technology, *Crit. Rev. in Env.Sci.Technol*, **28**(4), 397-462 (1998b).
- Conner, J.R., Hoeffner, S.L., The history of stabilization/solidification technology, *Crit. Rev. in Env.Sci. Technol*, **28**(4), 325-396 (1998a).
- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford at the Clarendon Press (1956).
- Crannell, B.S. Eighmy, T. T. Krzanowski, J.E. Eusden Jr., J.D. Shaw, E.L. Francis, C., A. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate, *Waste Management*, **20**(2-3), 135-148 (2000).
- Cui, L., Cahyadi, J.H., Permeability and pore structure of OPC paste, *Cem.Con. Res.*,**31**(2), 277-282 (2001).
- Cussler, E.L., *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*, 2nd Ed, Cambridge University Press, USA (1997).
- De Rosa, C., Brown, D, Dhara, R, Garrett, W, Hansen, H, Holler J, Jones, D, Izaguirre, D., O'Connor, R., Pohl, H., Xintaras, C., Dioxin and Dioxin-Like Compounds in Soil, Part I: ATSDR Interim Policy Guideline, *J. Clean Tecchnol. Environ. Toxicol. & Occup. Med.*, **6**(2), 117-126 (1997).
- de'Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, G., Gennaro, M., Dondi M., Langella, A., Zeolitic tuffs as raw materials for lightweight aggregates, *Applied Clay Science*, **25**(1-2), 71-81 (2004).
- de'Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, G., Gennaro, M., Dondi M., Langella, A., Neapolitan Yellow Tuff as raw material for lightweight aggregates in lightweight structural concrete production, *Applied Clay Science*,**28**(1-4), 159-165 (2005).
- Deja, J., Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders, *Cem. Con. Res.*, **32**(12), 1971-1979 (2002).
- Department of the Environment Toxic Substances Division, U.K., Comments on the United States Environmental Protection Agency's External Review Draft Reassessment of Dioxins (1995).
- Derie, R., A New Way to Stabilize Fly Ash from Municipal Incinerators, *Waste Manag.*, **16**(8), 711-716 (1996).
- Diet, J.N., Moszkowicz, P., Sorrentino, D., Behaviour of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects, *Waste Management*, **18**(1), 17-24 (1998).
- Diez, J.M., Madrid, J., Macias, A., Characterization of cement-stabilized Cd wastes, *Cem.Con. Res.*, **27** (4), 479-485 (1997).
- Donnelly, J.R., Munslow, W., Vonnahme,T.L., Nunn,N.J., Preparation of bromochlorodibenzo-P-dioxins and dibenzofurans and analysis by EPA Method 8280, *Chemosphere*, **18**(1-6), 209-216 (1989).
- Dow, C., Glasser, F.P., Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials, *Cem. Con. Res.*, **33**(1), 147-154 (2003).
- Ducman, V., Mladenovič, A. and Šuput, J. S., Lightweight aggregate based on waste glass and its alkali-silica reactivity, *Cem.Con. Res.*, **32**(2), 223-226, (2002).
- Dudas, M., Long-term leachability of selected elements from fly ash, *Env.Sci.Technol.*, **15**(7), 840-843 (1981).
- Dugonest, S., Combrisson, J., Casabianca, H, Loustalot, M., Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash: Characterization and Kinetic Studies of Organic Matter, *Env.Sci.Technol.*, **33**(7),1110-1115 (1999).
- Dutré, V., Vandecasteele, C., Solidification/Stabilisation of arsenic-containing waste: leach tests and behaviour of arsenic in the leachate, *Waste Management*, **15**(1), 55-62 (1995).
- Dyke, P.H., Foan, C., Wenborn, M., Coleman, P.J., A review of dioxin release to land and water in the UK, *Sci. Total Environ.*, **207**(2-3), 119-131 (1997).

- Ecke, H., Sakanakura, H., Matsuto, T., Tanaka, N., Lagerkvist, A., State-of-the-art treatment processes for municipal solid waste incineration residues in Japan, *Waste Manag.Res.*, **18**(1), 41-51 (2000).
- Ecke, H., Sequestration of metals in carbonated municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash, *Waste Management*, **23**(7), 631-640 (2003).
- EEA, Dangerous substances in waste, Schmid, J., Elser, A., Strobel, R., Crowe, M., *Technical Report No 38*, European Environment Agency (EEA), 50pag, February (2000).
- EEA, Environmental signals 2002 – Benchmarking the millennium, *Environmental assesment report 09*, European Environment Agency, Copenhagen (2002).
- EEA, Waste Annual topic update 1998, Christiansen, K.M., *Topic report N° 6* (1999).
- Eighmy, T., Crannell, B., Krzanowski, J., Butler, L., Cartledge, F., Emery, E., Eusden, J., Shaw, E., Francis, C., Characterization and phosphate stabilization of dusts from the vitrification of MSW combustion residues, *Waste Management*, **18**(6-8), 513-524 (1998).
- Eighmy, T.T., Crannell, B.S., Butler, L., Cartledge, F., Emery, E., Oblas, D., Krzanowski, J.E., Eusden, J.D., Shaw, E.L., Francis, C.A., Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate, *Environ.Sci.Technol.*, **33**(11), 3330-3338 (1997).
- Eighmy, T.T., Kosson, D.S., U.S.A. national overview on waste management, *Waste Management*, **16**(5/6), 361-366 (1996).
- Eighmy, T.T., Eusden, J., Krzanowski, J., Domingo, D., Stampfli, D., Martin, J., Erickson, P., Comprehensive Approach toward Understanding Element Speciation and Leaching Behavior in Municipal Solid Waste incineration Electrostatic Precipitator Ash, *Environ.Sci.Technol.*, **29**(3), 629-646 (1995).
- Eighmy, T., Eusden, J., Marsella, K., Hogan, J., Domingo, D., Krzanowski, J., Stampfli, D., Particle Petrogenesis and Speciation of Elements in MSW Incinerator BA, p.111-136. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Environment Australia, *Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes*, report by Environmental and Safety for Environment Australia, Canberra (1999).
- Environment Canada, Compendium of Waste Leaching Tests, Report EPS 3/HA/7, Ottawa (1990).
- Erol, M., Genç, A., Oveçoglu, M.L., Yucelen, E., Kuçukbayrak, S., Taptik, Y., Characterization of glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes, *J. Eur. Ceram. Society*, **20**, 2209-2214 (2000).
- EU project BRST-CT98-5234, Leaching Behaviour of Artificial Aggregates, van der Sloot, H.A., Hoeda, D., Rietra, R.P.J., *Netherlands ECN Report*, ECN-C-01-014, December (2001).
- Eurachem/Citac Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd edition, April 2000.
- European Comission, DG Environment, A Study on the Economic Valuation of Environmental Externalities from Landfill Disposal and Incineration of Waste, UE October (2000).
- Evens, L.J., Chemistry of metals retention by soils, *Environ.Sci.Technol.*, **23**(9), 1046-1056 (1989).
- Everaert, K., Baeyens, J., The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes, *Chemosphere*, **46**(3), 439-448 (2002).
- Fabrellas, B., Sanz, P., Abad, E., Rivera, J., The Spanish dioxin inventory Part I: incineration as municipal waste management system, *Chemosphere*, **43**(4-7), 683-688 (2001).
- Fallman, A.M., Hartlén, Leaching of Slag and Ashes – Controlling Factors in Field Experiments versus Laboratory Tests, p 39-54. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Fallman, A.M., Performance and Design of the Availability Test for Measurement of Potentially Leachable Amounts from Waste Materials, *Environ.Sci.Technol.*, **31**(3), 735-744 (1997).
- Farmer, M.E., Linton, R.W., Correlative surface analysis studies of environmental particles, *Environ.Sci.Technol.*, **18**(5), 319-326 (1984).
- Faust, T., Beck, M., Pore structure of Different LWAs, aspdin.wifa.uni-leipzig.de/institut/lacer/lacer04/104_14.pdf (1999).
- Fermo, F., Cariati, F., Santacesaria, S., Bruni, S., Lasagni, M., Tettamanti, M., Collina, E., Pitea, D., MSWI fly ash native carbon thermal degradation: A TG-FTIR study, *Environ.Sci.Technol.*, **34** (20), 4370-4375 (2000).
- Fernandez, M.M., Andres, H.S., Sanz, F.D., Dioxins y dibenzofuranos en el medio ambiente, *Ingenieria Quimica*, Abril, 83-87 (1996).
- Fernandez, M.A., Martinez, L., Segarra, M., Garcia, J.C., Espiell, F., Behavior of Heavy Metals in the Combustion Gases of Urban Waste Incinerators, *Environ.Sci.Technol.*, **26**(5), 1040-1047 (1992).
- Ferrari, S., Belevi, H., Baccini, P., Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues, *Waste Management*, **22**, 303-314 (2002).

- Ferraris, M., Salvo, M., Smeacetto, F., Augier, L., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Glass matrix composites from solid waste materials, *J. European Ceramic Society*, **21**, 453-460 (2001).
- Ferreira, C., Ribeiro, A., Ottosen, L., Possible applications for municipal solid waste fly ash, *J.Haz.Mater.*, **96**(2-3), 201-216 (2003).
- Fiedler, H., Thermal formation of PCDD/PCDF: A survey, *Environ.Eng.Sci*, **15**(1), 49-58 (1998).
- Figueiredo, M.M.L., *Caracterização de Materiais Granulares – Espectroscopia por Correlação de Fotões*, cadernos de Eng. Química, Coimbra (1996).
- Fischer, J., Lorenz, W., Bahadir, M., Leaching Behaviour of Chlorinated aromatic compounds from Fly Ash of Waste Incinerators, *Chemosphere*, **25**(4), 543-552 (1992).
- Fisher, R. A., *The design of experiments*, Edinburgh: Oliver and Boyd (1935).
- Formosinho, S.J., Pio, C.A., Barros, J.H., Cavalheiro, J.R., Parecer Relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos, Relatório da Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-Incinerção, Aveiro (2000).
- Forster, S., Jungnickel, A., Determination of Total Organic Carbon, *LabPlus Inter.*, **17**(1), 26-27 (2003).
- Fraser, J.L., Lum, K.R., Availability of elements of environmental importance in incinerator sludge ash, *Environ.Sci.Technol.*, **17**(1), 52-54 (1983).
- Fries, G., Paustenbach, D., Evaluation of Potential Transmission of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin – Contaminated Incinerator Emissions to Humans via Foods, *J. Toxic.Env.Health*, **29**, 1-43 (1990).
- Frugier, P., Godon, N., Vernaz, E., Larché, F., Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly-ash, *Waste Management*, **22** (2), 137-142 (2002).
- Gabarra, P., Cogollo, A., Recasens, F., Fernández-Escobar, I., Abad, E., Bayona, J.M., Supercritical Fluid Process for Removal of PCDD and PCDF from Fly Ash, *Env.Prog.*, **18**(1), 40-49 (1999).
- Gaidis, J.M., Chemistry of corrosion inhibitors, *Cem. Con. Comp.*, **26**, 181-189 (2004).
- Garavaglia, R., Caramuscio, P., Coal Fly-Ash Leaching Behaviour and Solubility Controlling Solids, p.87-102. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Garea, A., Marqués, J., Irabien, A., Kavouras, A., Krammer, G., Sorbent behavior in urban waste incineration: acid gas removal and thermogravimetric characterization, *Thermochim. Acta*, **397**(1-2), 227-236 (2003).
- Garea, A., Viguri, J.R., Irabien, A., Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: fly ash/calcium (3/1) sorbent behaviour, *Chem. Eng. Sci.*, **52** (5), 715-732 (1997).
- Garrabrants, A. C., Sanchez, F., Kosson, D. S., A Comparison of approaches for assessing long-term leaching of inorganic constituents from cement based materials. p.271-280. *Proc.WASCON* (2003).
- Garrabrants, A., Sanchez, F., Kosson, D., Changes in constituents equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation, *Waste Manag.*, **24**, 19-36 (2004).
- Gerdes, A., Wittmann, F.H., Use of Ashes from MSW Incineration in Cementitious Building Materials, p.905-908. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Geysen, D., Imbrechts, K., Vandecasteele, C., Jaspers, M., Wauters, G., Immobilization of lead and zinc in scrubber residues from MSW combustion using soluble phosphates, *Waste Manag.*, **24**(5), 471-481 (2004a).
- Geysen, D., Vandecasteele, C., Jaspers, M., Wauters, G., Comparison of immobilisation of air pollution control residues with cement and with silica, *J. Haz. Mater.*, **107**(3), 131-143 (2004b).
- Giordano, P., Behel, A., Lawrence, J., Solleau, J., Bradford, B., Mobility in Soil and Plant Availability of Metals Derived from Incinerated Municipal Refuse, *Environ.Sci.Technol.*, **17** (4), 193-198 (1983).
- Giugliano, M., Cernuschi, S., Grosso, M., Miglio, R., Aloigi, E., PCDD/F mass balance in the flue gas cleaning units of a MSW incineration plant, *Chemosphere*, **46**(9-10), 1321-1328 (2002).
- Glasser, F., Fundamental aspects of cement solidification and stabilization, *J.Haz.Mater.*, **52**,151-170 (1997).
- Glasser, F.P., Immobilisation Potential of Cementitious Materials, p.77-86. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Gordillo, J.I.S., Pereira, C.F., Parapar, J.F.V., Evaluación de la Ecotoxicidad Aguda de Metales Pesados con *Daphnia magna Straus*, *Ecotox. Environ. Restor.*, **1**, 3-12 (1998).
- Gougar, M.L.D., Scheetz, B.E., Roy, D.M., Ettringite and C-S-H Portland Cement Phases for Waste Ion Immobilization: A review, *Waste Management*, **16**(4), 295-303 (1996).
- Greenberg, R.R., Zoller, W.H., Gordon, G.E., Composition and size distributions of particles released in refuse incineration, *Environ.Sci.Technol.*, **12** (5), 566-573(1978).
- Gullet, B.K., Sarofim, A.F., Smith, K.A., Procaccini, C., The role of chlorine in dioxin formation, *Process Safety and Environmental Protection*, **78**(B1), 47-52 (2000).

- Gurer-Orhan, H., Sabır, H. U., Özgüne, H., Correlation between clinical indicators of lead poisoning and oxidative stress parameters in controls and lead-exposed workers, *Toxicology*, **195**, 147-154 (2004).
- Guo, T., Hawke, A., Rusch, K., Determination of Calcium Diffusion Coefficients as an Estimator of the Long-Term Dissolution Potential of Phosphogypsum:Cement:Lime Composites, *Environ.Sci.Technol.*, **33** (18), 3185-3192 (1999).
- Hall, C., Hoff W D, Skeldoni, M., The sorptivity of brick: dependence on the initial water content, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **16**, 1575-1880 (1983).
- Hall, C., Water sorptivity of mortars and concretes: a review, *Mag.Concr.Res.*, **41**(147), 51-61 (1989).
- Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, V. S. Ramachandran e J. J. Beaudoin, William Andrew Publishing (2001).
- Handbook of thermal analysis and calorimetry*, (ed) P. K. Gallagher, Elsevier, Amsterdam (1998).
- Harris, A. W., Manning, M. C., Tearle, W. M., Tweed, C. J., Testing of models of the dissolution of cements—leaching of synthetic CSH gels, *Cem.Con. Res.*, **32** (5), 731-746 (2002).
- Hartlen, J., Waste management in Sweden, *Waste Management*, **16**(5/6), 385-388 (1996).
- Haugsten, K.E., Gustavson, B., Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration, *Waste Management*, **20**(2-3), 167-176 (2000).
- Hernández-Crespo, M., Rincón, J., New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceramics International*, **27**, 713-720(2001).
- Hills, C. D., Sollars, C. J., Perry R., Ordinary portland cement based solidification of toxic wastes: The role of OPC reviewed, *Cem.Con. Res.*, **23**(1), 196-212 (1993).
- Hjelmar, O., Waste management in Denmark, *Waste Management*, **16**(5/6), 389-394 (1996a).
- Hjelmar, O., Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues, *J.Haz.Mater.*, **47**(1-3), 345-368 (1996b).
- Hjelmar, O., Hansen,E.A., Andersen, K.J., Andersen, J.B., An Approach to the Assessment of the Environmental Impacts of Marine Applications of Municipal Solid Waste Combustion Residues, p.137-160. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Hohberg, I., Rankers, R., Leaching Properties of Cement-bound Materials, p.387-396.*Proc.WASCON'94* (1994).
- Honders, A., Gadella, J., Lamé, F., Derksen, G., Development and Validation of a Sampling Strategy for Assessing the Environmental Quality of (REUSABLE) Soil. p. 351-360. *Proc.WASCON* (2003).
- Hong, K., Tokunaga, S., Kajiuichi, T., Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents, *J.Haz.Mater.*, **75**(1), 57-73 (2000).
- Horn, N., Tümer, Z., Molecular genetics of intracellular copper transport, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, **12**(4), 297-313 (1999).
- Huang, W.J., Chu, S.C., A study on the cementlike properties of municipal waste incineration ashes, *Cem.Con. Res.*, **33**(11), 1795-1799 (2003).
- Hundales, J., The use of MSW Fly Ash in Asphalt for Road Construction, p.227-232.*Proc.WASCON'94* (1994).
- IAWG - An International Perspective on Characterisation and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration, Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlén, O., Kosson, D., Sawell, S.E., van der Sloot, H., Vehlow, J., Summary report, Netherlands (1994).
- IAWG (International Ash Working Group: Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlén, O., Kosson, D., Sawell, S.E., van der Sloot, H., Vehlow, J.), *Municipal Solid Waste Incinerator Residues, Studies in Environmental Science*, Vol. 67, Elsevier Science, Amsterdam (1997).
- Ibáñez, R, Andrés, A., Viguri, J.R., Ortiz, I., Irabien, J.A., Characterisation and Management of Incinerator Wastes, *J. Haz. Mater.*, **A79**, 215-227 (2000).
- Irani, R.R., Callis, C.F., *Particle size: measurement, interpretation and application*, John Wiley & Sons, New York (1963).
- Iretskaya,S., Nzihou, A., Zahraoui, C., Sharrock, P., Metal Leaching from MSW Fly Ash Before and After Chemical and Thermal Treatments, *Env. Prog.*, **18**(2), 144-148 (1999).
- Ito, T., Vitrification of fly ash by swirling-flow furnace, *Waste Management*, **16**(5/6), 453-460 (1996).
- Ivey, D.G., Heimann, R.B. Neuwirth, M. Shumborski, S. Conrad, D. Mikula R.J., Lam, W.W., Electron microscopy of heavy metal waste in cement matrices. *J. Mater. Sci.*, **25** (12) 5055–5062 (1990).
- Izumikawa, C., Metal recovery from fly ash generated from vitrification process for msw ash, *Waste Management*, **16**(5/6), 501-507 (1996).

- Jakob, A., Stucki, S., Complete Heavy Metal Removal from Fly Ash by Heat Treatment: Control Mechanisms and Parameters, *Proc. R'97-Recovery, Recycling, Re-integration*, Vol.III, 51-55 (1997).
- Jakob, A., Stucki, S., Kuhn, P., Evaporation of Heavy Metals during the Heat Treatment of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(9), 2429-2436 (1995).
- Jakob, A., Stucki, S., Struis, RPW, Complete Heavy Metal Removal from Fly Ash by Heat Treatment - Influence of Chlorides an Evaporation Rates, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(11), 3275-3283 (1996).
- Janusa, M., Heard, G., Bourgeois, J., Kliebert, N., Landry, A., Effects of Curing Temperature on the Leachability of Lead Undergoing Solidification/Stabilization with Cement, *Microch..J.*, **60**, 193-197 (1998).
- Jianguo, J., Jun, W., Xin, X., Wei, W., Zhou, D., Yan, Z., Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration flyash using heavy metal chelating agents, *J.Haz.Mater.*, **113**(1-3), 141-146 (2004).
- Jimbo, H., Plasma melting and useful application of molten slag, *Waste Management*, **16**(5/6), 417-422 (1996).
- Jing, C., Meng, X., Korfiatis, G.P., Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests, *J. Haz. Mater.*, **B114**, 102-110 (2004).
- Johannesson, B. F., Utgenannt, P., Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar, *Cem.Con. Res.*, **31**, 925-931 (2001).
- Johannesson, B. F., Nonlinear Transient Phenomena in Porous Media with Special Regard to Concrete and Durability, *Advanced Cement Based Material*, **6**, 71-75 (1997).
- Johnson, C.A., Brandenberger, S., Baccini, P., Acid Neutralizing Capacity of Municipal Waste Incinerator Bottom Ash, *Environ.Sci.Technology*, **29**(1), 142-147 (1995).
- Johnson, C., Kaeppli, M., Brandenberger, S., Ulrich, A., Baumann, W., Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash, Part II: The geochemistry of leachate from Landfill Lostorf, Switzerland, *J. Contam.Hydrology*, **40**, 239-259 (1999a).
- Johnson, C.A., Kersten, M., Ziegler, F., Moor, H.C., Solubility of Zn(II) in association with calcium silicates hydrates in alkaline solutions, *Envir.Sci.Technol.*, **33**(13), 2296-2298 (1999b).
- Johnson, C., Kersten, M., Ziegler, F., Moor, H., Leaching behaviour and solubility – controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash, *Waste Manag.*, **16** (1-3), 129-134 (1996).
- Johnson, C.A., Richner, G.A., Vitvar, T., Schittli, N., Eberhard, M., Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash, Part I: The hydrology of Landfill Lostorf, Switzerland, *J. Contam. Hydrology*, **33**, 361-376 (1998).
- Johnson, F.M., The genetic effects of environmental lead, *Mutation Research*, **410**, 123-140 (1998).
- Jong, Ed, Field, J., Sulfur Tuft and Turkey Tail: Biosynthesis and Biodegradation of Organohalogens by Basidiomycetes, *Annu.Rev.Microbiol.*, **51**, 375-414 (1997).
- Jost, W., *Diffusion in solids, liquids, gases*. Academic Press, New York (1970).
- Juenger, M.C.G., Jennings, H.M., The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste, *Cem.Con. Res.*, **31**, 883-892 (2001).
- Jung, C.H., Matsuto, T., Tanaka, N., Behavior of metals in ash melting and gasification-melting of municipal solid waste (MSW), *Waste Management*, **25**(3), 301-310 (2005).
- Jung, C.H., Matsuto, T., Tanaka, N., Okada, T., Metal distribution in incinerator residues of municipal solid waste (MSW) in Japan, *Waste Management*, **24**(4), 381-391 (2004).
- Jurkovicová, M., Hollman, G.G., Nass, M.M., Quality Assessment of Granular Combustion Residues by a Standard Column Test: Prediction versus Reality, p.161-178. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Justnes, H., Nygaard, E.C., Technical calcium nitrate as set accelerator for cement at low temperatures, *Cem.Con. Res.*, **25**(8), 1766-1774 (1995).
- Kaibouchi, S., Germain, P., Comparative Study of physico-chemical and environmental characteristics of (MSWI) Bottom Ash Resulting from Classical and Selective Collection for a Valorization in Road Construction. p.645-653. *Proc.WASCON* (2003).
- Kamon, M., Katsumi, T., Sano, Y., MSW fly ash stabilized with coal ash for geotechnical application, *J. Haz. Mater.*, **76**, 265-283 (2000).
- Kaneko, H., Evaluation of municipal waste incinerator fly ash toxicity and the role of cadmium by two aquatic toxicity tests, *Waste Management*, **16**(5/6), 555-559 (1996).
- Karasek, F.W., Dickson, L.C., Model Studies of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin Formation During Municipal Refuse Incineration, *Science*, **237**, 754-756 (1987).
- Katou, K., Asou, T., Kurauchi, Y., Sameshima, R., Melting municipal solid waste incineration residue by plasma melting furnace with a graphite electrode, *Thin Solid Films*, **386**(2), 183-188 (2001).

- Karamanov, A., Pelino, M., Hreglich, A., Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes—part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallisation, *J.Eur.Cer.Soc.*, **23**(6), 827-832 (2003).
- Katsuura, H., Inoue, T., Hiraoka, M., Sakai, S., Full-scale plant study on fly ash treatment by the acid extraction process, *Waste Management*, **16**(5/6), 491-499 (1996).
- Kawakami, I., Esaki, M., Tetsuyama, I., Sumitomo, M., Immobilization of fly ash from msw incinerators and ash-melting furnaces, *Waste Management*, **16**(5/6), 483-489 (1996).
- Keijzer, J., Orbons, A.J., Measurement of Redox Potential During Standardized Column Tests, p.477-482. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Kersten, M., Schulz-Dobrick, B., Lichtensteiger, T., Johnson, C.A., Speciation of Cr in leachates of a MSWI bottom ash landfill, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(10), 1398-1403 (1998).
- Kida, A., Noma, Y., Imada, T., Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes, *Waste Management*, **16**(5/6), 527-536 (1996).
- Kikuchi, R., Recycling of municipal solid waste for cement production: pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker, *Res., Cons Recycling*, **31**(2), 137-147 (2001).
- Kim, H. S., Kim, J. M., Glass-ceramic produced from a municipal waste incinerator fly ash with high Cl content, *J. Europ. Cer. Soc.*, **24**(8), 2373-2382 (2004).
- Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winner, A.M., Creelman, L., Mabuni, C., A Critical Assessment of Chromium in the Environment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Techn.*, **29**(1), 1-46 (1999).
- Kinto, K., Ash melting system and reuse of products by arc processing, *Waste Management*, **16**(5/6), 423-430 (1996).
- Kirby, C., Rimstidt, J., Interaction of Municipal Solid Waste Ash with Water, *Environ.Sci.Technol.*, **28**(3), 443-451(1994).
- Kirby, C., Rimstidt, J., Mineralogy and Surface Properties of Municipal Solid Waste Ash, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(4), 652-660 (1993).
- Kirk Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, 5th ed., John Wiley & Sons, USA (1997).
- Kirk, D.W., Chan, C.C.Y., Marsh, H., Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash, *J. Haz. Mater.*, **90** (1), 39-49 (2002).
- Kolay, P.K., Singh, D.N., Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon, *Cem.Con. Res.*, **31**, 539-542 (2001).
- Konta, J., Clay and man: clay raw materials in the service of man, *Applied Clay Science*, **10**, 275-335 (1995).
- Korolewicz, T., Turek, M., Ciba, J., Cebula, J., Speciation and Removal of Zinc from Composted Municipal Solid Wastes, *Environ.Sci.Technol.*, **35**(4), 810-814, (2001).
- Kosson, D.S., van der Sloot H.A., Eighmy T., An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues, *J.Haz. Mat.*, **47**(1-3), 43-75 (1996).
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Sanchez, F., Garrabrants, A.C., An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials, *Envir. Eng. Sci.*, **19** (3), 159-204 (2002).
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Integration of testing protocols for evaluation of contaminant release from monolithic and granular wastes, *Netherlands ECN Report*, ECN-RX--98-004 (1998).
- Kot, A., Namiesnik, J., The role of speciation in analytical chemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **19**(2-3), 69-79 (2000).
- Krebs, W., Bachofen, R., Brandl, H., Growth stimulation of sulfur oxidizing bacteria for optimization of metal leaching efficiency of fly ash from municipal solid waste incineration, *Hydrometallurgy*, **59**(2-3), 283-290 (2001).
- Krebs, W., Brombacher, C., Bosshard, P.P., Bachofen, R., Brandl, H., Microbial recovery of metals from solids, *FEMS Microbiology Reviews*, **20**(3-4), 605-617 (1997).
- Kuo, Y-M, Lin, T-C., Tsai, P.-J., Metal behavior during vitrification of incinerator ash in a coke bed furnace, *J.Haz. Mater.*, **109**(1-3), 79-84 (2004).
- Laethem, B., van Herck, P., Geuzens, P., Vandecasteele, Integrated Treatment of MSW-residues: Treatment of Fly Ash in View of Metal Recovery, p.525-538. *Proc.WASCON'94* (1994).
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C., *Hazardous Waste Management*, McGraw Hill, Singapore (1994).

- Lam, L., Wong, Y., Poon, C., Effect of Fly Ash and Silica Fume on Compressive and Fracture Behaviors of Concrete, *Cem.Con. Res.*, **28**(2), 271-283 (1998).
- Lamers, F.J., Born, J.G., Upgrading Techniques for the Quality Improvement of Municipal Waste Incineration Residues, p.645-654. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Landrigan, P.J. Boffetta, P., Apostoli, P., The reproductive toxicity and carcinogenicity of lead: A critical review, *American Journal of Industrial Medicine* **38**(3), 231-243 (2000).
- Lange, L.C., Preliminary Investigation into the effects of carbonation on cement-solidified hazardous waste, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 25-30 (1996).
- Lapa, N., Barbosa, R., Morais, J., Mendes, B., Méhu, J., Santos Oliveira, J.F., Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes, *Waste Management*, **22**, 583-593 (2002a).
- Lapa, N., Oliveira, J.F., Camacho, S.L., Circeo, L.J., An ecotoxic risk assessment of residue materials produced by plasma pyrolysis/vitrification (PP/V) process, *Waste Management*, **22**, 335-342 (2002b).
- Lapidus, G., Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals, *Chem.Eng.Sci.*, **47**(8), 1933-1941 (1992).
- LaRosa Thompson, J., Silsbee, M. R., Gill, P. M., Scheetz, B. E., Characterization of silicate sealers on concrete, *Cem.Con. Res.*, **27**(10), 1561-1567 (1997).
- Lasagni, M, Collina, E, Tettamanti, M, Pitea, D, Kinetics of MSWI fly ash thermal degradation. 1. Empirical rate equation for native carbon gasification, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(1), 130-136 (2000).
- Le Forestier, L., Libourel, G., Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(15), 2250-2256 (1998).
- Lemann, M., Walder, R. Schwyn, A., Heavy metals in municipal solid waste incineration residues, *Journal of Power Sources*, **57**(1-2), 55-59 (1995).
- Li, M., Xiang, J., Hu, S., Sun, L.-S., Su, S., Li, P.-S., Sun, X.-X., Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator, *Fuel*, **83**(10), 1397-1405 (2004).
- Li, X.D., Poon, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C., Kirk, D.W., Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials, *J.Haz.Materials*, **A82**, 215-230 (2001).
- Lin, C.-K, Chen, J.-N., Lin, C.-C., An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and C 3 S, *J. Haz. Mater.*, **56**, 21-34 (1997).
- Lindqvist, O., Environmental impact of mercury and other heavy metals, *Journal of Power Sources*, **57**(1-2), 3-7 (1995).
- Lo, I.M.C., Tang, C.I., Li, X.D., Poon, C.S., Leaching and Microstrutural Analysis of Cement-Based Solidified Wastes, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(23), 5038-5042 (2000).
- Lo, T. Y., Cui, H. Z., Effect of porous lightweight aggregate on strength of concrete, *Materials Letters*, **58**(6), 916-919 (2004a).
- Lo, T. Y., Cui, H. Z., Li, Z.G., Influence of aggregate pre-wetting and fly ash on mechanical properties of lightweight concrete, *Waste Management*, **24**(4), 333-338 (2004b).
- Logothetis, N., Wynn, H.P., *Quality Through Design – Experimental Design, Off-line Quality Control and Taguchi's Contributions*, Clarendon Press, Oxford (1994).
- Lundtorp, K. Jensen, D. L. Sørensen, M. A. Mosbæk H., Christensen T. H., On-site treatment and landfilling of MSWI air pollution control residues, *J. Haz. Mater.*, **97**(1-3), 59-70 (2003).
- Lundtorp, K., Jensen, D. L., Sørensen, M. A., Christensen, T. H., Mogensen, E.B., Treatment of waste incinerator air-pollution-control residues with FeSO₄: concept and product characterization, *Waste Manage. Res.*, **20**, 69- (2002).
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., In Situ Lead Immobilization by Apatite, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(9), 1803-1810 (1993).
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., Rayan, J.A., Lead Immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks, *Environ.Sci.Technol.*, **29** (4) , 1118-1126 (1995).
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., Ryan, J., Effects of Aqueous NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, and CO₃²⁻ on Pb²⁺ Immobilization by Hydroxiapatite, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(3), 408-418 (1994a).
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., Ryan, J., Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb Immobilization by Hydroxiapatite, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(7), 1219-1228 (1994b).
- MacKenzie, R.C., *The differential thermal investigation of clays*, Mineral Society, London (1957).
- Mainguy, M., Tognazzi, C., Torrenti, J.M., Adenot, F., Modelling of leaching in pure cement paste and mortar, *Cem.Con. Res.*, **30**(1), 83-90 (2000).

- Malone, P.G., Poole, T.S., Wakeley, L.D., Burkes, J.P., Salt related expansion reactions in Portland-cement-based wasteforms, *J.Haz.Mater.*, **52**(2-3), 237-246 (1997).
- Mangialardi, T., Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process, *J. Haz. Mater.*, **98**(1-3), 225-240 (2003).
- Mangialardi, T., Paolini, A. E., Poletini, A., Sirini P., Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices, *J.Haz. Mater.*, **70**(1-2), 53-70 (1999).
- Mangialardi, T., Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate, *J.Haz.Mater.*, **87**(1-3), 225-239 (2001).
- Marani, D. Braguglia, C. M. Mininni G., Maccioni, F., Behaviour of Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn in sewage sludge incineration by fluidised bed furnace, *Waste Management*, **23** (2), 117-124 (2003).
- Martin, T.A., Ruby, M.V., Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil, *Remediation Journal*, **14**(3), 35-53(2004).
- Massardier, V., Moszkowicz, P., Taha, M., Fly Ash Stabilization-Solidification Using Polymer-Concrete Double Matrices, *European Polymer Journal*, **33**(7), 1081-1086 (1997).
- Matsuda, H. Ozawa, S. Naruse, K. Ito, K. Kojima Y., Yanase T., Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions, *Chem.Eng.Sci.*, **60**(2), 545-552 (2005).
- Mätzing, H., Werner Baumann, Berit Becker, Klaus Jay, Hanns-R. Paur and Helmut Seifert, Adsorption of PCDD/F on MWI fly ash, *Chemosphere*, **42**(5-7), 803-809 (2001).
- McKay, G., Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review, *Chem.Eng.J.*, **86**, 343-368 (2002).
- Meij, R., Schaftenaar, H., Hydrology and Chemistry of Pulverized Fuel Ash in a Lysimeter or the Translation of the Results of the Dutch Column Leaching Test into Field conditions, p.491-506. *Proc. WASCON'94*(1994).
- Meima, J.A., van der Weijden, R.D., Eighmy, T.T., Comans, R.N. J., Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum, *Applied Geochemistry*, **17**(12), 1503-1513 (2002).
- Meima, J., Comans, R., Application of surface complexation precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash, *Environ.Sci.Techn.*, **32**(5), 688-693 (1998).
- Meima, J.A., Comans, R.N.J., Geochemical Modeling Of Weathering Reactions In Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(5), 1269-1276 (1997).
- Mendes, M. R., Aramaki, T., Hanak, K., Comparison of the environmental impact of incineration and landfilling in São Paulo City as determined by LCA, *Res., Cons. and Rec.*, **41**(1), 47-63 (2004).
- Mester, Z. Angelone, M. Brunori, C., Cremisini, C., Muntau H., Morabito R., Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry, *Anal.Chim.Acta*, **395**(1-2), 157-163 (1999).
- Milby, T.H., Baselt, R.C., Hydrogen sulfide poisoning: Clarification of some controversial issues, *American Journal of Industrial Medicine*, **35**(2), 192-195 (1999).
- Mizutani, S., van der Sloot, H., Sakai, S., Evaluation of treatment of gas cleaning residues from MSWI with chemical agents, *Waste Management*, **20**(2-3), 233-240 (2000).
- Mizutani, S., Yoshida, T., Sakai, S., Takatsuki, H., Release of metals from MSW I fly ash and availability in alkali condition, *Waste Management*, **16**(5/6), 537-544 (1996).
- Mladenovic, A., Suput, J.S. Ducman, V., Skapin A.S., Alkali-silica reactivity of some frequently used lightweight aggregates, *Cem.Con. Res.*, **34**, 1809-1816 (2004).
- Montgomery, D. C. *Design and Analysis of Experiments*, 5th edição, John Wiley & Sons, New York, NY, USA (2001).
- Montgomery, D.C., Runger, G.C., *Applied Statistics and Probability for Engineers*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York (1999).
- Moreno, N., Querol, X., Andrés, J., Stanton, K., Towler, M., Nugteren, H., Jurkovicová, M., Jones, R., Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes, *Fuel*, **84**(11), 1351-1363 (2005).
- Morf, L.S., Brunner, P.H., Spaun, S., Effect of operating conditions and input variations on the partitioning of metals in a municipal solid waste incinerator, *Waste Management and Research*, **18**(1), 4-15 (2000).
- Morselli, L., Passarini, F., Bartoli, M., The environment fate of heavy metals arising from a MSW incinerator plant, *Waste Management*, **22**, 875-881 (2002).

- Morselli, L., Viviano, G., *L'incenerimento dei Rifiuti- Caratterizzazione dei materiali in ingresso, tecnologie emergenti, controllo degli effluenti, impatto ambientale*, Atti del Convegno nazionale, Bologna (1995).
- Moszkowicz, P., Barna, R., Méhu, J., van der Sloot, H.A., Hoede, D., Leaching Behavior Assessment of Waste Solidified with Hydraulic Binders: Critical Study of Diffusional Approach, p.421-432. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Moudilou, E., Bellotto, M., Defosse, C., Serclerat, I., Baillif, P., Touray J., A dynamic leaching method for the assessment of trace metals released from hydraulic binders, *Waste Manag.*, **22** (2), 153-157 (2002).
- Mugica, J., Aguirre, P., Fresnillo, P., Vitrification de cenizas volantes con plasma, *Ingenieria Quimica*, Abril, 137-142 (1995).
- Mukerjee, D., Health Impact of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins: A Critical Review, *J. Air & Waste Manage.Assoc.*, **48**, 157-165 (1998).
- Mulder, E., A mixture of fly ashes as road base construction material, *Waste Management*, **16**(1-3), 15-20 (1996b).
- Mulder, E., Pre-Treatment of MSWI fly ash for useful application, *Waste Manag.*, **16**(1-3), 181-184 (1996a).
- Nagib, S., Inoue, K., Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy*, **56**(3), 269-292 (2000).
- Nakamura, K., Kinoshita, S., Takatsuki, H., The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator, *Waste Management*, **16**(5/6), 509-517 (1996).
- Neale, C.N., Bricka, R.M., Chao, A.C., Evaluating Acids and Chelating Agents for Removing Heavy Metals from Contaminated Soils, *Env.Progress*, **16**, 274-280 (1997).
- Nishida, K., Nagayoshi, Y., Ota, H., Nagasawa, H, Melting and stone production using MSW incinerated ash, *Waste Management*, **21**(5), 443-449 (2001).
- Nishigaki, M., Producing permeable blocks and pavement bricks from molten slag, *Waste Management*, **20**, 185-192 (2000).
- Nishigaki, M., Reflecting surface-melt furnace and utilization of the slag, *Waste Management*, **16**(5/6), 445-452 (1996).
- Nishikawa, T., Suzuki, K., Ito, S., Sato, K., Takebe, T., Decomposition of synthesized ettringite by carbonation, *Cem.Con. Res.*, **22**, 6-14 (1992).
- Nordberg, G. Sandström, B. Becking, G. Goyer, R., Essentiality and toxicity of trace elements: Principles and methods for assessment of risk from human exposure to essential trace elements, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, **14**(2), 261-273 (2001).
- Nordberg, G., Cadmium and human health: A perspective based on recent studies in China, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, **16**(4), 307-319 (2003).
- Nugteren, H.W., Janssen-Jurkovićová, M., Scarlett, B., Removal of heavy metals from fly ash and the impact on its quality, *J. Chemical Technology & Biotechnology*, **77**(3), 389-395 (2002).
- Nzihou, A., Sharrock, P., Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction, *Waste Management*, **22** (2), 235-239 (2002).
- Olie, K., Vermeulen, P., Hutzinger, O., Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in The Netherlands, *Chemosphere*, **6**, 455-459 (1977).
- Olie, K., Addink, R., Schoonenboom, M, Metals as Catalysts during the Formation and Decomposition of Chlorinated Dioxins and Furans in Incineration Processes, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **48**(2), 101-105 (1998).
- Oppelt, E.T., Air Emissions from the Incineration of Hazardous Waste, *Toxic.Ind.Health*, **6**(5), 23-51 (1990).
- Osako, M., Kida, A. Tasaki, T. Sakai, S., Strategies for integrated monitoring by leaching methods to promote and control the use of secondary slag materials. p.519-528. *Proc.WASCON* (2003).
- Osako, M., Kim, Y.-J., Lee D.-H., A pilot and field investigation on mobility of PCDDs/PCDFs in landfill site with municipal solid waste incineration residue, *Chemosphere*, **48**, 849-856 (2002).
- Ozkul, M.H., Utilization of citro- and desulphogypsum as set retarders in Portland cement, *Cem.Con. Res.*, **30**(11), 1755-1758 (2000).
- Park, C.-K., Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials, *Cem.Con. Res.*, **30**, 429-435 (2000).

- Park, Y., Heo, J., Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator, *J.Haz.Mater.*, **B91**, 83-93 (2002a).
- Park, Y.J., Heo, J., Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling, *Ceramics International*, **28**(6), 689-694 (2002b).
- Partanen, J., Chemistry of HCl and Limestone in Fluidised Bed Combustion, Academic Dissertation, Laboratory Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi, Finland (2004).
- Pássaro, D., Report: waste management in Portugal between 1996 and 2002, *Waste Manag.*, **23**, 97-99 (2003).
- Payá, J., Monzo, J., Borrachero, M., Amahjour, F., Peris-Mora, E., Loss on ignition and carbon content in pulverized fuel ashes (PFA): two crucial parameters for quality control, *J.Chem.Technol.Biotechn.*, **77**, 251-255 (2002).
- Payá, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Perris, E., Amahjour, F., Thermogravimetric methods for determining carbon content in fly ashes, *Cem. Con. Res.*, **28**(5), 675-686 (1998).
- Pedersen, A.J., Evaluation of assisting agents for electro-dialytic removal of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr from MSWI fly ash, *J.Haz.Mater.*, **95**(1-2), 185-198 (2002).
- Penner, S.S., Richards, M.B., Wiesenhahn, D.F., A model for de novo synthesis and decomposition rates of dioxins and furans in municipal waste incinerators, *Science Total Environ.*, **104**, 35-46 (1991).
- Pera, J. Coutaz, L. Ambroise J., Chababbet M., Use of incinerator bottom ash in concrete, *Cem.Con. Res.*, **27**(1), 1-5 (1997).
- Pereira, C.F., Rodrigues-Pinero, M., Vale, J., Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash. Analysis of the stabilization process, *J. Haz. Mat.*, **B82**, 183-195 (2001).
- Piantone, P. Bodéan, F. Derie R., Depelsenaire, G., Monitoring the stabilization of municipal solid waste incineration fly ash by phosphation: mineralogical and balance approach, *Waste Management*, **23**(3), 225-243 (2003).
- Polettini, A., Pomi, R., Sirini, P., Testa, F., Properties of Portland cement - stabilised MSWI fly ashes, *J. Haz. Mater.*, **B88**, 123-138 (2001).
- Pomies, M.P., Lequeux, N., Boch, P., Speciation of cadmium in cement - Part I. Cd²⁺ uptake by C-S-H, *Cem.Con. Res.*, **31**, 563-569 (2001a).
- Pomies, M.P., Lequeux, N., Boch, P., Speciation of cadmium in cement: II. C3S hydration with Cd²⁺ solution, *Cem.Con. Res.*, **31** (4) 571-576 (2001b).
- Poon, C.S., Chen, Z.Q., Wai, O.W.H., The effect of flow-through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes, *J. Haz. Mat.*, **B81**, 179-192 (2001).
- Queralt, I., Querol, X., López-Soler, A., Plana, F., Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station, *Fuel*, **76**(8), 787-791 (1997).
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-soler, A., Plana, F., Andres, J., Juan, R., Ferrer, P., Ruiz, C., A Fast Method for Recycling Fly Ash - Microwave-Assisted Zeolite Synthesis, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(9), 2527-2533 (1997).
- Quilici, L., Praud Tabaries, A., Benaim, J., Tabaries, F., Measurement and differentiation method of carbon in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash using differential scanning calorimetry (DSC), *Envir. Technol.*, **23**(7), 757-766 (2002).
- Quina, M.J., Bordado, J.M., Quinta Ferreira, R.M., A washing process to improve waste technological properties, *Proc. CHEMPOR'2005* (CD-ROM), Setembro, Coimbra (2005a).
- Quina, M., Almeida, M., Santos, R., Bordado, J., Quinta Ferreira, R., Prediction of waste quantity for valorization in lightweight aggregates, *Materiais'2005 Symposium*, 20-23 Março, Aveiro (2005b). (em publicação - *Materials Science Forum*).
- Quina, M.J., Almeida, M.A., Santos, R., Correia, A. S., Quinta Ferreira, R.M., Recycling Incineration Wastes for Producing Synthetic Aggregates, *Proc. RILEM*, 316-322, Barcelona (2004).
- Quina, M.J., Almeida, M.A., Santos, R., Bordado, J.M., Quinta Ferreira, R.M., Utilisation of a Waste for Producing Lightweight Aggregates, *Proc. WASCON'2003*, p.925-928 (2003).
- Quina, M.J., Quinta Ferreira, R.M., Properties of a recent hazardous waste in Portugal, *Advanced Materials Forum I*, 400-403 (2002b).
- Quina, M., Bordado, J., Quinta Ferreira, R., Toxicidade das Cinzas Volantes Resultantes da Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos, em "Ecotoxicologia e remoção de poluentes: Estudos na Península Ibérica", (Eds) Duarte, Instituto Piaget, Lisboa, p. 75-83 (2002a).

- Quina, M.J., Bordado, J.M., Quinta Ferreira, R.M., Leaching Behaviour and Treatment of a Solid Waste Residue, *Proc. 6th World Congress of Chemical Engineering*, Melbourn (CD-ROM) (2001).
- Raicevic, S., Radoicic, T., Zouboulis, A.I., In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification, *J.Haz.Mater.*, **117**(1), 41-53 (2005).
- Reddy, K.J., Gloss, S.P., Wang, L., Reaction of CO₂ with alkaline solid wastes to reduce contaminant mobility, *Water Research.*, **28**(6), 1377-1382 (1994).
- Reich, J., Pasel, C., Herbell, J.D., Luckas, M., Effects of limestone addition and sintering on heavy metal leaching from hazardous waste incineration slag, *Waste Management*, **22**, 315-326 (2002).
- Reijnders, L., Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review, *Resources, Conservation and Recycling*, **43**(3), 313-336 (2005).
- Relatório de monitorização dos efeitos ambientais da Central de Tratamento de Resíduos Urbanos da Valorsul, Maio (2002).
- Rémond, S., Pimienta, P., Bentz, D., Effects of the incorporation of Municipal Solid Waste Incineration fly ash in cement pastes and mortars; I. Experimental study, *Cem.Con. Res.*, **32**(2), 303-311 (2002a).
- Rémond, S., Bentz, D., Pimienta, P., Effects of the incorporation of Municipal Solid Waste Incineration fly ash in cement pastes and mortars; II: Modeling, *Cem.Con. Res.*, **32**(4), 505-674 (2002b).
- Renner, R., When is lead a health risk?, *Environ.Sci.Technol.*, **29**(6), 256A-261A (1992).
- Riley, C.M., Relation of chemical properties to the bloating of clays, *J.Am.Ceram. Soc.*, **34**, 121-128 (1969).
- Roberts, L., Dioxin Risks Revisited, *Science*, **251**, 624-626 (1991).
- Romero, M., Rawlings, R.D., Rincón, J.M., Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incineration, *J. Non-Crystalline Solids*, **271**(1-2), 106-118 (2000).
- Romero, M., Rincón, J.M., Rawlings, R.D., Boccaccini, A.R., Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics, *Mat.Research Bulletin*, **36**, 383-395 (2001).
- Rood, G.A., Broekman, M.H., Aalbers, T.G., Investigating a Leaching Test for PCBs and Organochlorine Pesticides in Waste and Building Materials, p.271-280. *Proc. WASCON'94* (1994).
- Rosiers, P., Remedial Measures for waste Containing Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and PCDFs: Destruction, Containment or Process Modification, *Ann.Occup.Hyg.*, **27**(1), 57-72 (1983).
- Roy, A., Eaton, H.C., Cartledge, F.K., Tittlebaum, M.E., Solidification/Stabilization of Hazardous Waste: Evidence of Physical Encapsulation, *Environ.Sci.Technol.*, **26**(7), 1349-1353 (1992).
- Roy, D.M., Jiang, W., Silsbee, M.R., Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties, *Cem.Con.Res.*, **30** (12), 1879-1884, (2000).
- Sabbas, T., Poletini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., Lechber, P., Management of municipal solid waste incineration residues, *Waste Management*, **23** (1), 61-88 (2003).
- Sakai, S., Hiraoka, M., Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes, *Waste Management*, **20**(2-3), 249-258 (2000).
- Sakai, S., Municipal solid waste management in Japan, *Waste Management*, **16**(5/6), 395-405 (1996a).
- Sakai, S., Sawell, S., Chandler, A., Eighmy, T., Kosson, D., Vehlow, J., van der Sloot, H., Hartlen, J., Hjelmar, O., World trends in municipal solid waste management, *Waste Manag.*, **16**(5/6), 341-350 (1996b).
- Sakanakura, H., Mizutani, S., Osako, M., Kida, A., Tadaki, T., Sakai, S. Evaluation of grains and mortars of waste molten slag by diffusion test. p.281-290 *Proc. WASCON* (2003)
- Samson, E., Marchand, J., Beaudoin, J.J., Modeling the influence of chemical reactions on the mechanism of ionic transport in porous materials, *Cem.Con.Res.*, **30**(12), 1895-1902 (2000).
- Sanchez, F., Barna, R., Garrabrants, A., Kosson, D.S., Moszkowicz, P., Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead, *Chem.Eng.Sci.*, **55**, 113-128 (2000).
- Sanchez, F., Gervais, C., Garrabrants, A., Barna, R., Kosson, D., Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting, *Waste management*, **22**(2), 249-260 (2002).
- Sanchez, F.; Massry, I.W., Eighmy, T.T., Kosson, D.S., Multi-regime transport model for leaching behavior of heterogeneous porous materials, *Waste Management*, **23**(3), 219-224 (2003).
- Sanchez, F., and Kosson, D.S., Probabilistic approach for estimating the release of contaminants under field management scenarios, *Waste Management*, **25** (5) 463-472 (2005).
- Sawell, S.E., Hetherington, S.A., Chandler, A.J., An overview of municipal solid waste management in Canada, *Waste Management*, **16**(5/6), 351-359 (1996).

- Sawell, E., Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Kosson, D., van der Sloot, H.A., Hartlén, J., Hjelmar, O., Vehlow, J., An international perspective on the characterisation and management of residues from MSW incinerators, *Biomass and Bioenergy*, **9**(1-5), 377-386 (1995).
- Sax, N.I., *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 3rd Edition, New York (1968).
- Scarinci, G., Brusatin, G., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Colombo, P., Hreglich, S., Dall'igna, I., Vitrification of industrial and wastes with production of glass fibres, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2485-2490 (2000).
- Schnitzer, M., Wright, J. R., Hoffman, I., High temperature thermogravimetry of chlorides and sulphates : A study of the application to soils, *Analytica Chimica Acta*, **26**, 371-377 (1962).
- Shimaoka, T., Hanashima, M., Behavior of stabilized fly ashes in solid waste landfills, *Waste Management*, **16**(5/6), 545-554 (1996).
- Shin, D., Ryu, C., Chol, S., Computational Fluid Dynamics Evaluation of Good Combustion Performance in Waste Incinerators, *J. Air & Waste Manage.Assoc.*, **48**, 345-351 (1998).
- Shin, K.-J., Chang, Y.-S., Characterization of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from korean municipal solid waste incinerators, *Chemosphere*, **38**(11), 2655-2666 (1999).
- Silbergeld, E., Facilitative mechanisms of lead as a carcinogen- Review, *Mutation Research*, **533**, 121-133 (2003).
- Skerfving, S. Gerhardsson, L., Schütz, A., Strömberg, U., Lead - biological monitoring of exposure and effects, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, **11**(2-3), 289-301 (1998).
- Snyder, K. A., Marchand, J., Effect of speciation on the apparent diffusion coefficient in nonreactive porous systems, *Cem.Con.Res.*, **31**(12), 1837-1845 (2001).
- Song, G., Kim, K., Seo, Y., Kim, S., Characteristics of ashes from different locations at the MSW incinerator equipped with various air pollution control devices, *Waste Manag.*, **24**, 99-106 (2004).
- Sørensen, M., Mogensen, E., Lundtorp, K. Jensen, D., Christensen T., High temperature co-treatment of bottom ash and stabilized fly ashes from waste incineration, *Waste Management*, **21**(6), 555-562 (2001).
- Sousa, C., Gomes, F., *Minerais industriais – matérias primas cerâmicas*, Instituto Nacional de Investigação Científica, Aveiro (1990).
- Sousa Coutinho, A., *Fabrico e propriedades do betão*, Vol.1, Lisboa (1988)
- Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia da argila*, 2ª edição, vol.2, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, Brasil (1992).
- Spanka, G., Fixation of trace elements and organic substances by stabilization with cement. p.721-730. *Proc.WASCON* (2003).
- Sperling, M., Xu, S., Welz, B., Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in Water Using Flow Injection On-Line Preconcentration with Selective Adsorption on Activated Alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric Detection, *Analytical Chemistry*, **64** (24), (1992).
- Stanton, K.T., Towler, M.R., Mooney, P., Hill, R., Querol, X., Thermal analysis of fly ashes sourced from European non-blended coals, *J.Chem.Technol.Biotechnol.*, **77**(3), 246-250 (2002).
- Stegemann, J. A. Buenfeld, N. R., Prediction of unconfined compressive strength of cement paste containing industrial wastes, *Waste Management*, **23**(4), 321-332 (2003).
- Stegemann, J.A. Butcher, E.J. Irabien, A. Johnston, P. de Miguel, R. Ouki, S., Poletini A., Sassaroli, G., MONOLITH - A Database and Interface for Cement-based Products, developed under Contract No.BRPR-CT97-0570, Commission of the European Community, Brussels (2001a).
- Stegemann, J.A. Butcher, E.J. Irabien, A. Johnston, P. de Miguel, R. Ouki, S.K., Poletini A., Sassaroli, G., Neural Network Analysis for Prediction of interactions in cement/Waste systems (NNAPICS), Final Report, project No. BRPR-CT97-0570, CEC, Brussels, Belgium (2001b).
- Steketee, J. J., Keve, M., Leaching of MSWI bottom ash in laboratory tests, a lysimeter and a field application. p.197-206. *Proc.WASCON* (2003).
- Steketee, J.J., Urlings, L.G.C.M., Enhanced Natural Stabilization of MSW Bottom Ash: A Method for Minimization of Leaching, p. 233-238. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Stevens, J., Gerbec, E., Dioxin in the Agriculture Food Chain, *Risk Analysis*, **8**(3), 329-335 (1988).
- Stoecker, B.J., Chromium absorption, safety, and toxicity, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, **12**(2), 163-169 (1999).

- Stucki, S., Jakob, A., Thermal Treatment of Incinerator Fly Ash: Factors Influencing the Evaporation of ZnCl₂, *Waste Management*, **17**(4), 231-236 (1997).
- Suryavanshi, A.K., Scantlebury J.D., Lyon, S.B., Mechanism of Friedel's Salt Formation in Cements rich in Tri-Calcium Aluminate, *Cem.Con. Res.*, **26**(5), 717-727 (1996).
- Tack, F.M.G., Verloo, M.G., Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review, *Intern.J.Enviro.n.Anal.Chem.*, **59**, 225-238 (1995a).
- Tack, F.M.G., Verloo, M.G., Determination of the acid extractable metal fraction in a sediment with a high carbonate content: a critical evaluation, *Proc.3rd Int. Conf. Biogeochem. Trace El.*, Paris (1995b).
- Tay, J-H., Jeyaseelan, S., Conditioning of oily sludges with municipal solid wastes incinerator fly ash, *Water Science and Technology*, **35**(8), 231-238 (1997).
- Tchounwou, P., Ayensu, W., Ninashvili, N., Sutton, D., Review: Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health, *Environmental Toxicology*, **18** (3), 149-175 (2003).
- Tejima, H., Nakagawa, I., Shinoda, T., Maeda, I., PCDD/PCDFs reduction by good combustion technology and fabric filter with/without activated carbon injection, *Chemosphere*, **32**(1), 169-175 (1996).
- Tessier, A., Campbell, P., Bisson, M., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, **51** (7), 844-851 (1979).
- Tettamanti, M; Collina, E; Lasagni, M; Pitea, D; Grasso, D; La Rosa, C, Characterization of fly ash from municipal solid waste incinerators using differential scanning calorimetry, *Thermoch. Acta*, **321**(1-2), 133-141 (1998).
- Thevenin, G., Pera, J., Interactions between lead and different binders, *Cem.Con.Res.*, **29**,1605–1610 (1999).
- Thipse, S.S., Schoenitz, M., Dreizin, E.L., Morphology and composition of the fly ash particles produced in incineration of municipal solid waste, *Fuel Proc.Techn.*, **75** (3), 173-184 (2002).
- Tirutá-Barna, L., Barna, R., Moszkowicz, P., Hae-Ryong, B., Distributed mass transfer rate for modelling the leaching of porous granular materials containing soluble pollutants, *Chem.Eng.Sci.*, **55**, 1257-1267 (2000).
- Tirutá-Barna, L., Barna, R., Moszkowicz, P., Modeling of Solid/Liquid/Gas Mass Transfer for Environmental Evaluation of Cement-Based Solidified Waste, *Environ.Sci.Technol.*, **35**(1), 149-156 (2001).
- Todorovic, J., Ecke, H., Lagerkvist, A., Solidification with water as a treatment method for air pollution control residues, *Waste Management*, **23**(7), 621-629 (2003).
- Travis, C., Hattmer-Frey, H.A., Human exposure to dioxin, *Sci.Total Environ.*, **104**, 97-127 (1991).
- Tukker, A., van der Berg, M., van der Sloot, H.A., State of the Art of Waste Characterization on European Level, p.409-420. *Proc.WASCON'94* (1994).
- Ubbriaco, P., Calabrese, D., Hydration Behaviour of Mixtures of Cement and Fly Ash with High Sulphate and Chloride Content, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **61**(2), 615-623 (2000).
- Ubbriaco, P., Calabrese, D., Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste, *Thermochimica Acta*, **321** (1-2), 143-150 (1998).
- Uchida, T., Itoh, I., Harada, K., Immobilization of heavy metals contained in incinerator fly ash by application of soluble phosphate-treatment and disposal cost reduction by combined use of "high specific surface area lime", *Waste Management*, **16**(5/6), 475-481 (1996).
- Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A., Mercury in Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **31** (3), (2001).
- USEPA, Innovative site remediation technology – Stabilization/Solidification, Vol.4, EPA/542-B-97-007 (1997).
- USEPA, Interim Procedures for Estimating Risks Associated with Exposures to Mixtures of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and –Dibenzofurans (CDDs, CDFs), EPA/625/3-87/012, (1987).
- USEPA, Test Methods for Evaluating Solid Wastes: Laboratory Manual Physical/Chemical Methods SW-846, USEPA, Washington, DC, 3rd ed, (1986).
- Valls, S., Vazquez, E., Accelerated carbonation of sewage sludge-sand-cement mortars and its environmental impact, *Cement Concrete Research*, **31**, 1271-1276 (2001).
- Van der Bruggen, B., Vogels, G., Van Herck, P., Vandecasteele, C., Simulation of acid washing of municipal solid waste incineration fly ashes in order to remove heavy metals, *J.Haz.Mater.*, **57**(1-3), 127-144 (1998).

- Van der Hoek, E., Comans, R., Modeling Arsenic and Selenium Leaching from Acidic Fly Ash by Sorption on Iron (Hydr)Oxide In The Fly Ash Matrix, *Environ.Sci.Technol.*, **30**(2), 517-523 (1996).
- van der Sloot, H. , Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment, *Waste Management*, **22** (2), 181-186 (2002a).
- van der Sloot, H. A. Hoede, D. Cresswell D. J. F. e Barton, J. R. Leaching behaviour of synthetic aggregates, *Waste Management*, **21**(3), 221-228 (2001a).
- van der Sloot, H. A., Kosson D. S., Hjelmar O., Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration, *Waste Management*, **21**(8), 753-765 (2001b).
- van der Sloot, H.A., European activities on harmonisation of leaching/extraction tests and standardisation in relation to the use of alternative materials in construction, *ICMAT'2001*, Singapore (2001c).
- van der Sloot, Comparison of the characteristic leaching behavior of cements using standard (EN 196-1) cement mortar and an assessment of their long-term environmental behavior in construction products during service life and recycling, *Cem.Conc.Res.*, **30**(7), 1079-1096 (2000).
- van der Sloot, H.A., Kosson, D.S., Hjelmar, O., Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration, *Netherlands ECN Report*, ECN-RX--99-017 (1999).
- van der Sloot, H.A., Heasman, L., Quevauviller, Ph, *Harmonization of Leaching Extraction Tests*, Studies in Environmental Science, Vol. 70, Elsevier Science, Amsterdam (1997).
- van der Sloot, H.A., Present status of waste management in the Netherlands, *Waste Management*, **16**(5/6), 375-383 (1996a).
- van der Sloot, Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification, *Waste Management*, **16**(1-3), 65-81 (1996b).
- van der Sloot, H.A., Environmental efficiency of immobilization techniques for wastes in relation to utilization and disposal, *Netherlands ECN Report*, ECN-RX--96-045 (1996c).
- van der Sloot, H., Kosson, D., Eiggmy, T., Comans, R., Hjelmar, O., Approach towards international standardization: a concise scheme for testing of granular waste leachability, *Netherlands ECN Report*, ECN-RX--94-012 (1994).
- Van der Veen, A., Nater, D., Sampling and Sub-sampling of Primary and Secondary Building Materials: A Statistical Treatise, p.835-840, *Proc.WASCON* (1994).
- Van Gerven, T. Geysen, D. Stoffels L., Jaspers, M., Wauters, G., Vandecasteele, C., Management of incinerator residues in Flanders (Belgium) and in neighbouring countries. A comparison, *Waste Management*, **25**(1), 75-87 (2005).
- Van Herck, P., Van der Bruggen, B., Vogels, G., Vandecasteele, C., Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method, *Waste Management*, **20**, 203-210 (2000).
- Van Herck, P., Van der Bruggen, B., Vogels, G., Vandecasteele, Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste, *Waste Management*, **21**(8), 685-694 (2001).
- van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C., The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers, *Materials Letters*, **57**(7), 1272-1280 (2003).
- van Loon, G.W. Duffy, S.J., *Environmental Chemistry - A Global Perspective*, 2nd Ed, Oxford University Press, cap10, UK (2005).
- Vázquez-Suné, E., Urban groundwater. Barcelona city case study, PhD of Univertitat Politècnica de catalunya, Barcelona (2003).
- Vehlow, J., Municipal solid waste management in Germany, *Waste Management*, **16**(5/6), 367-374 (1996).
- Venhuis, M.A., Reardon, E.J., Vacuum method for carbonation of cementitious wasteforms, *Environ.Sci.Techn*, **35**, 4120-4125 (2001).
- Verhulst, D., Buekens, A., Spencer, P.J., Eriksson, G., Thermodynamics behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. *Environ.Sci.Techn.*, **30**, 50-56 (1996).
- Wainwright, P.J., Cresswell, D.J.F., Synthetic aggregates from combustion ashes using an innovative rotary kiln, *Waste Management*, **21**, 241-246 (2001).
- Wang, K, Sun, C., Yeh, C., The thermotreatment of MSW incinerator fly ash for use as an aggregate: a study of the characteristics of size-fractioning, *Resources, Conservation and Recycling*, **35** (3), 177-190 (2002).

- Wang, Y. MChen, T. C. Yeh K. J. and Shue M. F., Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site, *J. Haz. Mater.*, **88**(1), 63-74 (2001a).
- Wang, K-S., Lin, K-L, Huang, Z-Q, Hydraulic activity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blended eco-cement, *Cem.Con. Res.*, **31**, 97-103 (2001b).
- Wang, S., Vipulanandan, C., Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement: Leachability and XRD analyses, *Cem.Con. Res.*, **30**(3), 385-389 (2000).
- Wang, K, Chiang, K., Lin, S., Tsai, C., Sun, C., Effects of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration: Study on partitioning characteristics of heavy metal, *Chemosphere*, **38**(8), 1833-1849 (1999).
- Wang, K-S, Chiang, K-Y, Perng, J-K, Sun, C-J, The characteristics study on sintering of municipal solid waste incinerator ashes, *J. Hazard. Mat.*, **59**(2/3), 201-219 (1998).
- Wang, S., Vipulanandan, C., Leachability of Lead from Solidified Cement-Fly Ash Binders, *Cem.Con. Res.*, **26**(6), 895-905 (1996).
- Wey, M. -Y., Su, J. -L., Yan M. -H., Wei, M. -C., The concentration distribution of heavy metals under different incineration operation conditions, *Science Total Environment*, **212**(2-3), 183-193 (1998a).
- Wey, M., Chao, C., Chen, J., Yu, L., The Relationship between the Quantity of Heavy Metal and PAHs in Fly Ash, *J. Air & Waste Manage.Assoc.*, **48**, 750-756 (1998b).
- Wey, M.-Y., Ou, W.-Y., Liu, Z.-S., Tseng, H.-H., Yang, W.-Y., Chiang, B.-C, Pollutants in incineration flue gas, *J.Haz.Mater.*, **82**(3), 247-262 (2001).
- WHO, Guidelines for drinking-water quality, 3rd edition, Geneva (2004).
- WHO, Regional Office for Europe, Air Quality Guidelines, 2nd Ed, Denmark (2000).
- Wiles, C., Municipal solid waste combustion ash: State-of-the-knowledge, *J.Haz.Mater.*, **47**(1-3), 325-344 (1996).
- Wilk, C.M., Stabilization of Heavy Metals with Portland Cement: Research Synopsis, *Waste Management Information, PCA*, 5p.(1997).
- Windal, I., Eppe, G., Gridelet, A., Pauw, E., Supercritical fluid extraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins from fly ash: the importance of fly ash origin and composition on extraction efficiency, *Journal of Chromatography A*, **819**, 187-195 (1998).
- Wunsch, P., Greilinger, C., Bieniek D., Kettrup, A, Investigation of the binding of heavy metals in thermally treated residues from waste incineration, *Chemosphere*, **32**(11), 2211-2218 (1996).
- Xie, W., Xie, Y., Pan, W-P., Riga, A., Characterization of the ash deposits from AFBC system using thermal techniques, *Thermochimica Acta*, **357-358**, 231-238 (2000).
- Xu, P.Y., Liang, Y., Use of modifiers in lead determination, *J. Anal. Atomic Spectr.*, **12**, 471-474 (1997).
- Yan R, Chin T, Liang, DT, Laursen, K, Ong, WY, Yao, K, Tay, JH, Kinetic study of hydrated lime reaction with HCl, *Environ Sci Technol.*, **37**(11): 2556-62 (2003).
- Yang, G.C., Yang, T.-Y., Synthesis of zeolites from municipal incinerator fly ash, *J. Haz. Mater.*, **62**(1), 75-89 (1998).
- Yang, G.C., Chou, S.-W., Hsu, T.-F., Effects of chelant (EDTA) addition on properties of cement-solidified municipal incinerator fly ash, *J. Haz. Mater.*, **58**(1-3), 153-164 (1998).
- Yang, G.C., Tsai, C., A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash, *J. Haz. Mater.*, **58**(1-3), 103-120 (1998).
- Yang, G.C., Chen, S.-Y., Statistical analysis of physicochemical properties of monoliths solidified from a municipal incinerator fly ash, *J. Haz. Mater.*, **45**(2-3), 149-173 (1996).
- Ye, G., Percolation of capillary pores in hardening cement pastes, *Cem.Con. Res.*, **35**, 167– 176 (2005).
- Youcai, Z., Lijie, S., Guojian, L., Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes, *J. Haz. Mater.*, **95**(1-2), 47-63 (2002).
- Yuan,C-S, Lin, H-Y, Wu, C-H, Liu, M-H, Partition and size distribution of heavy metals in the flue gas from municipal solid waste incinerators in Taiwan, *Chemosphere*, **59**(1), 135-145 (2005).
- Zachara, J.M., Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions, *Environ.Sci.Technol.*, **21**(6), 589-594 (1996).
- Zhang, F. , Yamasaki, S., Nanzyo, M., Application of waste ashes to agricultural land -effect of incineration temperature on chemical characteristics, *Sci. Total Environ.*, **264**(3), 205-214(2001).

Apêndices

A- Resumo de normas e procedimentos

B- Técnicas de análise

C- Análise de incertezas

D- Análise estatística dos resultados

E- Resultados experimentais

F- Massas molares e produtos de solubilidade

G- Cinzas volantes de carvão

H- Análises químicas de lixiviados através de câmara de grafite

Apêndice A- Resumo de normas e procedimentos

Na Tabela A.1 indica-se a referência das principais normas utilizadas, bem como os objectivos a atingir em cada caso.

Tabela A.1- Principais normas utilizadas no presente trabalho.

Referência	Ano	Designação	Objectivo
BS 3406: Part 1	1986	<i>British standard methods for determination of particle size distribution. Part 1- guide to powder sampling.</i>	Subdividir amostras granulares em quantidades adequadas aos diferentes testes laboratoriais.
DIN 38414-S4	1984	<i>German standard method for the examination of water, waste water and sludge. Sludge and sediments (group S). Determination of leachability by water (S 4).</i>	Determinar os elementos que se dissolvem em água, nas condições do teste, permitindo avaliar o risco para os meios aquíferos. Teste de conformidade do tipo descontínuo.
NEN 7341	1995	<i>Leaching characteristics of solid (earthy and stony) building and waste materials. Leaching tests. Determination of the availability of inorganic components for leaching.</i>	Determinar a quantidade potencialmente lixiviável dos componentes inorgânicos de materiais sólidos e resíduos.
NEN 7343	1995	<i>Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test.</i>	Determinar a quantidade lixiviável dos componentes inorgânicos de materiais granulares em função de L/S entre 0,1 a 10 ml/g (base seca). Teste de conformidade do tipo coluna.
NEN 7345	1995	<i>Leaching characteristics of soil and stony building and waste materials- leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from building and monolithic waste materials with the diffusion test.</i>	Determinar o comportamento de lixiviação de materiais na forma monolítica (provetes), em relação aos componentes inorgânicos, através de testes de difusão.
AFNOR X 31-210	1998	<i>Déchets - Essai de lessivage.</i>	Determinar a quantidade lixiviável de componentes inorgânicos, de resíduos na forma granular. Teste de conformidade do tipo descontínuo.
AFNOR X 31-211	1994	<i>Déchets - Essai de lessivage d'un déchet solide initialment massif ou généré par un procédé de solidification.</i>	Determinar a quantidade lixiviável de componentes inorgânicos, de resíduos após tratamento de solidificação na forma monolítica (provetes).
AFNOR X 31-212	1994	<i>Déchets – Détermination du caractère solide massif.</i>	Determinar a resistência à compressão antes e depois da imersão dos produtos sólidos (provetes).
Method 1311 (TCLP)	1992	<i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).</i>	Determinar a mobilidade de espécies inorgânicas presentes em resíduos sólidos ou multifásicos. Teste de conformidade do tipo descontínuo.
prEN 14429	2001	<i>Characterization of waste – Leaching behaviour tests – pH dependence – Acid/base neutralisation capacity test.</i>	Avaliar a influência do pH nas quantidades lixiviadas de componentes inorgânicos. Determinar a capacidade de neutralização de ácidos (ANC).
NF T 90-029	1970	<i>Essais des eaux – détermination des résidus secs, du résidu calciné et du résidu sulfaté.</i>	Determinar o teor de matéria dissolvida ou em suspensão numa solução.
USEPA Method 3052	1996	<i>Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.</i>	Determinar a composição total da amostra, através de métodos de digestão.
NP EN 196-3	1996	Métodos de ensaio de cimentos. Part 3- Determinação do tempo de presa e da expansibilidade.	Determinar o tempo de presa e a expansibilidade dos cimentos.
NF X 43-309	1991	<i>Qualité de l'air – Émissions de sources fixes, détermination de la concentration en acide chlorhydrique (HCl).</i>	Determinar a quantidade de cloro libertado nos gases durante o processo de cozimento dos agregados.
EN 1097-6	2003	Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 6- determinação da massa volúmica e da absorção de água.	Determinar a massa volúmica e a absorção de água dos agregados leves.

Em relação aos procedimentos descritos nas normas referidas na Tabela A.1 é indicado de seguida um resumo dos detalhes considerados relevantes. De referir, no entanto, que para levar a cabo a execução laboratorial dos diferentes testes devem ser consultados os documentos originais, onde em alguns casos são descritos

procedimentos de alguma complexidade. É também indicado neste Apêndice, o procedimento experimental seguido na preparação dos provetes cilíndricos após tratamento com cimento dos RCP provenientes do processo de incineração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU).

A.1- Norma BS 3406 - Part 1

Objectivo- obter subamostras representativas das amostras dos resíduos recolhidos no processo industrial, com massa adequada aos diferentes testes laboratoriais. De acordo com as características do material e do tamanho das amostras recolhidas no processo industrial, foram utilizadas duas estratégias sequenciais:

- formação de cones e divisão em quatro partes;
- amostragem através de um equipamento rotativo.

Método de formação de cones e divisão em quatro partes (*coning and quartering*)

Este método tem por base o procedimento indicado na Figura A.1, e consiste em colocar a amostra recolhida no processo industrial sobre uma superfície limpa (A) e com a ajuda de uma pá formar um cone (B). Repete-se a formação de cones mais duas vezes (C e D), sendo o vértice do cone D achatado no topo de modo a obter a configuração (E). Com a ajuda de duas lâminas de dimensões adequadas ao tamanho da amostra e interceptadas uma na outra a 90°, divide-se a amostra como se indica em (F). Com as fracções opostas formam-se 2 novos cones e repete-se o processo até se obter amostras de dimensão adequada. Para uma amostra com, por exemplo, uma massa inicial de 10 kg são obtidos por este método 8 subamostras com $\approx 1,25$ kg.

Método de amostragem rotativa

Como para a generalidade dos testes laboratoriais são requeridas quantidade substancialmente mais pequenas, cada amostra obtida pelo método anterior foi dividida através do equipamento indicado na Figura A.2. Neste caso, a amostra é introduzida no cone do alimentador vibratório, sendo as partículas conduzidas a um sistema com movimento rotacional, o qual permite obter 8 subamostras com cerca de 1/8 da massa inicial. Em alguns casos, este procedimento foi repetido para obter porções representativas com massa de ≈ 20 g. Não sendo o equipamento usado exactamente o referido na norma BS 3406: Part 1 (1986), tem contudo um desempenho equivalente.

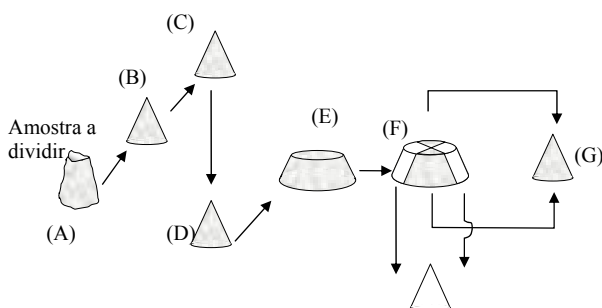


Figura A.1- Método de formação de cones e divisão da amostra em quatro partes [BS 3406 : Part 1 (1986)].

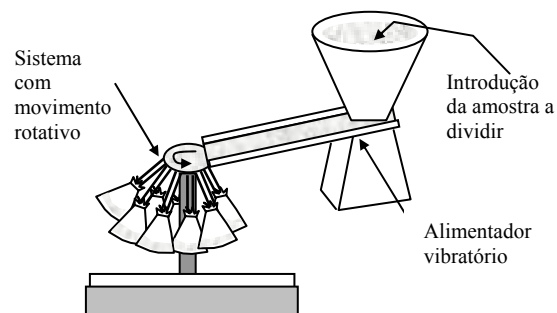


Figura A.2- Equipamento para obter subamostras com cerca de 1/8 da massa inicial.

A.2- Norma DIN 38414-S4

Objectivo - determinar a quantidade de elementos inorgânicos que se dissolvem em água, nas condições específicas do método.

Procedimento

- pesar 100 g de resíduo (base seca), e colocar num frasco de boca larga com 2L de capacidade;
- adicionar 1 L de água ao frasco;
- selar o reservatório que contém a suspensão e agitá-lo de modo que o sólido permaneça em constante movimento (Figura A.3), mas evitando a redução do tamanho das partículas;
- a duração do teste deve ser 24 h à temperatura ambiente;
- medir o pH e a condutividade no final do ensaio, e proceder à filtração através de um filtro 0,45 μ m.

Na Tabela A.2 indica-se um resumo do valor das variáveis relevantes neste procedimento.



Figura A.3- Agitador Reax 20 –Heidolph, usado nos ensaios DIN 38414-S4. Permite realizar 8 ensaios em paralelo, com uma velocidade máxima de agitação de 16 rpm.

Tabela A.2 – Variáveis relativas à norma DIN 38414-S4.

Variável	Observações
Preparação da amostra	Subamostragem de modo a obter ~100 g de sólido (base seca); As partículas devem ter dimensão inferior a 4 mm.
Tipo de líquido	Água desionizada.
Líquido de lixiviação	pH natural (não há controlo externo de pH).
Método de Contacto	Agitação através do equipamento indicado na Figura A.3 (16 rpm).
Razão líquido/sólido (L/S)	10 ml de água por grama de sólido (base seca).
Tempo de contacto	24 h.
Temperatura	Temperatura ambiente.
Separação do líquido do sólido	Membrana com poros de 0,45 µm de diâmetro.

A.3- Norma NEN 7341

Objectivo - determinar a quantidade potencialmente lixiviável de componentes inorgânicos de resíduos. Os resultados expressos em mg/kg são indicativos da lixiviação em condições extremas (longo termo, depois de desintegração do material, oxidação total e/ou perda da capacidade de neutralização de ácidos) e ambiente aeróbio. A capacidade de neutralização de ácidos (ANC) pode ser estimada através deste teste.

Procedimento

- determinar a quantidade de eluato necessária para quantificar os elementos de interesse;
- colocar m_o gramas de sólidos (base seca) num copo e adicionar $V_o=50 \times m_o$ (ml) de água desmineralizada;
- colocar a suspensão sob agitação magnética, de forma que todo o sólido esteja suspenso, mas evitando o arejamento excessivo (evitar a absorção de CO_2);
- como o sólido é alcalino-reactivo (pH inicial >10), adicionar HNO_3 de forma a ajustar o $pH=7 \pm 0,5$ durante 3h. Registrar a quantidade de ácido adicionado (V_1);
- deixar repousar a suspensão durante cerca de 15min e filtrar através de uma membrana 0,45 µm;
- colocar novamente o resíduo em suspensão adicionando $V_o=50 \times m_o$ (ml) de água fresca e repetir o procedimento, controlando agora o pH em 4, durante 3 h. Registrar a quantidade de ácido adicionado (V_2);
- deixar repousar a suspensão durante cerca de 15 min e filtrar através de uma membrana 0,45 µm;
- os dois eluatos são combinados num só, e preservados até proceder à quantificação.

A quantidade potencialmente lixiviável, TA (*Total Availability*) para o componente i , é calculada pela equação:

$$TA_i = c_i \frac{(2V_o + V_1 + V_2)}{m_o} \quad (A.1)$$

sendo c_i a concentração do componente i no eluato (mg/L), V_o o volume de água adicionada em cada extracção (L), V_1 o volume de ácido para controlar o $pH=7$, V_2 o volume de ácido para controlar o $pH=4$, m_o a massa de sólidos em base seca (kg). Se na preservação das amostras for usado mais de 1 ml de ácido por cada 250 ml de solução, esta quantidade deve ser tida em conta no valor de c_i . A capacidade de neutralização de ácidos (ANC), mol ácido /kg, referida a $pH=4$, é calculada através da equação:

$$ANC_{pH4} = \frac{C(HNO_3) \cdot (V_1 + V_2)}{m_o} \quad (A.2)$$

onde $C(HNO_3)$ é a concentração do ácido nítrico usado no controlo de pH. Um resumo do valor das variáveis relevantes neste procedimento é indicado na Tabela A.3.

Tabela A.3 – Variáveis relativas à norma NEN 7341.

Variável	Observações
Preparação da amostra	Subamostragem de modo a obter 16 g de material; 95% das partículas (base seca) devem ter dimensões menores que 125 µm.
Tipo de líquido	Água desmineralizada.
Líquido de lixiviação	pH controlado em 7 e depois em 4, através da adição de HNO ₃ (1M).
Método de Contacto	Agitação magnética, em sistema aberto à atmosfera.
Razão líquido/sólido (L/S)	L/S =50 em cada extracção (2 no total), pelo que L/S total é 100.
Tempo de contacto	3 h em cada extracção.
Temperatura	Temperatura ambiente (18 a 22°C).
Separação do líquido do sólido	Membrana com poros de 0,45 µm de diâmetro.

A.4- Norma NEN 7343

Objectivo - determinar a lixiviação de componentes inorgânicos de materiais granulares, em função da razão L/S. O teste simula a lixiviação desde L/S=0,1 a 10, através de percolação em coluna.

Procedimento

- pesar a coluna antes e depois de cheia com o material a testar. O requisito mínimo para a coluna é ter altura igual ou superior a 4 vezes o seu diâmetro interno. O empacotamento deve ser homogéneo. No topo e na base da coluna é colocada uma placa de material cerâmico com poros de 0,45 µm, para garantir que o sólido permanece na coluna;
- após saturação da coluna com líquido, deve passar de baixo para cima uma quantidade de líquido total de 10 (±0,02)×massa sólido em base seca (m_o) (Figura A.4);
- teoricamente o caudal, q(L/h), debitado pela bomba deve ser: $q \leq a \times m_o$ (A.3) sendo *a* um coeficiente igual a 0,025 L/kg.h e *m_o* a massa do sólido em base seca;
- o teste deve decorrer no máximo durante cerca de 21 dias à temperatura ambiente, durante os quais se recolhem as 7 fracções de acordo com a programação da Tabela A.4;
- para cada fracção medir o pH e a condutividade e proceder à filtração. As soluções devem ser preservadas para análise através de acidificação. Na Tabela A.5 é indicado um resumo das variáveis principais desta norma.

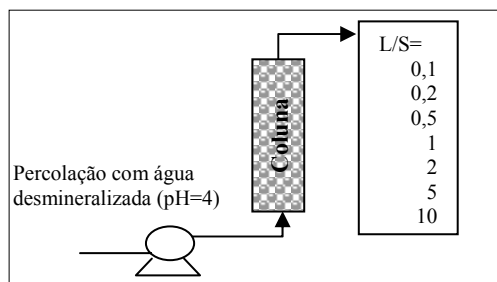


Figura A.4- Teste em coluna de acordo com NEN 7343.

Tabela A.4- Fracções colectadas no teste em coluna.

Fracção	Volume (L)	L/S (L/kg)
1k	(0,1±0,01)m _o	0,1±0,01
2k	(0,1±0,01)m _o	0,2±0,02
3k	(0,3±0,03)m _o	0,5±0,05
4k	(0,5±0,05)m _o	1,0±0,1
5k	(1,0±0,1)m _o	2,0±0,2
6k	(3,0±0,3)m _o	5,0±0,5
7k	(5,0±0,5)m _o	10,0±0,02

Tabela A.5 – Variáveis relativas à norma NEN 7343.

Variável	Observações
Preparação da amostra	Usar no mínimo 0,5 a 0,7 L de material sólido; 95% das partículas (base seca) devem ter dimensões menores que 4 mm.
Tipo de líquido	Água desmineralizada acidificada com HNO ₃ até pH=4.
Líquido de lixiviação	pH dos lixiviados é controlado pelo sólido.
Método de Contacto	Percolação.
Razão líquido/sólido (L/S)	Recolha de 7 fracções: L/S=0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 e 10 L/kg (base seca).
Tempo de contacto	Cerca de 21 dias (até se atingir L/S=10).
Temperatura	Temperatura ambiente (18 a 22°C).
Separação do líquido do sólido	Membrana com poros de 0,45 µm de diâmetro.

A.5- Norma NEN 7345

Objectivo- determinar o comportamento de lixiviação de um material sólido ou obtido por um processo de solidificação, durante um período de 64 dias. Os resultados permitem avaliar se a libertação de poluentes segue ou não um mecanismo difusional.

Procedimento

- determinar qual a quantidade de solução que será requerida para efectuar as análises pretendidas;
- são necessários pelo menos dois provetes: um com volume bem definido, V_p , massa, m , e massa específica, ρ_p , e o outro provete é moído para determinar a quantidade potencialmente lixiviável;
- acidificar água desmineralizada com HNO_3 de forma a obter $pH = 4 \pm 0,1$;
- submergir o provete num reservatório, com dimensões tais que a peça fique pelo menos 2 cm abaixo de água. A quantidade de água deve ser $5 \pm 1 V_p$, devendo o provete ser suspenso de forma que fique em contacto com a solução em toda a superfície. A Figura A.5 mostra um esquema da metodologia usada laboratorialmente para obter as 8 extracções;
- a água é renovada em 8 tempos específicos (0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36; 64 dias), mantendo em cada extracção a razão L/V_p ;
- durante o teste, a temperatura deve ser 18 a 22°C;
- no final de cada período é registado o pH e a condutividade da solução, sendo então filtrada;
- as amostras são preservadas para análise dos metais através de acidificação até $pH \leq 2$. O volume de ácido adicionado deve ser tido em conta nos resultados, se for usada uma quantidade superior a 1ml/250ml solução.

Na Tabela A.6 é indicado um resumo das variáveis relevantes na realização do procedimento descrito na norma NEN 7345, e na Figura A.5 é indicado um esquema do procedimento laboratorial.

Tabela A.6 – Variáveis relativas à norma NEN 7345.

Variável	Observações
Preparação da amostra	O provete a submeter ao teste difusional, deve ter dimensão conhecida [$V_p(m^3)$].
Massa	Pode ser qualquer desde que a quantidade de líquido seja $5 \pm 1 V_p$; a dimensão mínima do provete deve ser 4 cm.
Líquido de lixiviação	Água dismeralizada com $pH=4$ (solução inicial). O pH final da solução é determinado pelo sólido.
Tipo de líquido	Água acidificada com HNO_3 .
Método de contacto	Sem agitação.
Razão líquido/volume (L/V)	$5 \pm 1 V_p$ em cada extracção.
Tempo de contacto	Sequencial de extracções aos 0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 e 64 dias.
Temperatura	Temperatura ambiente.
Separação do líquido do sólido	Membrana com poros de 0,45 μm de diâmetro.

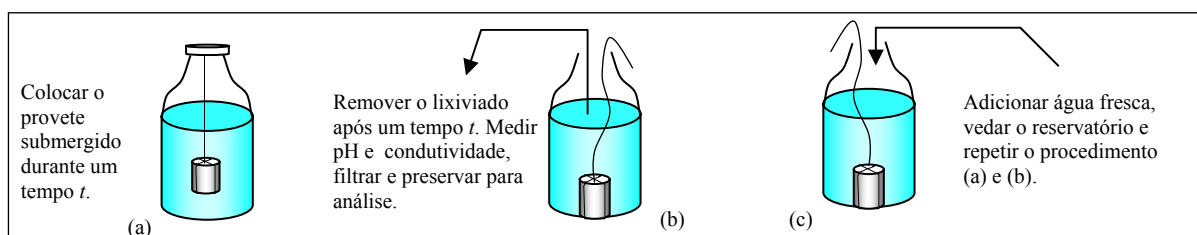


Figura A.5- Sequência para efectuar 8 extracções sucessivas aos provetes, de acordo com a norma NEN 7345.

A.6- Norma AFNOR X 31-210

Objectivo - determinar a quantidade lixiviável de componentes inorgânicos de resíduos na forma granular, nas condições descritas na norma. Permite classificar o resíduo de acordo com critérios de conformidade.

Procedimento

- pesar 100 g de resíduo (em base seca);
- juntar ao resíduo 1 L de água num frasco com um volume mínimo de 2 L;
- colocar o reservatório que contém a suspensão, fechado e em posição horizontal num agitador do tipo *shaker*, promovendo agitação (60 ciclos por minuto);
- a duração do teste deve ser 24 ± 1 h se for efectuada apenas 1 extracção ou 16 ± 1 h para cada uma de 3 extracções sucessivas;
- a temperatura de lixiviação é a temperatura ambiente ($20 \pm 5^\circ\text{C}$);
- no final, medir o pH e a condutividade e proceder à filtração através de um filtro $0,45 \mu\text{m}$.

Na Tabela A.7 é indicado um resumo das principais variáveis a estabelecer de acordo com a norma X 31-210.

Tabela A.7 – Variáveis relativas à norma AFNOR X 31-210.

Variável	Observações
Preparação da amostra	Subamostragem de forma a obter 100 g de sólido (base seca); O tamanho das partículas deve ser $< 4 \text{ mm}$.
Tipo de líquido	Água desionizada.
Líquido de lixiviação	pH natural (não há controlo externo de pH).
Método de contacto	Agitação do tipo <i>shaker</i> .
Razão líquido/sólido (L/S)	10 L de água por kg de sólido (base seca).
Tempo de contacto	24 h (para uma extracção) ou 16 h (para 3 extracções sucessivas).
Temperatura	Temperatura ambiente.
Separação do líquido do sólido	Membrana com poros de $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro.

A.7- Norma AFNOR X 31-211

Objectivo - determinar a quantidade lixiviável de componentes inorgânicos de resíduos sólidos após tratamento de solidificação (provetes).

Procedimento

- pesar o provete;
- submergir o provete num volume de água 10 vezes superior à massa do provete, colocando-o num suporte de forma que a água possa circular livremente em torno do provete. No presente estudo foi construído um suporte em PVC;
- colocar o sistema em agitação através de uma hélice com 120 rpm, estando o sistema fechado ao exterior;
- a duração de cada extracção é 16 ± 1 h, à temperatura ambiente;
- no final da extracção, deve medir-se o pH e a condutividade e proceder à filtração do lixiviado;
- o provete é preservado do ar durante cerca de 8 h até à subsequente extracção;
- no total devem ser realizadas 3 extracções.

Na Tabela A.8 é indicado um resumo das principais variáveis a estabelecer de acordo com a norma AFNOR X 31-211, e na Figura A.6 mostra-se um esquema do procedimento laboratorial.

Tabela A.8 – Variáveis relativas à norma AFNOR X 31-211.

Variável	Observações
Preparação da amostra	Provete de forma cilíndrica com diâmetro de 4 cm e altura de 8 cm $\pm 3\%$.
Tipo de líquido	Água desionizada.
Líquido de lixiviação	pH controlado pelo sólido (não há controlo externo de pH).
Método de contacto	Agitação do líquido através de agitador em hélice com 8 cm de diâmetro.
Razão líquido/sólido (L/S)	10 L de água por kg de sólido.
Tempo de contacto	16 h em cada uma das 3 extracções sucessivas.
Temperatura	Temperatura ambiente ($20 \pm 5^\circ\text{C}$).
Separação do líquido do sólido	Membrana com poros de $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro.

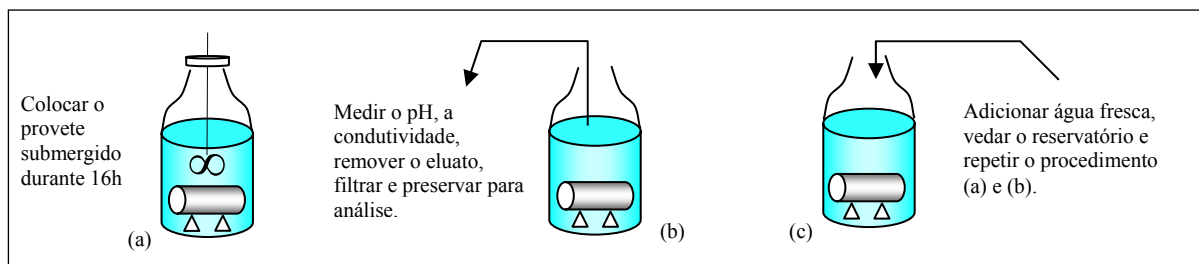


Figura A.6- Esquema laboratorial para efectuar extracções sucessivas aos provetes, de acordo com a norma X 31-211.

A.8- Norma AFNOR X 31-212

Objectivo - determinar a resistência dos provetes à compressão.

Procedimento

- colocar o provete cilíndrico (altura=8 cm e diâmetro=4 cm) em posição vertical entre as placas de uma prensa;
- aplicar uma carga na direcção axial do provete, aumentando a pressão a uma taxa de $0,63 \pm 0,25$ kN/s até se observar a ruptura. Registrar o valor da força, F_c , que corresponde à desintegração do provete. A Figura A.7 mostra um esquema do procedimento laboratorial;
- a resistência à compressão é calculada a partir da equação:

$$R_c = 10 F_c / (\pi D^2 / 4) \quad (\text{A.4})$$

onde R_c (MPa) é a resistência à compressão, F_c (kN) a força de compressão até à ruptura, D (cm) o diâmetro do provete (o factor 10 resulta da coerência de unidades).

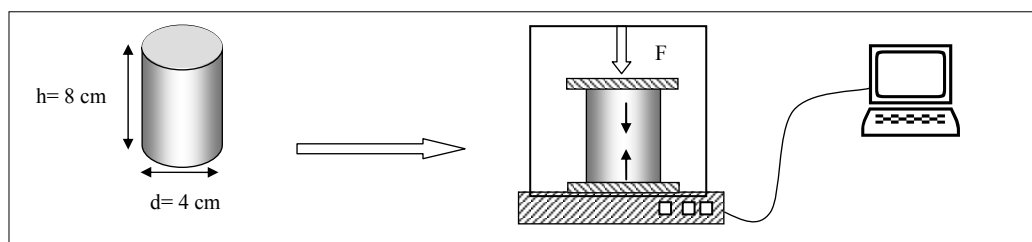


Figura A.7- Esquema dos ensaios de compressão de acordo com a norma AFNOR X 31-212.

A.9- Norma TCLP

Objectivo - determinar a mobilidade de espécies inorgânicas presentes em sólidos ou resíduos multifásicos. Permite avaliar a conformidade do material com os limites legais pré-definidos.

Procedimento

- determinar qual o tipo de líquido a usar, se com pH=4,93 ou 2,88. De acordo com a avaliação efectuada, no presente estudo o valor do pH seleccionado foi 2,88*;
- pesar 100 g de resíduo (em base seca);
- adicionar 2 L de solução com pH=2,88;
- colocar o reservatório fechado que contém a suspensão num agitador do tipo do indicado na Figura A.3.
- a duração do teste deve ser 18 h à temperatura ambiente;
- no final, medir o pH e a condutividade e proceder à filtração através de um filtro 0,6 μm .

Na Tabela A.9 é indicado um resumo das principais variáveis a estabelecer de acordo com a norma TCLP.

* O líquido de lixiviação foi preparado diluindo 5,7 ml de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ glacial com água destilada até perfazer 1L, resultando uma solução com pH=2,88.

Tabela A.9 – Variáveis relativas à norma TCLP.

Variável	Observações
Preparação da amostra	Subamostragem de modo a obter 100 g de sólido (base seca); O tamanho das partículas deve ser <9,5 mm.
Tipo de líquido	Solução de ácido acético com pH = 4,93 ou 2,88 (dependendo do tipo de material a testar).
Líquido de lixiviação	pH controlado pelo sólido (não há controlo externo de pH).
Método de contacto	Agitação através do equipamento indicado na Figura A.3.
Razão líquido/sólido (L/S)	20 L de água por kg de sólido (base seca).
Tempo de contacto	18 h.
Temperatura	Temperatura ambiente.
Separação do líquido do sólido	Membrana com poros de 0,6 µm de diâmetro.

A.10- Norma prEN 14429

Objectivo - avaliar a influência do pH na lixiviação de componentes inorgânicos (*As, Cd, Cr(VI), Cu, Ni, Pb, Zn, Cl, NO₃⁻, SO₄²⁻*). Determinar a capacidade de neutralização de ácidos (ANC).

Procedimento

- pesar uma determinada massa de material, M_s (no presente estudo foi de 25 g);
- preparar no mínimo 8 soluções, misturando água desmineralizada e ácido ou base, de modo que no final de 48h se obtenham eluatos com pH na gama de 4 a 12, incluindo uma com pH natural (sem adição de ácido ou de base). A diferença do pH entre dois valores consecutivos não deve exceder 1,5 unidades. No presente estudo, o pH natural do resíduo é maior que 12, pelo que se usou apenas ácido nítrico 3 M.
- O volume de solução a preparar, V , resulta da adição de uma determinada quantidade de ácido nítrico e água, de modo a verificar-se $L/S=10 \pm 2\%$:

$$V = 10 M_s = V_{H_2O} + V_{ácido} \quad (A.5)$$

- o período total de contacto (48 h) entre o sólido e o líquido consiste em 3 estágios:
 - Período A* - t_0 até $t_0 + 4$ h – adição das soluções aos sólidos em 3 porções idênticas;
 - Período B* - $t_0 + 4$ h até $t_0 + 44$ h - período de equilíbrio;
 - Período C* - $t_0 + 44$ h até $t_0 + 48$ h - verificação das condições de equilíbrio;
- as soluções são adicionadas ao resíduo durante o *Período A*, em 3 fracções de 1/3 cada:
 - 1ª fracção em t_0 ;
 - 2ª fracção em $t_0 + 30$ min;
 - 3ª fracção em $t_0 + 2$ h.
- Entre cada adição, a suspensão deve ser agitada num equipamento do tipo do indicado na Figura A.3;
- o pH é medido no final de 4 h, 44 h e 48 h, devendo a suspensão repousar cerca de 5 min antes de se medir o pH. Normalmente, existe libertação de gases (CO_2, H_2), pelo que se deve abrir os frascos com algum cuidado para não perder solução;
- as diferenças dos valores de pH medidos às 44 h e às 48 h não devem exceder 0,3 unidades. Se houver mais de 3 soluções para as quais esta diferença se observe, o tempo de lixiviação deve ser ajustado;
- o pH registado no final das 48 h é associado ao valor das concentrações medidas;
- filtrar a suspensão através de um sistema de vácuo, usando uma membrana com poros de 0,45 µm, a qual foi previamente lavada com HNO_3 e água desmineralizada;
- as soluções devem ser preservadas e acondicionadas até se proceder às quantificações;
- devem ser testadas soluções (brancas) para avaliar potenciais contaminações devido ao ácido usado, aos reservatórios de lixiviação ou ao sistema de filtração.

De referir que a maior dificuldade neste teste é estimar a quantidade de ácido a adicionar em cada solução, tendo em vista atingir um determinado valor de pH no final. Esta dificuldade resulta da capacidade de neutralização de ácidos do material, o que torna a variação de pH uma função não linear em relação ao volume de ácido.

Na Tabela A.10 é indicado um resumo das principais variáveis a estabelecer de acordo com a prEN 14429.

Tabela A.10 – Variáveis relativas à norma prEN 14429.

Variável	Observações
Preparação da amostra	Subamostragem de modo a obter quantidades representativas, devendo o tamanho das partículas ser <1 mm.
Massa	25 g.
Líquido de lixiviação	Prepara-se uma solução com uma determinada quantidade de água e HNO_3 (3M) de modo que no final de 48 h, o pH atinja um valor pré-determinado.
Tipo de líquido	Água desmineralizada + uma quantidade variável de ácido nítrico.
Método de contacto	Agitação através do equipamento indicado na Figura A.3.
Razão líquido/sólido (L/S)	10 L/kg base seca.
Tempo de contacto	48 h.
Temperatura	Temperatura ambiente.
Separação do líquido do sólido	Membrana com poros de 0,45 μ m de diâmetro.

A.11- Norma NF T 90-029

Objectivo - determinar a fracção solúvel (ou sólidos dissolvidos totais - TDS) resultante de evaporação de eluato.

Procedimento

- lavar um reservatório (por exemplo, cadinho de porcelana), levar a peso constante e registar a massa, M_o (g);
- medir uma quantidade de eluato, V(ml) (cuja fracção solúvel se pretende determinar), que conduza a uma massa de 100-200 mg depois de evaporado o líquido. O eluato deve ser filtrado antes de se medir TDS;
- evaporar o líquido do cadinho num banho de água a uma temperatura próxima dos 100°C. Se necessário, podem ser adicionadas várias porções de líquido até se obter um resíduo seco de massa adequada à determinação;
- colocar o cadinho numa estufa a 100-105°C até peso constante;
- retirar o recipiente da estufa e deixar arrefecer num exsiccador durante 15 min antes de registar a massa, M_1 (g);
- a fracção solúvel (FS) ou TDS, em g/L, é determinada pela expressão:

$$FS(g / L) = \frac{(M_1 - M_o)}{V} 1000 \quad (A.6)$$

- a fracção solúvel também pode ser expressa em % mássica, relacionando a equação anterior com a razão L/S (expressa em L/g):

$$FS(\%) = FS(g / L) \times (L / S) \times 100 \quad (A.7)$$

A.12- Método de digestão baseado no Método 3052- USEPA

Objectivo - determinar a composição total dos elementos inorgânicos (*Al, Sb, As, B, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Ta, V, Zn*).

Procedimento

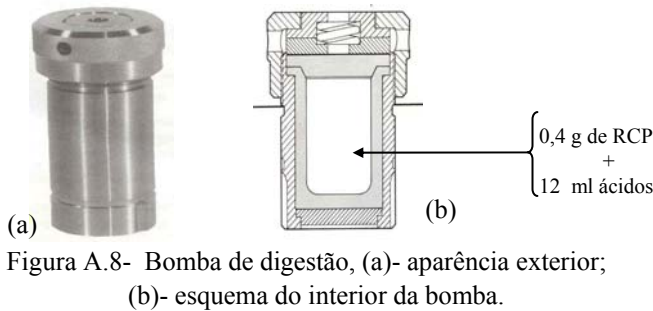
- pesar 0,4 g de amostra e colocá-la no reservatório da bomba de digestão;
- adicionar à amostra a mistura de ácidos: 9 ml HNO_3 (65%) + 3 ml HF (40%). Podem também ser usadas outras misturas de ácidos, tendo sido testado neste trabalho *aqua regia* [9 ml HCl (37%) + 3 ml HNO_3 (65%)] e apenas HNO_3 (65%);
- deixar repousar uns minutos a fim de se libertarem os gases formados após a adição da mistura de ácidos;
- selar a bomba de digestão (Figura A.8, Mod. 4744 – Parr) e colocá-la na estufa já aquecida a 150°C durante 6 h;
- deixar arrefecer a bomba de digestão antes da sua abertura durante cerca de 30 min;
- no caso da mistura de ácidos incluir HF , adicionar 50 ml de uma solução de ácido bórico (2,5% peso);
- filtrar através de membrana de 0,45 μ m e perfazer com H_2O até 100 ml.

Esta metodologia não corresponde exactamente ao Método 3052, tendo sido usada uma estufa do tipo câmara em vez de micro-ondas. Deve-se ter cuidados muito especiais no manuseamento do HF , dado ser muito perigoso quando em contacto com a pele ou quando inalado.

Na Tabela A.11 são indicadas as variáveis relativas ao método de digestão utilizado.

Tabela A.11 – Variáveis relativas à digestão ácida.

Variável	Observações
Preparação da amostra	Subamostragem de forma a obter uma quantidade representativa. O tamanho das partículas deve ser <1 mm.
Massa	0,4 g.
Tipo de líquido	9 ml HNO_3 (65%)+3 ml HF (40%); ou 12 ml de <i>aqua regia</i> ; ou 12 ml HNO_3 (65%)
Método de contacto	Sem agitação.
Razão líquido/sólido (L/S)	30 L/kg base seca .
Tempo de contacto	6 h.
Temperatura	150°C (estufa do tipo câmara).
Separação do líquido do sólido	Membrana com poros de 0,45 µm de diâmetro.



Características da bomba de digestão:

- marca: Parr
- modelo: 4744
- capacidade: 45 ml
- quantidade máxima: 2 g
- temperatura máxima: 250°C
- pressão máxima: 1800 psig
- reservatório para amostra: PTFE
- material do corpo: aço inox
- altura: 13,5 cm
- diâmetro: 6,3 cm

A.13- Norma NP EN 196-3

Objectivo - determinar o tempo de início e fim de presa de misturas de resíduo com cimento.

Procedimento

Os tempos relativos ao início e fim de presa foram determinados de acordo com a norma NP EN 196-3, através da utilização do equipamento indicado na Figura A.9.

Medição do tempo de início de presa:

- (i)- regular a posição da agulha para a posição zero da escala;
- (ii)- encher o molde tronco-cônico com a amassadura de cimento, de modo que a superfície livre fique lisa (colocar o molde sobre uma placa de vidro);
- (iii)- colocar a agulha, Figura A.9(c), sobre a superfície livre e deixar que esta penetre livremente na amassadura. Observar na escala graduada qual foi a penetração observada;
- (iv)- repetir o procedimento anterior até que a extremidade da agulha diste 4 mm do fundo do reservatório, sendo este tempo considerado o início da presa.

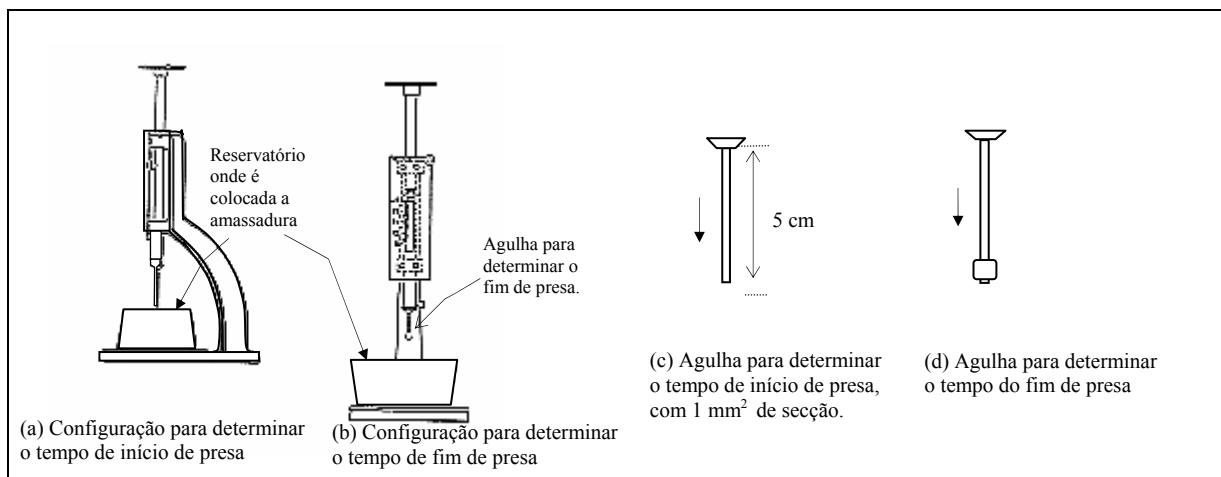


Figura A.9- Equipamento usado para determinar o tempo de presa (Aparelho de Vicat).

Medição do tempo de fim de presa:

- (i)- voltar o molde cheio, por forma a que a face do provete inicialmente em contacto com a placa de vidro esteja disponível para este teste;
- (ii)- trocar a agulha (c) pela agulha (d) (Figura A.9). Colocar a agulha em contacto com a superfície livre e deixar que esta penetre livremente no provete. Observar se a extremidade da agulha faz traço no provete;
- (iii)- repetir o passo (ii) até deixar de se observar o traço. O tempo correspondente é considerado o fim de presa.

A.14- Norma NF X 43-309

Objectivo - determinar a quantidade de cloro libertado nos gases, no processo de cozimento dos agregados.

Procedimento

- a quantidade de cloro libertado durante o cozimento dos agregados foi determinada utilizando a montagem indicada na Figura A.10, sendo introduzido no forno tubular um caudal de ar que arrasta os gases libertados dos agregados;
- a corrente gasosa passa posteriormente numa série de 3 reservatórios com água destilada, para promover eficazmente a absorção do cloro.

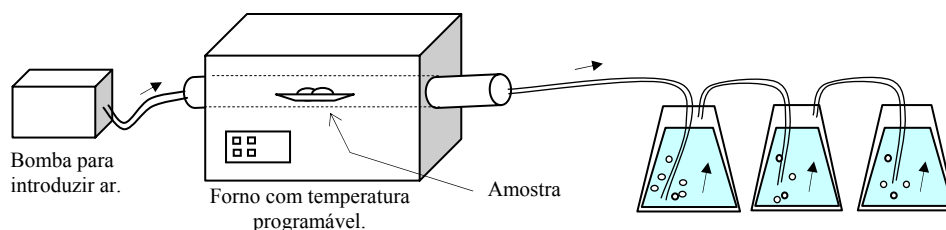


Figura A.10- Esquema laboratorial para determinar a quantidade de Cl libertada durante o cozimento de agregados leves.

A.15- Norma EN 1097-6

Objectivo - determinar a absorção de água (%) e a massa volúmica de agregados leves.

Procedimento

- calibração do picnómetro (com cerca de 330 ml):

Pesar o picnómetro seco, com a grelha no seu interior (M_p). Encher o seu volume com água e colocá-lo durante 1 h num banho a $22 \pm 1^\circ C$. Secar o exterior e pesar (M). O volume do picnómetro, V_p (ml), é calculado através da eq. (A.8), onde ρ_w é a massa volúmica da água a $22^\circ C$:

$$V_p = \frac{M - M_p}{\rho_w} \quad (A.8)$$

- pesar o picnómetro e a grelha, registando o seu peso (m_1);
- secar alguns agregados na estufa a $110 \pm 5^\circ C$ até massa constante (m_a). Deixar arrefecer até à temperatura ambiente e colocar dentro do picnómetro. Pesar o picnómetro contendo os agregados e a grelha (m_2);
- encher o picnómetro com água destilada a $22 \pm 1^\circ C$ até ao traço de referência e iniciar a contagem do tempo. Colocar o conjunto no banho termostaticado a $22 \pm 1^\circ C$, adicionando água sempre que necessário durante o ensaio, de modo a manter o seu nível no traço de referência;
- após um período de 5 min, retirar o conjunto do banho, agitar manualmente os agregados, de modo a retirar o ar ocluso. Voltar a encher o picnómetro com água até ao traço de referência. Secar o exterior e pesar (M_I);
- colocar de novo o picnómetro no banho e repetir o passo (v) após 15, 30 e 45 min e 1, 2, 4, 6, 9 e 24 horas;
- na medição da massa final às 24 h (M_F), remover a água do picnómetro. Transferir os agregados para um pano absorvente e seco para remover a água superficial, fazendo-os rolar sobre o pano no máximo durante 15 s. Pesar os agregados (M_w).

A absorção de água (como percentagem da massa seca) no tempo de medição final, W_F e nos tempos de medição intermédio, W_I é determinada pelas equações (A.9) e (A.10), respectivamente.

$$W_F = \frac{M_W - (m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{A.9})$$

$$W_I = W_F - \frac{(M_F - M_I)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{A.10})$$

A massa volúmica das partículas secas em estufa é determinada pela eq. (A.11), a qual traduz a relação entre a massa de uma amostra dos agregados secos e o seu volume dentro de água, incluindo os poros fechados e os poros acessíveis à água.

$$\rho_a = \frac{m_a}{(M_W - M_F + M) / \rho_W} \quad (\text{A.11})$$

A massa específica do material impermeável das partículas que traduz a relação entre a massa de uma amostra de agregados secos em estufa e o seu volume dentro de água incluindo quaisquer poros internos fechados mas excluindo poros acessíveis à água é determinada pela eq. (A.12).

$$\rho'_a = \frac{m_2 - m_1}{(M_p + (V_p \times \rho_W) + M_W - M_F) / \rho_W} \quad (\text{A.12})$$

A determinação de absorção de água foi também efectuada através da norma ASTM C127 5.5, a qual estabelece que se coloque 20 g de amostra (cerca de 12 agregados leves) numa estrutura totalmente permeável à água (por exemplo, meia de vidro), devendo os agregados ser submergidos em água durante 60 minutos. No final de retirar a água em excesso, fazendo movimentos rotativos e com a ajuda de um pano absorvente, efectua-se a pesagem da amostra (M_1). Os agregados devem depois ser secos a $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante, sendo a amostra novamente pesada (M_2). A percentagem de absorção é $[(M_1 - M_2) / M_2] \times 100$.

A.16- Procedimento para preparar os provetes na forma monolítica

Objectivo - preparar provetes cilíndricos após tratamento do resíduo com cimento.

Procedimento

O equipamento de mistura usado no tratamento do resíduo com cimento encontra-se esquematizado na Figura A.11, e foi seleccionado tendo em conta a norma EN 196-1 (1994), a qual descreve o procedimento para a determinação da resistência mecânica de cimento. As amassaduras consistiram em misturar em duas fases sequenciais o resíduo com água, ligante e RL (reagente líquido: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + ácido cítrico + água):

- na 1ª fase, mistura-se uma determinada quantidade de água destilada com o resíduo, durante 2 min no misturador indicado na Figura A.11;
- na 2ª fase adiciona-se à mistura uma quantidade de cimento pré-determinada, água e RL, e homogeneiza-se durante mais 2 min;
- a amassadura é introduzida nos moldes de plástico com geometria cilíndrica, Figura A.12, também em duas fases, para evitar a formação de bolhas de ar. Introduce-se cerca de metade do volume e procede-se a 60 batimentos verticais com o molde; depois de perfazer o volume total, efectua-se mais 60 batimentos;
- os provetes são, em geral, preservados dentro dos moldes antes de serem testados, num período não inferior a 28 dias. Após remoção do molde, a altura é ajustada consoante os testes a efectuar.

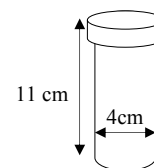
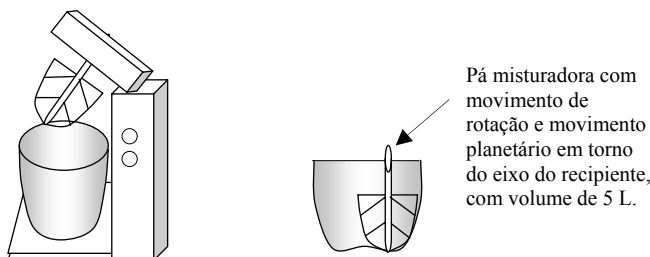


Figura A.11- Misturador utilizado para preparar as amassaduras para os provetes monolíticos.

Figura A.12- Moldes plásticos usados para conformar e preservar os provetes.

Apêndice B- Técnicas de análise

No decurso deste trabalho foram usadas diversas técnicas de análise, de entre as quais se destacam as referidas na Tabela B.1, onde é indicado o modelo e a marca do equipamento e os parâmetros quantificados.

Tabela B.1- Técnicas de análise utilizadas para quantificação de diversos parâmetros.

Secção	Técnica	Equipamento	Parâmetro(s)
B.1	Espectrofotometria de absorção atômica com chama - FAAS	3300 - Perkin Elmer	<i>Pb, Cd, Zn, Cr, Ni, Cu, K, Na, Ca, Si, Al, Fe</i>
B.2	Espectrofotometria de absorção atômica com câmara de grafite - GFAAS	AAAnalyst 600 - Perkin Elmer Avanta Ultra Z - GBC	<i>Pb, Cd, Cr</i>
B.3	Espectrofotometria de absorção atômica – gerador de hidretos	3300 - Perkin Elmer	<i>Hg</i> em amostras líquidas
B.4	Decomposição térmica e amalgamação	LECO AMA 254 Mercury analyser	<i>Hg</i> em amostras sólidas
B.5	Cromatografia iónica	Action Analyzer - Waters	<i>Cl, SO₄²⁻</i>
B.6	Análise elementar	EA 1108 - Fisons	<i>C, H, N, S, O</i>
B.7	Analizador automático de TOC	TOC 5000A-Shimadzu	TOC
B.8	Difracção de raios x - XRD	Philips PW1710	Minerais em fase cristalina
B.9	Fluorescência de raios x – XRF	Philips PW1480	Elementos e compostos
B.10	Microscopia Electrónica de Varrimento - SEM	JSM-5310 - JEOL	Morfologia
B.11	Espectrometria de difracção laser	LS 130- Coulter	Distribuição granulométrica
B.12	Picnometria de hélio	AccuPyc 1330 –Micromeritics	Massa específica real
B.13	Adsorção de azoto	ASAP 2000 – Micromeritics	Área da superfície específica
B.14	Porosimetria de mercúrio	PoreSizer 9320 –Micromeritics	Porosidade
B.15	Análise térmica simultânea - STA	Netsch STA 449C	Perda de massa e variações de calor em função da temperatura
B.16	Titulação com AgNO ₃		<i>Cl</i>

B.1- Espectrofotometria de absorção atômica com chama (FAAS)

A espectrofotometria de absorção atômica com chama (*Flame Atomic Absorption Spectrophotometry-FAAS*) foi a técnica mais usada ao longo deste trabalho, sendo por esta razão, o seu modo de funcionamento analisado com mais detalhe. Este método de análise é utilizado há mais de 40 anos para quantificar a concentração de diversos elementos que se encontram em solução, na gama dos ppm (mg/L). Técnicas similares alternativas ou complementares a FAAS são a GFAAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry*), ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*), ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) e ICP-TOF-MS (*Inductively Coupled Plasma- Time of Flight-Mass Spectrometry*). Na Figura B.1 indicam-se as possíveis gamas de aplicação de cada uma destas técnicas.

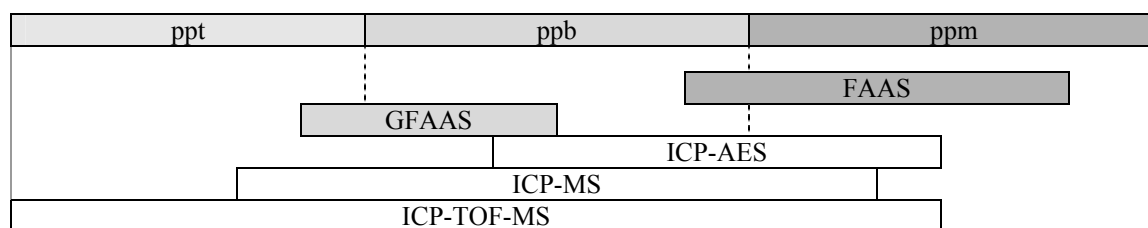


Figura B.1– Gamas de aplicação de diferentes técnicas de análise, para quantificar elementos em solução.

A Figura B.2 mostra de forma esquemática as principais fases envolvidas na técnica espectrofotometria de absorção atômica.

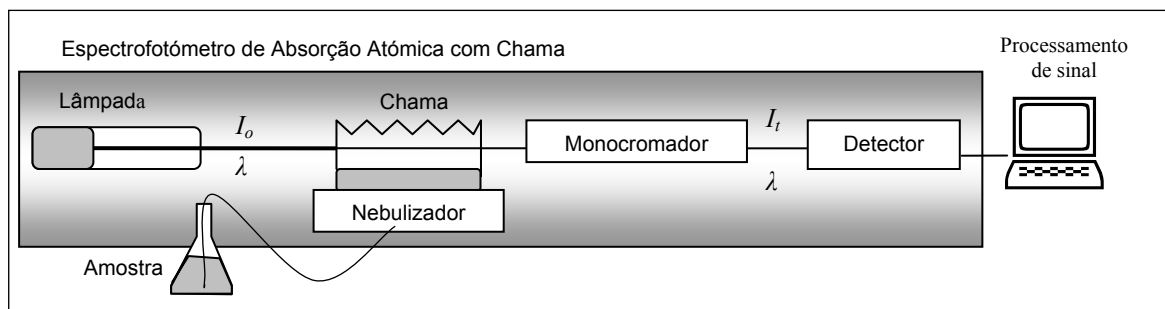


Figura B.2- Componentes principais da espectrofotometria de absorção atômica com chama (FAAS).

Os componentes principais da FAAS são a fonte de luz (lâmpada), o nebulizador e a chama, o monocromador, o detector (tubo fotomultiplicador), e o processamento do sinal elétrico. As lâmpadas usadas, foram do tipo *hollow cathode*, que permitem obter luz com uma determinada intensidade, I_0 e com um comprimento de onda preciso, λ , para especificamente ser absorvida pelos átomos alvo. O nebulizador permite aspirar pneumáticamente a amostra através de um tubo capilar e produzir micro gotas que vão ser dispersas na chama (com 5-10 cm de altura). A energia da chama, de ar-acetileno ($T_{\max}=2300^{\circ}\text{C}$) ou óxido nitroso- acetileno ($T_{\max}=2900^{\circ}\text{C}$) permite volatilizar a solução e obter átomos no estado fundamental. De acordo com o elemento a analisar, pode ajustar-se a razão fuel/oxidante, sendo possível obter (i)- chamas estequiométricas (com temperatura máxima); (ii)- chamas redutoras (o excesso de fuel ajuda a reduzir os óxidos de metais); e chamas oxidantes (o excesso de oxidante ajuda a quebrar compostos orgânicos). A função do monocromador é isolar a linha espectral emitida pela lâmpada, e evitar que a luz emitida pela chama atinja o detector. Após conversão em sinal elétrico, o processamento é efectuado computacionalmente.

O princípio de funcionamento da espectroscopia de absorção atômica consiste em obter átomos em fase gasosa e no estado fundamental dos elementos a quantificar, de modo a que a absorção de luz por aqueles átomos seja proporcional à concentração presente na solução líquida. A absorção atômica baseia-se no facto de que os átomos de um determinado elemento podem absorver luz de um comprimento de onda específico, λ . A quantidade de luz absorvida está directamente relacionada com a concentração de átomos na solução, através da Lei de Beer-Lambert*, a qual é traduzida pela eq. (B.1)

$$A = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{B.1})$$

sendo A a absorvância, ε o coeficiente de absorção molar ($\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$), L o comprimento óptico da luz na amostra (10cm), e C a concentração (mol/dm^3). A absorvância é definida por:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log(T) \quad (\text{B.2})$$

sendo a razão entre a luz transmitida, I_t e a luz incidente, I_0 , habitualmente designada por transmitância. Na prática, conhecendo I_0 e I_t , a concentração da solução pode ser calculada através da eq. (B.3), sem ser necessário conhecer explicitamente ε e L , uma vez que ao construir a recta de calibração (absorvância versus concentração), pode determinar-se apenas uma constante de proporcionalidade, k .

$$C = \frac{\log(I_0 / I_t)}{\varepsilon l} \Leftrightarrow C = k \log(I_0 / I_t) \quad (\text{B.3})$$

A relação linear entre a absorvância e a concentração numa solução, pressupõe que a luz é monocromática, que o comprimento óptico é constante, e que a amostra não exhibe fenómenos de fluorescência e fosforescência, que não existe difracção de luz e não existem variações temporais de concentração na amostra. Esta lei é normalmente válida até absorvâncias máximas de 0,25-0,3.

* *Lei de Lambert*- quando a luz monocromática passa através de um meio transparente, a taxa de decréscimo da intensidade, I , com a espessura do meio, L , é proporcional à intensidade de luz (sendo I_t a luz transmitida, I_0 a luz incidente e k a constante

de proporcionalidade: $-\frac{dI}{dl} = kI \Leftrightarrow I_t = I_0 e^{-kL}$

Lei de Beer- a intensidade de luz transmitida de uma amostra líquida, decresce exponencialmente à medida que a concentração da solução a analisar aumenta:

$$I_t = I_0 e^{-k_0 C}$$

Nas análises através de absorção atômica com chama, os aspectos mais importantes a considerar são: o estado de conservação das lâmpadas, e o alinhamento do feixe de luz com o queimador e o monocromador e o ajustamento do tipo e das condições de chama (temperatura). Um requisito essencial a verificar-se é a prévia filtração das amostras através de filtros 0,45 μm . Os elementos que podem ser analisados através desta técnica são os metais e metaloides (*Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Cr, Cs, Co, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Ag, Sb, Sn, Sr, Ta, V, Zn*). As gamas de linearidade dependem do elemento, sendo as consideradas no actual estudo indicadas na Tabela B.2

Tabela B.2 - Elementos analisados por FAAS e parâmetros mais importantes.

Elemento	λ (nm)	Gama linear (mg/L)	Limite de detecção (mg/L)	Limite de quantificação (mg/L)	Sensibilidade (mg/L)	Tipo de Chama
Al	309,3	100	0,03		1,1	ÓxiNitro-Acetileno
Ca	239,2	800	0,002	0,109	0,08	Ar-Acetileno
Cd	228,8	2	0,0073	0,022	0,016	Ar-Acetileno
Cr	357,9	5	0,0391	0,117	0,041	Ar-Acetileno
Cu	327,4	5	0,03	0,090	0,032	Ar-Acetileno
Fe	246,3	20	0,004		0,48	Ar-Acetileno
K	404,4	600	0,002	0,027		Ar-Acetileno
Na	330,2	500	0,002	0,03		Ar-Acetileno
Ni	232,0	2	0,00484	0,145	0,042	Ar-Acetileno
Pb	283,3	20	0,03	0,090	0,19	Ar-Acetileno
Si	251,6	150	0,1		2,1	ÓxiNitro-Acetileno
Zn	213,9	1	0,0062	0,018	0,011	Ar-Acetileno

Os comprimentos de onda, λ , usados para cada elemento são os indicados na Tabela B.2, sendo possível em cada caso obter rectas de calibração na gama referida. Contudo, para alguns elementos é possível seleccionar comprimentos de onda alternativos, dependendo da concentração na amostra. Se a concentração for baixa deve ser escolhido o λ que permite maior sensibilidade. O limite de detecção é definido como sendo a menor concentração de um elemento que pode ser medida, tendo em conta a amplitude do sinal e o ruído da linha de base. Este parâmetro é habitualmente definido como a concentração que conduz a uma absorvância 2 ou 3 vezes a magnitude da linha de base. O ruído associado à linha de base pode ser estatisticamente quantificado fazendo 10 ou mais réplicas no branco e determinando o desvio padrão associado. O limite de quantificação é definido como a concentração que conduz a um sinal de absorvância 2 ou 3 vezes superior ao desvio padrão do branco. Os limites de detecção e quantificação indicados na Tabela B.2 foram determinados experimentalmente, sendo em geral próximos dos referidos no manual do equipamento [Beaty, 1988]. A sensibilidade é definida como a concentração de um elemento (mg/L) requerida para produzir um sinal de 1% de absorvância (0,0044 unidades de absorvância). A calibração considerada foi sempre do tipo linear, tendo sido usados no mínimo 3 padrões preparados a partir de soluções comerciais de 1000ppm, numa matriz de HNO_3 a 0,5%.

Durante a análise podem ocorrer interferências químicas (afectam a concentração de átomos no estado fundamental que estão na chama) e interferências espectrais (impedem a medida correcta da absorvância). As interferências químicas podem dever-se à formação de compostos estáveis (óxidos) ou sais refractários (CaPO_4), e à ocorrência de ionização ou excitação. As interferências espectrais podem resultar da absorção molecular ou da existência de difracção de luz provocada pela presença de partículas. Também a matriz pode provocar interferências analíticas, podendo ocorrer diminuição ou aumento de sinal, como consequência da amostra e dos padrões diferirem significativamente ao nível da viscosidade e tensão superficial.

B.2- Espectrofotometria de absorção atômica em câmara de grafite (GFAAS)

A diferença fundamental entre a absorção atômica com chama (FAAS) e a absorção atômica em câmara de grafite (GFAAS) é que neste último método a atomização é provocada através de uma descarga eléctrica (processo electrotérmico) num tubo de grafite.

O princípio de funcionamento da GFAAS requer também uma fonte de luz (lâmpada), monocromador, detector e processamento de sinal. As principais vantagens da GFAAS são os baixos limites de detecção que são conseguidos nesta técnica (Figura B.1), sendo contudo um método mais dispendioso e moroso. Em termos operacionais, o processamento de uma análise decorre em 5 fases sequenciais:

- i)- injeção automática de 5-25 μL de amostra no tubo de grafite, aspirada de um amostrador automático;
- ii)- secagem da amostra ($\approx 100^\circ\text{C}$);

- iii)- pirólise da amostra ($\approx 300-950^{\circ}\text{C}$);
- iv)- atomização da amostra ($\approx 1500-2700^{\circ}\text{C}$), sendo realizada nesta fase a leitura da absorvância;
- v)- limpeza do tubo ($\approx 2300^{\circ}\text{C}$).

As fases anteriores são programáveis, sendo seleccionada a taxa de aquecimento, a temperatura, e a duração de cada fase. Nas fases *ii*), *iii*) e *v*) é usado árgon como gás de arrastamento, sendo o seu fluxo interrompido na fase *iv*) para não haver perda de átomos do elemento a determinar.

Interferências

Apesar do problema da formação de óxidos ser muito atenuado na GFAAS, uma vez que a atomização ocorre numa atmosfera inerte, esta técnica está ainda sujeita a interferências:

- i)- devido ao elevado número e quantidade de espécies que fazem parte da matriz da amostra podem surgir interferências espectrais (absorção de luz por outros elementos ou compostos que não o elemento alvo);
- ii)- a luz de determinado comprimento de onda específico para um elemento alvo, pode ser também difractada por moléculas em fase gasosa, partículas de sais e vapores;
- iii)- se o elemento alvo não for totalmente volatilizado durante a fase de atomização, podem surgir efeitos de memória (podendo este problema ser detectado com recurso a brancos entre as análises);
- iv)- a presença de grandes quantidades de matéria orgânica e aniões é sempre negativa;
- v)- formação de carbonetos, a qual conduz à lenta libertação dos metais;
- vi)- possíveis contaminações, uma vez que se está a usar uma técnica extremamente sensível.

Efeito de Zeeman

Quando se pretende quantificar elementos numa gama tão baixa de concentração (ppb), a absorção de luz pela matriz onde se encontra o elemento alvo não pode ser desprezada, devendo ser descontada à quantidade total de luz absorvida. Existem duas estratégias para corrigir este efeito: através de uma lâmpada de deutério ou através do efeito de *Zeeman*. O corrector mais adequado é o que utiliza o efeito de *Zeeman*, o qual apesar de descoberto em 1897 por Pieter Zeeman (prémio Nobel da Física em 1902), e de ter começado a ser usado na década de 70, só nos anos 90 teve desenvolvimentos tecnológicos significativos ao nível da sua aplicação na GFAAS. O efeito de *Zeeman* consiste na sub-divisão dos níveis de energia em 3 ou mais, por aplicação de um campo magnético (Figura B.3). Esta subdivisão dos níveis de energia origina também uma subdivisão das linhas espectrais. Os elementos dos Grupos IIA e IIB (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg) exibem um efeito de *Zeeman* normal (subdivisão em 3 componentes: σ^- , π , σ^+). Todos os outros elementos exibem um efeito de *Zeeman* anómalo, ocorrendo uma subdivisão em mais de 3 níveis.

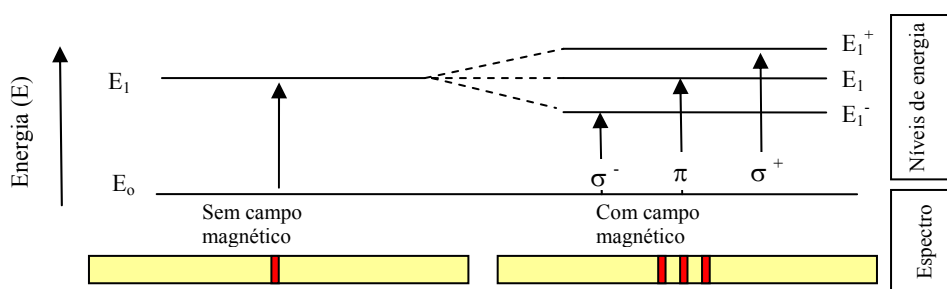


Figura B.3- Representação esquemática do efeito da aplicação de um campo magnético nos níveis de energia.

O equipamento usado neste trabalho foi o modelo *Avanta Ultra Z - GBC*, o qual usa um efeito de *Zeeman* longitudinal (o campo magnético é aplicado em paralelo com o feixe de radiação, sendo possível neste caso eliminar as componentes π do espectro e observar as componentes σ) combinado com o efeito de *Zeeman* transversal (campo magnético aplicado directamente na “nuvem” de átomos). Durante a fase de atomização são efectuadas alternadamente dois tipos de medições de absorvância: com e sem campo magnético activado. Sem o campo magnético aplicado é feita uma leitura para medir a absorvância total da amostra (radiação absorvida pelo elemento de interesse e pelo material que exhibe absorvância não específica). Com o campo magnético aplicado é lida a absorvância relativa às transições σ , as quais se devem principalmente a interferentes, e portanto é desta forma quantificada a absorvância devida ao *background*. A absorvância do elemento alvo é determinada por diferença, subtraindo a absorvância *background* à absorvância total. O modelo *Avanta Ultra Z* permite a variação de campo magnético desde 0,7 e 1,1 T, e optimizando este parâmetro é possível aumentar o sinal relativo aos componentes σ , pelo que a sensibilidade analítica pode ser aumentada e os limites de detecção diminuídos.

Modificadores

Nas análises através de GFAAS é fundamental o recurso a modificadores de matriz, os quais ao reagir com o elemento de interesse podem estabilizar os estados electrónicos de valência. Por outro lado, os modificadores podem actuar também ao nível dos compostos interferentes presentes na matriz, aumentando a volatilidade ou condicionando as condições obtidas no tubo durante a atomização. Na Tabela B.3 indicam-se os modificadores habitualmente usados na determinação de *Pb*, *Cd* e *Cr*. Em termos de execução experimental é importante otimizar os parâmetros indicados na Tabela B.4

Tabela B.3- Modificadores mais comuns para analisar o *Pb*, *Cd* e *Cr* através de GFAAS.

Elemento	Modificador	Observações/referências
<i>Pb</i>	1% NH ₄ H ₂ PO ₄	Dihidrogenofosfato de amónia
	1% NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0.3% Mg(NO ₃) ₂	
	1% (NH ₄) ₂ HPO ₄	Hidrogeno fosfato de diamónia
	1% Ni(NO ₃) ₂ HF	Nitrato de níquel Ácido fluorídrico
<i>Cd</i>	1% NH ₄ H ₂ PO ₄	Dihidrogenofosfato de amónia
	1% NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0.3% Mg(NO ₃) ₂	
	1% (NH ₄) ₂ HPO ₄ HF	Hidrogeno fosfato de diamónia Ácido fluorídrico
<i>Cr</i>	0,3% Mg(NO ₃) ₂	Nitrato de magnésio
	0,1% C ₆ H ₈ O ₇	Ácido cítrico
	1 % PdCl ₃	Cloreto de paládio

Tabela B.4- Parâmetros a otimizar durante as análises na GFAAS.

Fase	Objectivo
Alinhamento de pipeta	A gota de amostra + modificador deve ser colocada sempre na mesma posição.
Fase de secagem	Os tempos e as temperaturas devem ser fixados de modo a que a secagem seja gradual mas total, sem que a amostra entre em ebulição.
Pirólise	A temperatura e os tempos (rampa e duração) devem ser otimizados para o máximo da absorvância versus temperatura de pirólise, garantindo que não ocorre ebulição.
Atomização	A duração desta fase é em geral ≈2 s. A temperatura determina o valor da absorvância, pelo que deve ser optimizada. O desvio padrão entre réplicas deve ser menor que 5%.
Intensidade do campo magnético	Este parâmetro deve ser o último a ser ajustado, procurando a absorvância máxima com um desvio padrão mínimo.

Controlo de Qualidade

Devem ser consideradas uma série de medidas para assegurar a qualidade das quantificações, tais como brancos, amostras de controlo, testes de detecção de interferências (testes de recuperação, testes de diluição). Deve ser considerada a calibração através do método da adição, quando a matriz é complexa ou a viscosidade e a tensão superficial diferem consideravelmente dos padrões aquosos.

Calibração pelo método da adição

Num processo de calibração normal, os padrões são soluções aquosas preparadas a partir de soluções concentradas (normalmente 1000ppm), e a recta tem a forma:

$$Abs = a \times C \tag{B.4}$$

sendo a absorvância (*Abs*) proporcional à concentração (*C*), com declive *a* (recta 1, Figura B.4). A ordenada na origem pode não ser exactamente zero, mas deverá sempre ser próxima desse valor.

A calibração obtida através do método da adição (recta 2, Figura B.4) pode ser traduzida por:

$$Abs = a \times C + b \tag{B.5}$$

sendo *b* a ordenada na origem, neste caso diferente de zero.

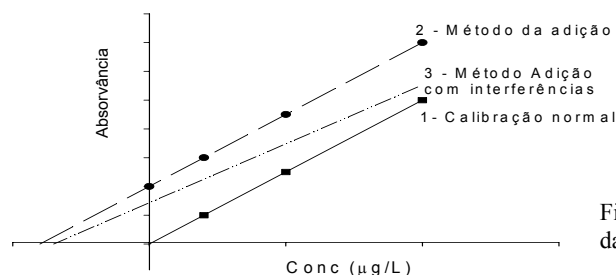


Figura B.4- Tipos de calibração: (1)- normal; (2)-método da adição; (3)-método da adição com interferências.

A metodologia experimental consiste em adicionar uma determinada quantidade de amostra às soluções de padrão de diferente concentração, havendo portanto, uma translação da curva de calibração no sentido positivo do eixo da absorvância. Inicialmente a concentração da amostra que é adicionada às soluções padrão não é conhecida, mas pode ser determinada pela intercepção da recta com o eixo de concentração:

$$0 = a \times C_o + b \Leftrightarrow C_o = |-b/a| \quad (\text{B.6})$$

A recta pode então ser usada para determinar a concentração de amostras similares à usada na calibração, sendo a concentração calculada através da eq. (B.7)

$$C = (Abs - b) / a + C_o \quad (\text{B.7})$$

Quanto mais distinta for a matriz a analisar de uma solução aquosa, mais se justifica a utilização deste método de calibração.

B.3- Espectrofotometria de absorção atômica - gerador de hidretos (HGAAS)

Nesta técnica promove-se a geração de hidretos dos metais a analisar (*Hg, As, Se, Sb, Sn*), num reservatório externo, por adição de um agente redutor adequado. Os produtos de reacção são então conduzidos para a chama e os elementos alvo são analisados da mesma forma que na técnica convencional de chama (FAAS). A principal vantagem da técnica de gerador de hidretos é permitir a quantificação de elementos que estejam presentes em solução na ordem das $\mu\text{g/L}$. A principal desvantagem é a dependência dos resultados de uma série de parâmetros operacionais, tais como o estado de valência do elemento, o tempo de reacção, a pressão dos gases, a concentração do ácido e a temperatura da célula. Por outro lado, a formação de hidretos pode ser diminuída por vários elementos que são muito frequentes na matriz, podendo então surgir interferências químicas. Os potenciais interferentes são metais facilmente reduzidos (*Cu, Ag, Hg*), elevadas concentrações de metais de transição ($> 200 \text{ mg/L}$) e agentes oxidantes (por exemplo, óxidos de nitrogénio).

B.4- Decomposição térmica e amalgamação para determinação de Hg

O mercúrio total (orgânico e inorgânico) presente em amostras sólidas pode ser também determinado por espectrofotometria de absorção atômica, se a amostra for previamente decomposta eletrotermicamente e os vapores pré-concentrados em amálgama de ouro. O equipamento utilizado foi um auto-analisador de mercúrio *LECO AMA-254*, sendo esta técnica recomendada para resíduos de combustão, carvão e solos. Experimentalmente a determinação de mercúrio em sólidos envolve 3 fases: decomposição, amalgamação e detecção (Figura B.5). A amostra de massa conhecida (60-80 mg) após ter sido liofilizada ou seca a temperatura menor que 40°C , é colocada num porta amostras e introduzida num tubo catalítico. Nesta fase de decomposição, a temperatura é controlada no interior do tubo, sendo a amostra aquecida até 120°C ($\approx 60 \text{ s}$) seguida de decomposição térmica a 550°C ($\approx 200 \text{ s}$). Os produtos da decomposição são arrastados através de um fluxo de oxigénio para uma segunda parte do tubo catalítico contendo um catalisador adequado. Nesta zona do tubo, a decomposição é finalizada e ficam retidos no catalisador os óxidos de *N, S*, halogéneos e outros compostos que interferem na análise subsequente.

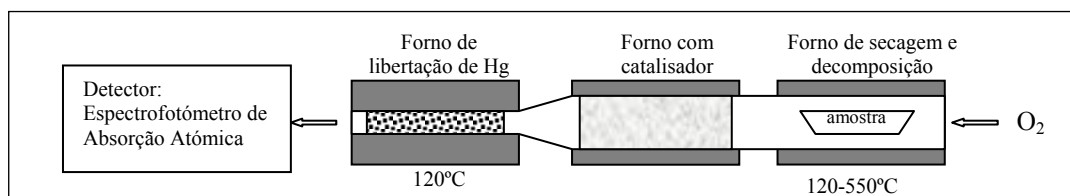


Figura B.5- Esquema da decomposição térmica e amalgamação para análise de Hg em sólidos.

Os produtos da decomposição já depurados são arrastados pelo fluxo de oxigénio para uma amálgama de ouro onde o mercúrio fica retido (fase de amalgamação). Na fase final, a amálgama é aquecida a 120°C , o mercúrio é libertado e arrastado para uma célula de quartzo também a 120°C (para evitar condensação de vapor de água), sendo o Hg medido por absorção atômica num comprimento de onda de $253,7 \text{ nm}$ (fase de detecção). Em média, cada determinação requer 5 min, sendo necessários mais 2 min para arrefecimento. Para cada amostra são analisados 3 réplicas e a exactidão dos resultados é determinada através da análise de materiais de referência. O limite de detecção é de $11,8 \text{ ng/g}$ e o erro do método é inferior a $0,5 \%$.

B.5- Cromatografia iónica

A cromatografia iónica é o método recomendado pela *USEPA* para determinar aniões (Cl^- , F^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}). O princípio de funcionamento baseia-se na separação dos diferentes aniões numa coluna adequada, através da passagem de uma fase móvel por uma fase estacionária, obtendo-se um cromatograma susceptível de ser quantificado mediante curvas de calibração. Os diferentes aniões são identificados com base nos tempos de retenção característicos. O equipamento usado foi o *Action Analyser - Waters*, constituído por 3 módulos: unidade de manuseamento de fluxos, detector e controlador (Figura B.6).

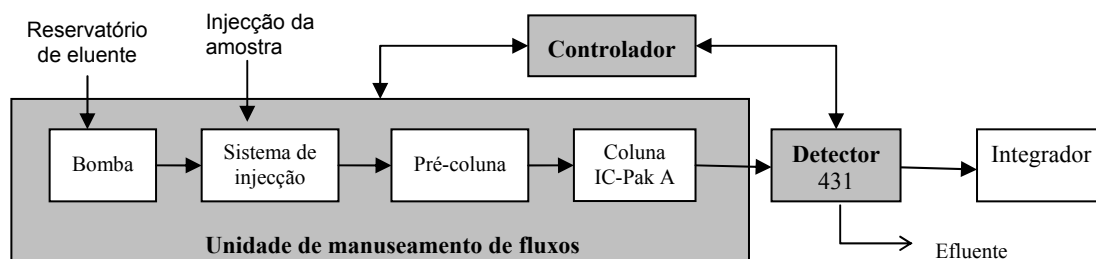


Figura B.6– Configuração do sistema de cromatografia iónica do *Action Analyser - Waters*.

A fase móvel usada foi uma solução de borato/gluconato de sódio, preparada de acordo com o procedimento indicado no manual do equipamento. Durante as análises, foi borbulhado hélio no reservatório que contém a fase móvel, para remover as eventuais microbolhas de ar. A desgasificação do eluente é um aspecto importante na cromatografia iónica, permitindo a estabilidade da linha de base, reprodutibilidade dos tempos de retenção, operação de bombagem estável e reprodutibilidade nas quantificações. Nas análises foi usado um caudal de eluente de cerca de 1,2 ml/min e injectados 100 μ L de amostra. A Figura B.7 mostra um cromatograma obtido a partir de padrões de concentração conhecida.

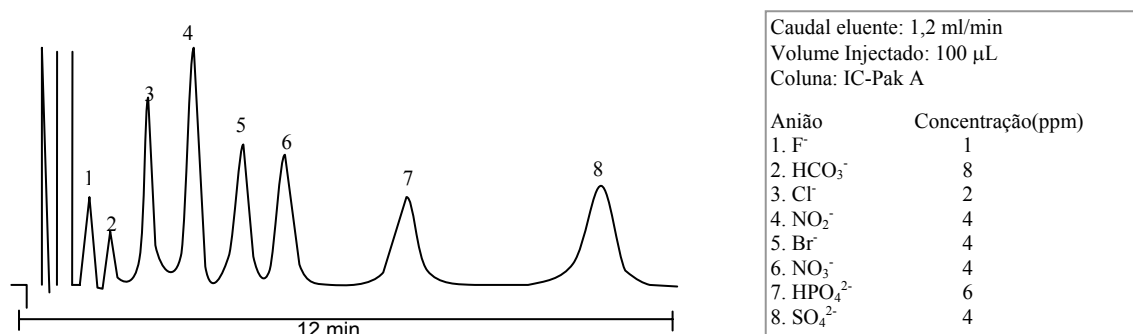


Figura B.7- Cromatograma obtido por cromatografia iónica, por injeção de padrões de concentração conhecida.

Foram construídas curvas de calibração a partir de padrões de 1000 ppm de cloro e sulfato, preparados a partir de sais de sódio ($NaCl$ e Na_2SO_4) e água *Milli-Q*, sendo os padrões de Cl^- e SO_4^{2-} combinados em concentrações apropriadas, de modo a obter por cada injeção um ponto para cada recta. As rectas de calibração (área de pico *versus* concentração) foram obtidas com 3 pontos no mínimo, sendo cada ponto a média de 3 injeções. Algumas análises foram efectuadas com recurso a calibrações com padrão interno (HPO_4^{2-}) preparado a partir de KH_2PO_4 , para evitar sempre que possível a re-calibração. A elevada concentração de Cl^- em algumas amostras requeria também elevadas diluições, o que inviabilizava a possibilidade de quantificar simultaneamente os iões SO_4^{2-} . Para além da morosidade da calibração, cada análise em cromatografia requer cerca de 10-12 min.

B.6- Análise elementar

O equipamento *EA 1108 CHNS-O – Fisons* permite determinar simultaneamente a quantidade total de *C*, *H*, *N* e *S* presente em amostras sólidas, e adicionalmente *O*, com o recurso a um reactor apropriado. A execução experimental consiste em pesar 2 mg de amostra em cápsulas de estanho (para *C*, *H*, *N* e *S*) ou prata (para *O*), as quais são seladas, removendo o máximo possível de ar. As amostras são colocadas num amostrador automático, para serem introduzida num reactor a fim de serem oxidadas. O princípio de funcionamento para

determinar *C*, *H*, *N* e *S* baseia-se na oxidação instantânea de todas as substâncias orgânicas e inorgânicas e respectiva conversão em produtos de combustão (N_2 , N_xO_y , CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 , etc.), utilizando O_2 de elevada pureza. Esta oxidação ocorre num reactor que está a cerca de 1800°C. Os gases de combustão são conduzidos para um forno (reactor) que está aquecido a 900°C, utilizando *He* como gás de arraste, para aí serem reduzidos ou oxidados a N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 , através de *Tungsténio anídrico* (catalisador oxidado) e cobre (catalisador reduzido). O excesso de oxigénio é quimicamente transformado em CuO , de modo que nenhum O_2 fique retido na zona catalítica. Estes compostos (N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2) são conduzidos a uma coluna cromatográfica, onde são separados e posteriormente detectados num detector de condutividade, o qual produz um sinal proporcional à concentração dos componentes da mistura. O composto que tem menor tempo de retenção é N_2 , depois CO_2 , H_2O e finalmente SO_2 , sendo o tempo de análise cerca de 15 min. As rectas de calibração são preparadas com padrões comerciais (sulfânil amida e BBOT). Dada a reduzida quantidade de amostra (2 mg), deve garantir-se a sua representatividade e eventualmente proceder-se a moagem. O limite de determinação de *C*, *H*, *N* e *S* pode atingir 0,05% em massa (500 ppm) com uma incerteza menor que 0,02%.

Na análise do oxigénio, a amostra sofre uma combustão *flash* numa atmosfera de *He*, sendo os gases conduzidos a um reactor com enchimento de níquel sobre carbono, para que o O_2 seja libertado na forma de CO . Para além do CO , também o N_2 chega à coluna cromatográfica, sendo estes gases separados e detectados num detector de condutividade. A calibração é realizada com materiais de referência, e as potenciais interferências são agora os elementos alcalinos e alcalino-terrosos, e compostos de silício, os quais ao formarem compostos estáveis com o oxigénio não podem ser reduzidos pelo carbono do reactor.

B.7- Carbono Orgânico Total (TOC)

O princípio de funcionamento do *TOC 5000A – Shimadzu*, para determinar o carbono orgânico total, TOC, em amostras líquidas consiste na oxidação da amostra injectada e na determinação do CO_2 libertado durante a oxidação através de um detector do tipo *NDIR (Non-Dispersive Infrared Detector)*. Este tipo de detector permite a medição de vários gases com base nas características da energia absorvida na região dos infravermelhos ($750 \text{ nm} < \lambda < 25 \text{ }\mu\text{m}$). O equipamento usado permite determinar o carbono orgânico total, TOC, presente na amostra, através da medição do carbono total (TC) e do carbono inorgânico (IC):

$$TOC = TC - IC \quad (B.8)$$

Um pequeno volume de amostra ($\approx 30 \text{ }\mu\text{L}$) é injectado em triplicado para determinação de TC e IC, bem como para a construção das curvas de calibração. A recta de calibração para o TC foi construída a partir de uma solução de 1000 ppm de hidrogeno ftalato de potássio [$C_6H_4(COOK)(COOH)$], preparada por dissolução de 2,125 g num litro de água. O padrão de 1000 ppm para o IC foi preparado a partir da dissolução de 3,50 g de $NaHCO_3$ e 4,41 g de Na_2CO_3 num litro de água.

B.8- Difracção de raios x (XRD)

A difracção de raios x (*XRD- x-ray diffraction*) baseia-se no facto do comprimento de onda dos raios x serem da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas, e como tal as redes cristalinas dos minerais podem funcionar como redes de difracção. Quando se faz incidir raios x sobre uma amostra, resultam difracções específicas dos compostos cristalinos presentes. Esta técnica permite conhecer de forma qualitativa ou quantitativa (análise mais complexa) os minerais presentes numa determinada amostra desde que se encontrem em fase cristalina. A difracção dos raios x através de uma estrutura cristalina é descrita pela lei de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (B.9)$$

onde *d* é a distância entre os planos atômicos da mesma natureza, θ o ângulo formado entre os raios incidentes e os planos reflectores do cristal, λ o comprimento de onda dos raios x incidentes (monocromáticos), sendo o mesmo que o dos raios x difractados; *n* é a ordem dos feixes de raios x difractados. A Figura B.8 mostra de modo esquemático a Lei de Bragg também conhecida por lei das reflexões selectivas. Para determinados valores de θ existe uma interferência construtiva resultando um reforço na amplitude global do feixe difundido de modo a poder ser detectado. Neste estudo o equipamento usado foi um *Philips* com controlador *PW1710* e goniómetro *PW1820*, registando-se a intensidade das riscas de difracção com os valores dos ângulos de incidência (2θ) na forma de difractograma. A fonte de radiação usada foi um ânodo de cobre, $Cu \text{ K}\alpha$, com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA tendo o ângulo 2θ variado entre 2 e 60°. Para identificação dos minerais recorreu-se à

comparação com difractogramas de padrões de referência presentes na base de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

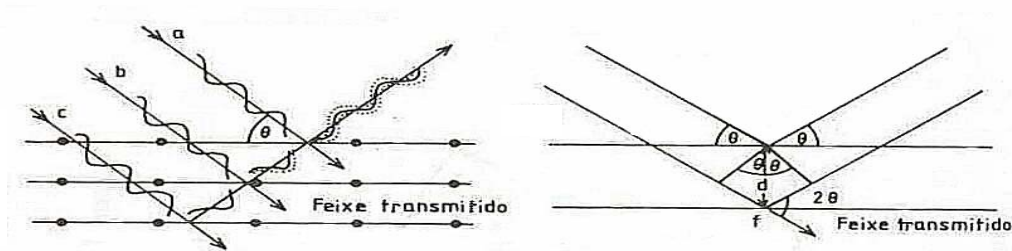


Figura B.8.- Lei de Bragg ou das reflexões selectivas [Sousa e Gomes, 1990].

B.9- Fluorescência de raios x (XRF)

A fluorescência de raios x (XRF- *x-ray fluorescence*) tem por base o efeito da absorção fotoelétrica. Ao incidir um feixe de raios x policromático de energia apropriada sobre um material (cristalino ou não), os átomos das espécies químicas emitem raios x secundários ou de fluorescência que lhe são característicos. A identificação dos raios de fluorescência permite identificar as espécies química que lhe deram origem e determinar a concentração desses compostos ou espécies. Também a lei de Bragg, eq. (B.9), está na base da interpretação dos espectros, embora as variáveis intervenientes tenham um significado diferente do referido na técnica de XRD. O comprimento de onda, λ , é relativo aos raios x secundários ou de fluorescência, d a equidistância de uma família de planos atômicos, θ o ângulo que determinado raio x secundário faz com a superfície do cristal analisador. O equipamento usado foi um espectrómetro *PW1480 - Philips*, tendo sido feito um pré-tratamento da amostra que consistiu na secagem a 110°C e moagem até 75 μ m. Para as análises qualitativas, as amostras (3-4 g) foram prensadas na forma de pastilha com uma cera apropriada e o tempo de análise foi cerca de 10 min. Para as análises quantitativas, o procedimento consistiu na fusão em forma de pérola. As amostras são neste caso previamente calcinadas a 1000°C, durante 1 h, e misturadas com $Li_2B_4O_7$ (66,5%) e $LiBO_2$ (33,5%) numa proporção de 1 g de amostra para 10 g de fundente. A quantificação é efectuada através de curvas de calibração construídas a partir de materiais de referência, com uma composição próxima da amostra. Neste caso, a análise é elementar e sequencial (quantificando-se um óxido de cada vez), e decorre em cerca de 10min.

B.10- Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Na microscopia electrónica de varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscopy*), faz-se incidir na amostra um feixe de electrões de média energia (5 a 50 keV) os quais provocam a geração de electrões secundários devido a colisões elásticas. Deste modo, é possível utilizar as radiações reflectidas para obter imagens com grande profundidade de campo. As variações topográficas da amostra favorecem a reflexão dos electrões em certas direcções e desfavorecem-na noutras. Com detectores localizados em posições diametralmente opostas é possível obter imagens que revelam os detalhes topográficos da amostra. As análises efectuadas foram realizadas no equipamento *JSM 5310 - Jeol*, o qual permitiu obter ampliações até 5000 \times . As imagens foram obtidas sem qualquer pré-tratamento das amostras, tendo sido observadas sobre fita de carbono. A qualidade das imagens obtidas depende principalmente da dispersão das partículas, do contraste e da focagem.

B.11- Espectrometria de difracção laser (LDS)

A determinação da distribuição granulométrica das partículas baseou-se sobretudo na espectrometria de difracção laser (LDS - *laser diffraction spectrometry*), tendo sido usado o equipamento *LS 130 - Coulter*. A técnica de dispersão de luz neste caso é do tipo dinâmica, e consiste em fazer incidir um feixe de luz laser polarizada numa suspensão de partículas, as quais constituem o meio dispersor. A dispersão de luz depende do tamanho, da forma e da homogeneidade das partículas, do índice de reflexão, do comprimento de onda da luz incidente e do ângulo de incidência. A luz dispersa é analisada num detector colocado a um ângulo θ . As principais vantagens desta técnica são o reduzido tempo de análise e a estimativa do tamanho de partículas numa gama alargada, sendo a preparação da amostra simples, não intrusiva e com custo de análise relativamente

baixos [Figueiredo, 1996]. As análises requerem uma pequena quantidade de amostra (100-200 mg), a qual é dispersa em 60-70 ml de água, adicionando-se 1 ou 2 gotas de um agente dispersante comercial. A suspensão mantém-se em agitação (com um ímã), pipetando-se alguns mililitros para o equipamento de análise. O modelo óptico usado para traduzir o padrão de dispersão de luz para a distribuição do tamanho de partículas, foi o modelo de Fraunhofer. Nesta teoria, apenas a luz difractada é tida em conta, e como tal o modelo é mais adequado para partículas opacas ou maiores do que o comprimento de onda usado. O equipamento utilizado permite analisar partículas na gama de 0,1 a 1000 µm, e para obter a distribuição, a suspensão circula através de um circuito fechado durante cerca de 1 min. A distribuição do tamanho de partículas é obtida em % de volume, apesar de ser a área projectada o parâmetro medido.

B.12- Picnometria de gás

A picnometria de gás (hélio) permite determinar a densidade real de um material, e neste estudo foi usado o *AccuPyc 1330 –Micromeritics*. O princípio de funcionamento desta técnica está esquematizado na Figura B.9, e consiste na introdução de um volume de amostra, V_s , numa câmara de volume conhecido, V_a ($=12,1523 \text{ cm}^3$); com a válvula fechada, preenche-se esta câmara com hélio até à pressão, P_1 , de tal modo que todos os espaços vazios são preenchidos; de seguida abre-se a válvula que permite a expansão do gás para a câmara de volume V_e ($=8,0812 \text{ cm}^3$), havendo consequentemente um abaixamento de pressão do sistema até P_2 . Deste modo, verifica-se a igualdade da eq. (B.10), e o volume do sólido é calculado através de:

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a + V_e - V_s) \quad (\text{B.10})$$

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{1 - P_1/P_2} \quad (\text{B.11})$$

Em suma, é possível calcular o volume do sólido através da variação de pressão quando o gás se expande da câmara que contém a amostra até à câmara de expansão. Uma vez que a massa da amostra utilizada no teste, M_s , é conhecida, a massa volúmica do sólido é calculada através da eq. (B.12)

$$\rho_s = M_s / V_s \quad (\text{B.12})$$

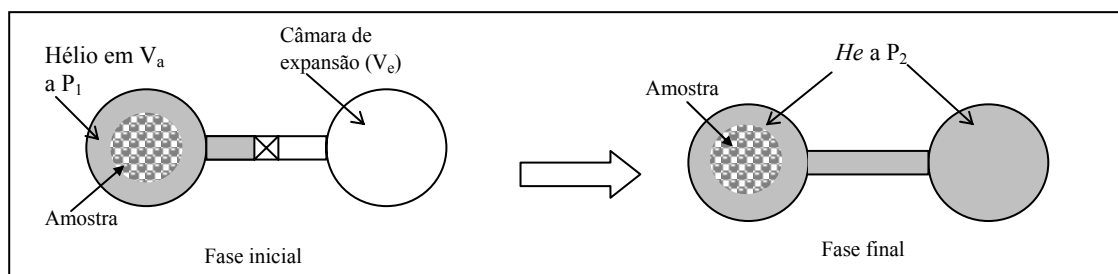


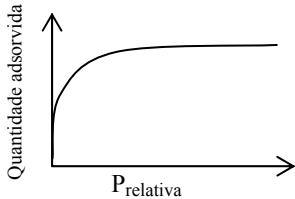
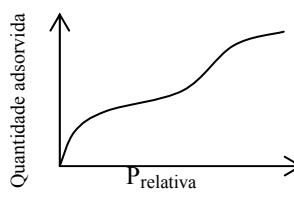
Figura B.9- Princípio de funcionamento da picnometria de He.

B.13- Adsorção de azoto

A adsorção de azoto permite a determinação da área da superfície específica de partículas (área externa e interna) por unidade de massa, e foi obtida no equipamento *ASAP 2000 - Micromeritics*. Experimentalmente, consiste na determinação da quantidade de gás adsorvido em função da pressão exercida, a temperatura constante, sendo a curva obtida designada de isotérmica de adsorção. A quantidade de gás adsorvido depende da natureza do sólido e da pressão que é exercida em cada momento. Para conhecer a área de superfície, recorre-se à determinação do volume de uma monocamada (V_m) a partir da isotérmica de adsorção. Frequentemente considera-se que apenas ocorre adsorção física das moléculas de gás, a qual envolve forças de Van der Waals e calores de adsorção baixos ($<20 \text{ kcal/mol}$). As temperaturas são baixas uma vez que neste caso a adsorção é facilitada. Para a análise dos resultados, recorre-se a modelos matemáticos, sendo os mais comuns os propostos por Langmuir e por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Apesar do modelo de BET se basear no de Langmuir, na Tabela B.5 indicam-se as principais diferenças entre estas duas teorias. A forma das isotérmicas de equilíbrio é indicativa do tipo de porosidade do material, sendo determinadas pelo tipo de poros. Representando os resultados

de acordo com a eq.(B.14) (Tabela B.5), é possível determinar por regressão linear os valores de V_m (volume da monocamada, cm^3/g) e do parâmetro c do modelo de BET.

Tabela B.5- Comparação das teorias de Langmuir e BET.

	Teoria de Langmuir	Teoria de BET
Isotérmicas de equilíbrio		
Pressuposto principal	Adsorção em monocamada	Adsorção em multicamada
Modelo matemático	$\frac{P}{V_{ad}} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m}$ (B.13)	$\frac{P/P_o}{V_{ad}(1 - P/P_o)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_o}$ (B.14)
Experimentalmente	P e V_{ad}	P , V_{ad} e P_o (pressão de saturação)
Por regressão linear	V_m e b	V_m e c
Limitações		$0,05 < P/P_o < 0,3$

A área de superfície específica, A_{sup} , é determinada por:

$$A_{sup} = \frac{V_m N}{V_{MG}} A_{N_2} \quad (B.15)$$

onde N é o nº de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$), A_{N_2} a área da secção transversal da molécula de N_2 ($16,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) e V_{MG} o volume molar do gás ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$). A A_{sup} pode neste caso ser designada também por área de BET, S_{BET} , uma vez que foi utilizado o modelo de BET. A constante c é função do calor de adsorção e define a forma da isotérmica: se for baixa, significa baixa afinidade gás-sólido; se for elevada, traduz a adsorção química.

B.14- Porosimetria de mercúrio

A porosidade das partículas foi determinada através da porosimetria de mercúrio, utilizando o equipamento *PoreSizer 9320 - Micromeritics*. Esta técnica consiste na intrusão gradual de mercúrio na estrutura porosa do material, provocada por um aumento progressivo da pressão de Hg . Permite determinar a distribuição de tamanho de macroporos e mesoporos, a qual se revela dependente da forma dos poros, nomeadamente da relação entre os espaços vazios e passagens estreitas para esses espaços. A intrusão de Hg consiste em desgaseificar o sólido, encher o reservatório onde se encontra a amostra com Hg (0,5-1,5 psia) e de seguida pressurizar o sistema até uma pressão máxima de 30000 psia, de forma que para cada valor de pressão seja conhecido o volume de Hg que penetra nos poros. Para determinar a relação entre a pressão, P , e o diâmetro dos poros, d_{poro} (assumindo geometria cilíndrica), pode usar-se a eq.(B.16) a qual resulta do Hg penetrar num poro se a pressão aplicada for igual ou superior à tensão superficial do mercúrio (equação de Washburn):

$$\frac{\pi d_{poro}^2 P}{4} = -\pi d_{poro} \gamma \cos \theta \Leftrightarrow d_{poro} = -\frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (B.16)$$

onde θ é o ângulo de contacto (130°), γ é a tensão superficial do Hg (485 dyne/cm) e P é a pressão aplicada. Pode obter-se uma equação simples que relaciona o d_{poro} (μm) com a pressão aplicada, P (psia):

$$d_{poro} = 180 / P \quad (B.17)$$

A partir do valor de d_{poro} , admitindo geometria cilíndrica pode determinar-se a área de superfície, que não é tão rigorosa como a determinada através da técnica de adsorção de azoto. O diâmetro médio dos poros pode ser determinado com base no volume total dos poros ($V_{Hg,T}$) e na área superficial (A_{poros}), através da equação:

$$\bar{d}_{poro} = 4V_{Hg,T} / A_{poros} \quad (B.18)$$

Através da técnica de intrusão de Hg é possível obter os parâmetros indicados na Tabela B.6, atendendo a que se conhece a massa do sólido, M_s , e a pressão em cada momento, P .

Tabela B.6- Parâmetros obtidos através da porosimetria de Hg.

Parâmetro	Unidades	Observações
Distribuição de tamanho de poros, d_{poro}	---	Calculada através da eq.(B.17)
Volume específico dos poros, $V_{Hg,T}$	ml/g	Volume total de Hg intrudido/ Massa da amostra
Área específica total dos poros, A_{poros}	m ² /g	Considerando geometria cilíndrica
Mediana dos poros, $d_{poro,50}$	µm	Com base no volume de Hg cumulativo
Diâmetro médio dos poros, \bar{d}_{poro}	µm	Calculado através da eq.(B.18)
Massa volúmica do bulk, ρ_b	g/ml	$\rho_b = M_s/V_b$ em que V_b é o volume total da amostra e é determinado pela diferença entre o volume do penetrómetro e o volume de Hg usado na análise.
Massa volúmica skeletal, ρ_{sk}	g/ml	$\rho_{sk} = M_s/V_{skeletal}$ em que $V_{skeletal} = V_b - V_{Hg,T} \times M_s$
Porosidade, ε	%	$\varepsilon = V_{Hg,T} \times M_s / V_b$ ou $\varepsilon = (\rho_{sk} - \rho_b) / \rho_{sk}$

Alguns dos parâmetros indicados na Tabela B.6 podem ser corrigidos, em particular os que utilizam a área de superfície (A_{poros}), uma vez que se conhece esta quantidade por adsorção de N_2 (técnica mais rigorosa). O volume dos poros não deve ser considerado como sendo igual ao volume total de intrusão, $V_{Hg,T}$, uma vez que é necessário distinguir os espaços intraparticulares ($V_{Hg,p}$) dos interparticulares (V_{int}):

$$V_{Hg,p} = V_{Hg,T} - V_{int} \quad (B.19)$$

Deste modo, obtêm-se os parâmetros da Tabela B.7, onde se referem os valores para a amostra A1.

Tabela B.7- Parâmetros da porosimetria de Hg corrigidos.

Parâmetro	Unidades	Observações	Amostra A1
Volume interparticular, V_{int} , para $d_{poro} > 7\mu m$	(ml/g)	V_{int} é o volume cumulativo até $d_{poro} \geq 7\mu m$	0,476
Volume específico dos poros, $V_{Hg,p}$	(ml/g)	$V_{Hg,p} = V_{Hg,T} - V_{int}$	0,453
Volume específico amostra bulk, V_b	(ml/g)	$V_b = (V_{penetrometro} - V_{merc}) / M_s$	1,402
Diâmetro médio dos poros, \bar{d}_{poro}	(µm)	$\bar{d}_{poro} = 4V_{Hg,p} / A_{BET}$	0,28
Porosidade bulk, ε_b	(%)	$\varepsilon_b (\%) = V_{Hg,int} / V_b \times 100$	33,9
Porosidade das partículas, ε_p	(%)	$\varepsilon_p = \varepsilon - \varepsilon_b$	31,9

Exemplificando os cálculos para a amostra A1: V_{int} foi obtido do ficheiro de resultados como sendo o volume cumulativo para $d_{poro} \geq 7 \mu m$; uma vez que $V_{Hg,T} = 0,929$ ml/g, resulta $V_{Hg,p} = 0,929 - 0,476 = 0,453$ ml/g; o volume específico da amostra, V_b foi obtido a partir do volume do penetrómetro ($V_{penetrometro} = 5,9900$ ml) e do volume de mercúrio usado na análise ($V_{merc} = 5,241$ ml): $V_b = (5,9900 - 5,241) / 0,534 = 1,402$ ml/g; o diâmetro médio dos poros, \bar{d}_{poro} foi determinado com base no volume dos poros e a área de BET: $\bar{d}_{poro} = 4 \times 0,453 / 6,29 = 0,28 \mu m$; a porosidade do leito foi determinada atendendo ao volume de Hg interparticular e ao volume da amostra: $\varepsilon_b = 0,476 / 1,402 \times 100 = 33,9\%$; a porosidade das partículas foi calculada por $\varepsilon_p = 65,8 - 33,9 = 31,9\%$.

B.15- Análise Térmica Simultânea (STA)

A análise térmica simultânea -STA (*Simultaneous Thermal Analysis*) permite avaliar processos físicos e químicos, quando uma amostra sólida é confinada a uma determinada atmosfera e se faz variar a sua temperatura. No presente estudo, a técnica STA considerada resulta da combinação de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*), tendo sido executada no equipamento STA 449C - Netzsch. Esta combinação (DSC/TGA) tem a vantagem de permitir correlacionar os eventos mássicos e energéticos monitorizados simultaneamente. Ao nível experimental, os maiores cuidados devem ser postos na preparação e tamanho da amostra, selecção do material e tamanho do porta amostras, taxa de aquecimento, tipo de atmosfera e caudal de gases.

Na análise DSC são registados eventos energéticos resultantes de reacções endotérmicas e exotérmicas, que podem corresponder a transições de fases, decomposições no estado sólido e reacções gás-sólido. A análise destes resultados permite determinar características muito diversas, como o estado de pureza, calores específicos, temperaturas de fusão, entalpias de transição, reacções de decomposição e outras.

Na análise TGA registam-se variações de massa à medida que a temperatura varia, podendo observar-se aumentos de massa (devido a reacções de oxidação), ou diminuições de massa (devido a perdas de água livre, estrutural, zeolítica, ou a decomposições com perda de CO_2 e SO_2). Através da análise da curva TG é possível avaliar temperaturas de decomposição, desidroxilações, fenómenos de corrosão/oxidação, estabilidade térmica, composições, identificação de reacções específicas e a pureza de substâncias. O facto da atmosfera poder ser inerte (N_2 , He), oxidante (O_2 , ar) ou redutora (H_2 , CO) permite obter informação adicional acerca do comportamento da amostra em ambientes distintos. Apesar da TGA ter fundamentos teóricos simples, pode ser difícil seleccionar o conjunto de parâmetros adequados ao tipo de amostra e às determinações pretendidas.

A execução experimental consiste na pesagem de 20-30 mg de amostra seca e moída até 75 μm , num cadinho previamente calcinado (geralmente de alumina), e colocação na termobalança do equipamento. A atmosfera envolvente das amostras analisadas neste estudo consistiu em ar e a taxa de aquecimento foi 10°C/min. Os registos efectuados em relação à variação de massa e de calor podem ser de dois tipos: totais e diferenciais. Os registos diferenciais (derivada da curva total) em relação à massa indicam a velocidade de variação de massa e podem ser muito úteis na fase de análise de resultados. Para reacções em que a variação de massa é responsável por efeitos energéticos, as curvas diferenciais da massa no tempo (dm/dt) têm uma forma semelhante às curvas diferenciais do fluxo de calor. Quando ocorrem fenómenos térmicos sem variações de massa, estes podem traduzir transformações em estado sólido e/ou fusões. É bastante vantajosa a combinação de DSC/DTA com espectroscopia de massa (MS), espectroscopia de infra-vermelhos (FTIR) e cromatografia gasosa com espectroscopia de massa (GC-MS).

B.16- Titulação com $AgNO_3$

A titulação com nitrato de prata ($AgNO_3$), também designada por método de Mohr, é um método clássico de determinação de cloretos presentes em solução e foi usada em muitos casos como alternativa à cromatografia iónica, tendo-se revelado de grande utilidade prática, uma vez que se trata de um método expedito em que o ponto de viragem foi identificado facilmente. A metodologia experimental de titulação consistiu em:

- i)- pipetar alguns ml de solução cuja concentração se pretende conhecer;
- ii)- adicionar umas gotas de indicador (solução de K_2CrO_4), de forma que a concentração seja 0,0025-0,005M, isto é, 1 ml de indicador para 50-100 ml de solução;
- iii)- adicionar lentamente $AgNO_3$ com o auxílio de uma bureta, até se observar uma mudança de cor amarelo forte para castanho avermelhado fraco (a qual deverá persistir depois de uma agitação forte). Se o ponto de equivalência for ultrapassado, observar-se-á uma cor castanha-avermelhado forte.

A concentração de cloretos, C_{Cl} , numa solução titulada pelo método de Mohr pode ser calculada por:

$$C_{Cl} = \frac{V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3}}{V_{sol}} \quad (B.20)$$

sendo V_{sol} o volume da solução a titular, V_{AgNO_3} o volume de nitrato de prata gasto na titulação e C_{AgNO_3} a concentração do nitrato de prata usado (0,1 M). Para converter a concentração de cloretos de mol/dm³ em mg/L (ppm), multiplica-se C_{Cl} pela massa atómica do cloro ($35,453 \times 10^3$ mg/mol). O ponto de equivalência é determinado pela formação de um precipitado colorido, resultante de uma precipitação fraccionada de $AgCl$ e Ag_2CrO_4 , os quais sendo sais pouco solúveis: $K_{AgCl} = 1,2 \times 10^{-10}$, $K_{Ag_2CrO_4} = 1,7 \times 10^{-12}$ a 20°C [Vogel, 1981], envolvem as seguintes reacções:



Após precipitar todo o $AgCl$ (precipitado de cor branca) precipita o Ag_2CrO_4 (precipitado de cor vermelha), pelo que a mudança de cor é normalmente bem observada. O erro da titulação é maior para soluções em que a concentração de Cl^- é baixa. O ajuste de pH da solução a titular melhora o desempenho da titulação, o qual é mais eficaz se o pH for neutro ou ligeiramente alcalino ($6,9 < pH < 9$). Em meio ácido ocorre a reacção:



sendo o $HCrO_4^-$ um ácido fraco, a concentração do ião cromato é reduzida e o produto de solubilidade do cromato de prata pode não ser excedido. Em soluções fortemente alcalinas, o $AgOH$ pode precipitar ($K_{AgOH} = 2,3 \times 10^{-8}$). Se a solução inicial for ácida, pode ajustar-se o pH através de um excesso de carbonato de

cálcio ou hidrogenocarbonato de sódio; se for alcalina pode ser acidificada com ácido acético. Como o produto de solubilidade do Ag_2CrO_4 aumenta com a temperatura, a titulação deve ser realizada à temperatura ambiente.

Para preparar $AgNO_3$ 0,100M deve secar-se nitrato de prata a 120°C durante 2 h, pesar 8,494 g e dissolver em 500 ml de água, devendo esta solução ser protegida da luz. Para preparar a solução de indicador, pesar 5 g de K_2CrO_4 e dissolver em 100 ml de água, resultando uma concentração de 0,257 M.

Apêndice C- Análise de incertezas

A incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição e caracteriza a dispersão de valores que pode ser razoavelmente atribuída à grandeza medida, correspondendo a uma probabilidade de erro. Deste modo, a incerteza numa medição não é uma quantidade exacta e não deve ser identificada com o erro (diferença entre o valor obtido e o valor convencionalmente aceite como verdadeiro).

Na Figura C.1 indica-se o procedimento geral para a análise de incertezas nas medições proposto pela EURACHEM (2000).

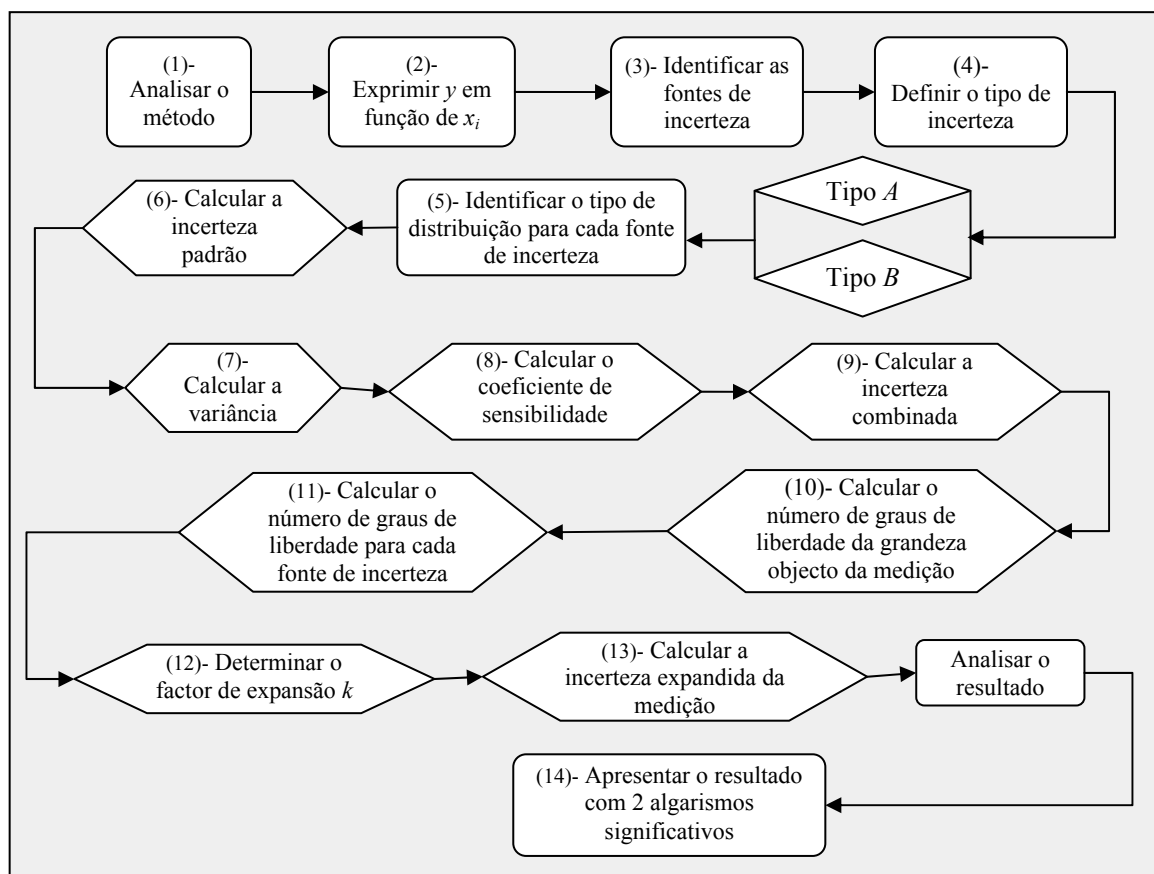


Figura C.1- Processo de cálculo da incerteza numa medição experimental.

De acordo com a Figura C.1, o cálculo da incerteza numa determinada medição deve ser realizado de acordo com a seguinte sequência de cálculo:

- (1)- Proceder à análise do método de ensaio de uma forma sistemática e detalhada;
- (2)- Estabelecer a dependência da variável de saída, y , em função das grandezas que a determinam (variáveis de entrada, x_i):

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (C.1)$$

- (3)- Identificar todas as fontes de incerteza associadas às variáveis x_i ;
- (4)- Definir o tipo de incerteza associada às variáveis x_i (tipo A ou B). Tratando-se de n medições efectuadas nas mesmas condições de medição, a incerteza é designada por incerteza do tipo A . Quando a variável x_i é avaliada por outro método que não a análise estatística, a incerteza é designada por incerteza do tipo B ;
- (5)- Identificar o tipo de distribuição de cada fonte de incerteza (t-Student; normal; rectangular e triangular);
- (6)- A incerteza padrão, $u(x_i)$, para cada fonte de incerteza, é calculada através das equações da Tabela C.1, onde s é o desvio padrão, n é o número de medições efectuadas, e Inc é a incerteza indicada pelo fabricante do equipamento;

Tabela C.1- Expressão para determinar a incerteza padrão, $u(x_i)$

Tipo A	Tipo B		
distribuição t-Student	distribuição normal	distribuição rectangular	distribuição triangular
$u(x_i) = \frac{s}{\sqrt{n}}$ (C.2)	$u(x_i) = \frac{Inc}{2}$ (C.3)	$u(x_i) = \frac{Inc}{\sqrt{3}}$ (C.4)	$u(x_i) = \frac{Inc}{\sqrt{6}}$ (C.5)

(7)- A variância para cada fonte de incerteza, $u^2(x_i)$, é calculado através de:

$$u^2(x_i) = [u(x_i)]^2 \quad (C.6)$$

(8)- O coeficiente de sensibilidade, c_i , para cada fonte de incerteza, define-se através de:

$$c_i = \frac{\partial Y}{\partial x_i} \quad (C.7)$$

(9)- A incerteza combinada é calculada pela eq.(C.8), se as variáveis são independentes ou pela eq.(C.9) no caso de as variáveis não serem independentes:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 \cdot u(x_i)^2} \quad (C.8)$$

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 \cdot u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^n c_i \cdot c_k \cdot s(x_i, x_k)} \quad (C.9)$$

onde $s(x_i, x_k)$ é a covariância entre x_i e x_k ; e c_i e c_k são coeficientes de sensibilidade, definidos pela equação (C.7). A covariância está relacionada com o coeficiente de correlação, r_{ik} , de acordo com a equação:

$$s(x_i, x_k) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik} \quad (C.10)$$

sendo $-1 \leq r_{ik} \leq 1$. Em determinados casos particulares a eq.(C.9) pode ser simplificada. Por exemplo, se $y = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots)$ e se a covariância entre as variáveis for nula, a incerteza combinada pode ser calculada pela eq.(C.11), designada por *Regra 1*.

$$u_c(y) = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2 + u(x_3)^2 + \dots} \quad (C.11)$$

Se a relação entre y e x_i for $y = (x_1 \times x_2 \times x_3 \times \dots)$ ou $y = x_1 / (x_2 \times x_3 \times \dots)$ e a covariância for nula, a incerteza combinada poderá ser calculada pela eq.(C.12), ou seja, *Regra 2*.

$$u_c(y) = y \sqrt{\frac{u(x_1)^2}{x_1^2} + \frac{u(x_2)^2}{x_2^2} + \frac{u(x_3)^2}{x_3^2} + \dots} \quad (C.12)$$

Se a relação entre y e x_i for linear ou $u(x_i)$ for baixa em relação a x_i , a sensibilidade pode ser calculada por:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)} \quad (C.13)$$

e se a equação anterior for multiplicada por $u(x_i)$ para obter a incerteza $u(y, x_i)$ então

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (C.14)$$

(10)- Cálculo do número efectivo de graus de liberdade da grandeza medida: se a incerteza combinada é baseada em observações estatísticas com poucos graus de liberdade (menos de 10), deve usar-se a equação de Welch-Satterthwaite:

$$NL_y = \nu_{ef} = \frac{Inc.Combinada^4}{\sum_{i=1}^n \frac{[c_i \cdot u(x_i)]^4}{NL_i}} \quad (C.15)$$

(11)- Cálculo do número de graus de liberdade para cada fonte de incerteza

- a)- Série de medições: $NL = n - 1$
- b)- Distribuição rectangular ou triangular (com probabilidade 100%): $NL = \infty$
- c)- Distribuição rectangular ou triangular (com probabilidade <100%): $NL = 50$
- d)- Distribuição normal: $NL = 50$

(12)- Determinação do factor de cobertura k , através duma tabela da distribuição t-Student em função de df .

(13)- A incerteza expandida é calculada pela equação:

$$U_{Exp} = k.u_c(y) \tag{C.16}$$

(14)- Os resultados devem ser apresentados na forma indicada na eq.(C.17), devendo referir-se o factor de cobertura a um nível de confiança de 95%.

$$y \pm U_{Exp} \text{ (unidades)} \tag{C.17}$$

C.1- Incerteza associada ao valor da concentração obtida através de uma recta de calibração

Os métodos analíticos recorrem frequentemente a calibrações lineares baseadas no método dos mínimos quadrados, o qual pressupõe erros somente nos valores de y , obedecendo a uma distribuição normal. A metodologia dos mínimos quadrados baseia-se no cálculo do ponto médio (y_m, x_m), sendo o declive dado pela minimização de resíduos quadráticos e a ordenada na origem obtida por substituição. Na Tabela C.2 indicam-se as fórmulas fundamentais relativas ao método dos mínimos quadrados e às incertezas.

Tabela C.2 - Fórmulas fundamentais relativas à regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

Modelo	$y = ax + b$	(C.18)
Nº de pontos experimentais (N)	Pares (x_i, y_i)	(C.19)
Ponto médio (y_m, x_m)	$y_m = (\sum y_i) / N \quad x_m = (\sum x_i) / N$	(C.20)
Declive da recta (a)	$a = \frac{\sum (x_i - x_m)(y_i - y_m)}{\sum (x_i - x_m)^2}$	(C.21)
Ordenada na origem	$b = y_m - a x_m$	(C.22)
Coefficiente de correlação	$R = \frac{\sum (x_i - x_m)(y_i - y_m)}{\sqrt{\sum (x_i - x_m)^2 \sum (y_i - y_m)^2}}$	(C.23)
Incerteza padrão da estimativa para y_i , \hat{y}_i	$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}}$	(C.24)
Soma dos quadrados dos desvios em relação à média	$S_{xx} = \sum_{j=1}^N (x_i - x_m)^2$	(C.25)
Incerteza no declive	$u(a) = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - x_m)^2}}$	(C.26)
Incerteza na ordenada na origem	$u(b) = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - x_m)^2}}$	(C.27)
Incerteza no valor interpolado da concentração, x_c	$u(x_c) = \frac{S_{y/x}}{a} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{N} + \frac{(y_c - y_m)^2}{S_{xx}}}$	(C.28)
Com:	y_c - Valor medido para determinar a concentração (se houver mais que uma medição, calcular o valor médio) n - Número de leituras na amostra a determinar \hat{y}_i - Estimativa teórica para as leituras y_i ($\hat{y}_i = a x_i + b$)	

As respostas y_i para vários valores de x_i permitem realizar uma regressão linear e obter um modelo matemático do tipo indicado na eq.(C.18). A recta de calibração é então usada para obter a concentração, x_c , a partir do valor de y_c (neste caso absorvância):

$$x_c = (y_c - b) / a \tag{C.29}$$

As principais fontes de incerteza na determinação da concentração, x_c , através de uma recta de calibração são:

- (i)- variações aleatórias nas medições de y (no processo de calibração e medição), que afectam y_i e y_c ;
- (ii)- efeitos aleatórios resultando em erros nos valores assumidos para x_i ;
- (iii)- os valores de x_i e y_i podem estar sujeitos a desvios, por exemplo, devido a uma série de diluições;
- (iv)- a linearidade pode não ser válida.

Na prática, a incerteza em x_c , $u(x_c)$, pode ser calculada atendendo apenas à contribuição do tipo (i), ou seja, devido às variações aleatórias nas medições de y .

Vai exemplificar-se o cálculo da incerteza na calibração para medir a concentração de *Pb* através de espectrofotometria de absorção atômica com chama (FAAS), em dois ensaios, após lixiviação através da norma DIN 38414. A recta de calibração foi construída com três padrões de 2, 10 e 20 ppm. A Tabela C.3 mostra os valores obtidos para as absorvâncias da solução branca, padrão de 2, 10 e 20 ppm, e para 2 soluções cuja concentração de *Pb* se pretende determinar.

Tabela C.3- Valores de absorvância registados durante um processo de calibração e quantificação de duas concentrações.

	1ª leitura	2ª leitura	3ª leitura	4ª leitura	Média
Calibração					
Solução branca, y_0	0,000	0,000	0,000	---	0,000
Padrão 2ppm, y_{p1}	0,039	0,039	0,039	---	0,039
Padrão 10ppm, y_{p2}	0,177	0,177	0,174	---	0,176
Padrão 20ppm, y_{p3}	0,326	0,325	0,324	---	0,325
Determinação das concentrações					
Solução 1, y_1	0,209	0,203	0,203	0,199	0,204
Solução 2, y_2	0,168	0,166	0,163	0,168	0,166

Considerando $N=12$ (3 leituras para cada um dos 3 padrões e para o branco), por regressão linear obtiveram-se os parâmetros indicados na Tabela C.4.

Tabela C.4- Parâmetros da regressão com base num ajuste de mínimos quadrados.

Parâmetros	Valor	Desvio padrão
Declive: a	0,0162	0,000226
Ordenada na origem: b	0,0054	0,00254
Coefficiente de correlação, R^2	0,9981	
Incerteza padrão residual, $S_{y/x}$	0,006162	
S_{xx} [eq.(C.25)]	744	

Os valores calculados para a concentração das soluções 1 e 2 (y_1 e y_2) foram obtidos através do modelo linear, eq.(C.29), cujos parâmetros se indicaram na Tabela C.4, sendo 12,228 mg/L e 9,929 mg/L, respectivamente. Deste modo, a incerteza associada às determinações da concentração, y_1 e y_2 , devido à calibração pode ser calculada através da eq.(C.28), fazendo $S_{y/x}= 0,006162$; $a= 0,0162$; $n= 4$; $N=12$; $y_c= 12,228$ mg/L; $y_m= 8$ mg/L; $S_{xx}= 774$:

$$u(y_1) = 0,23\text{mg} / L \quad \text{e} \quad u(y_2) = 0,22\text{mg} / L$$

As Figuras C.2(a)-(b) mostram a dependência da incerteza em função da concentração na solução e do número de leituras das amostras, respectivamente. Da Figura C.2(a) pode concluir-se que a incerteza é tanto menor quanto mais próxima for a concentração da amostra do ponto médio das concentrações (10 mg/L) usadas na calibração. Por outro lado, a incerteza diminui à medida que o número de leituras efectuadas aumenta, tendendo para um determinado valor, Figura C.2(b). Os pontos assinalados nas Figuras C.2(a) e (b), referem-se ao valor da incerteza para o exemplo em que a concentração medida foi 12,23 mg/L, tendo sido efectuadas 4 leituras de absorvância.

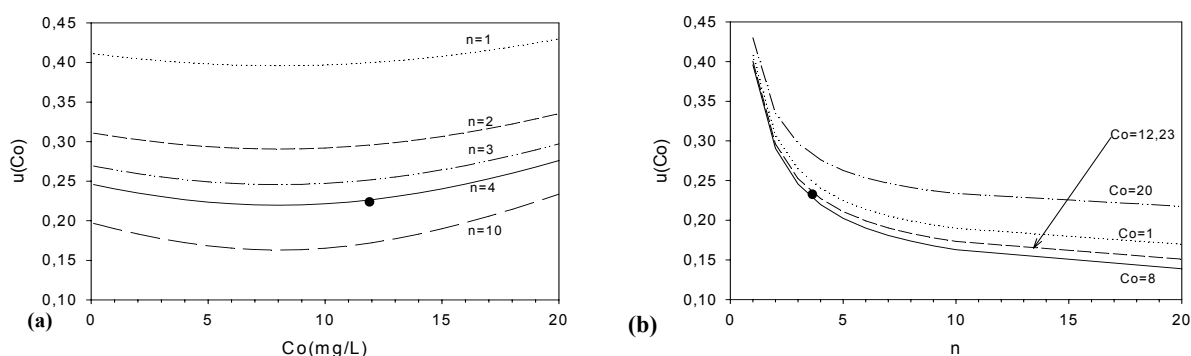


Figura C.2- Dependência da incerteza associada à concentração em função da (a)- concentração na solução (b)- número de leituras da concentração.

Para um factor de cobertura $k=2$ (valor frequentemente usado), a incerteza expandida é $U_{exp}(y_1)= 0,46 \text{ mg/L}$ e $U_{exp}(y_2)= 0,44 \text{ mg/L}$. Deste modo, a quantidade de *Pb* presente nas amostras y_1 e y_2 é:

$$y_1 = 12,23 \pm 0,46 \text{ mg/L}$$

$$y_2 = 9,93 \pm 0,44 \text{ mg/L}$$

C.2- Cálculo da incerteza na determinação da humidade

O cálculo da humidade consiste em determinar a perda de massa quando o resíduo é colocado a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante um tempo suficiente (geralmente 24 h) até a massa permanecer constante. A Figura C.3 mostra na forma de diagrama a metodologia usada para a determinação da humidade, e na Figura C.4 indica-se o diagrama do tipo causa efeito para obtenção do mesmo parâmetro. A operação de pesagem, de acordo com a literatura, envolve 3 fontes de incerteza: repetibilidade, resolução digital (legibilidade) e calibração. Esta última é por sua vez função da sensibilidade e da linearidade da balança. No diagrama causa efeito da Figura C.4, as massas m_0 e m_1 estão sujeitas às mesmas influências que as indicadas para m_2 , não tendo sido indicadas para não sobrecarregar o diagrama. Para o cálculo da incerteza devido à pesagem vão usar-se, contudo, as recomendações do fabricante, considerando que a incerteza é 0,1 mg.

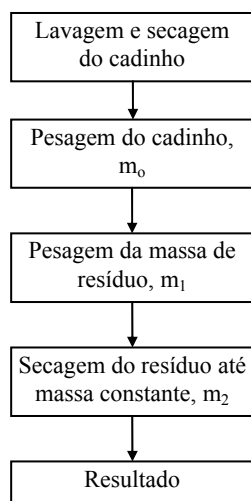


Figura C.3 - Determinação da humidade.

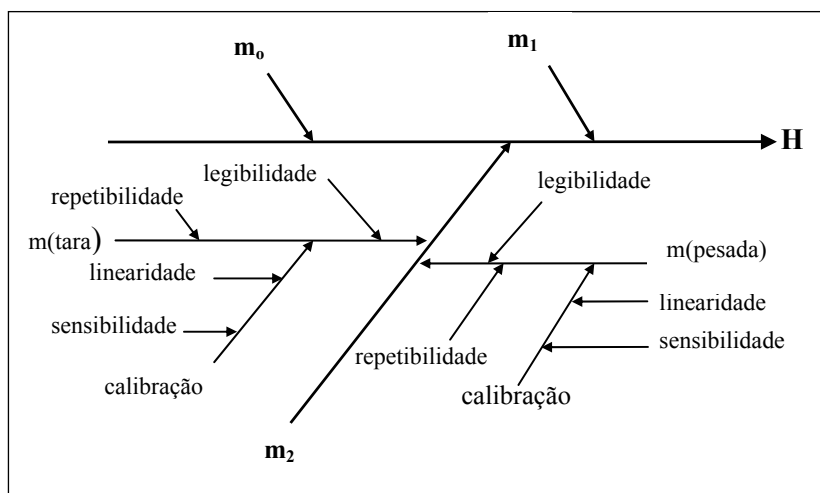


Figura C.4 - Diagrama causa efeito para determinação da humidade.

A expressão usada para calcular a humidade é indicada na seguinte equação:

$$H(\%) = \frac{(m_1 - m_o) - (m_2 - m_o)}{m_1 - m_o} \times 100 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_o} \times 100 \tag{C.30}$$

Exemplificando para um caso concreto (amostra A4), cujas medições das massa m_0 , m_1 e m_2 se indicam na Tabela C.5

Tabela C.5 - Valores das massa medidas para um ensaio na amostra A4.

	m_0	$m_1' = m_1 - m_0$	$m_2' = m_2 - m_0$	H(%)
Valor (g)	38,6967	2,0069	1,9883	0,927
$u(x_i)$ (g)	0,0001	0,0001	0,0001	a calcular

Por definição, quando as variáveis são independentes, a incerteza combinada é dada pela equação (C.8), e a Tabela C.6 mostra as parcelas individuais para o cálculo da incerteza.

Tabela C.6- Contribuições para a incerteza da humidade.

	$\frac{\partial H}{\partial m_0}$	$\frac{\partial H}{\partial m_1}$	$\frac{\partial H}{\partial m_2}$
Coefficiente de sensibilidade	$\frac{m_1 - m_2}{(m_1 - m_0)^2}$	$\frac{m_2 - m_0}{(m_1 - m_0)^2}$	$\frac{1}{m_0 - m_1}$
Valor da sensibilidade	0,004618	0,49366	-0,49828
$u(H, x_i) = \frac{\partial H}{\partial x_i} u(x_i)$	$4,62 \times 10^{-7}$	$4,94 \times 10^{-5}$	$4,98 \times 10^{-5}$

Deste modo o valor da incerteza combinada na determinação da humidade é dado por:

$$u_c = \sqrt{(0,004618 \times 0,0001)^2 + (0,49366 \times 0,0001)^2 + (-0,49828 \times 0,0001)^2}$$

$$u_c(H(\%)) = 7,01 \times 10^{-5} \times 100 = 0,007$$

Da Figura C.5 mostram-se as contribuições para a incerteza na determinação da humidade, podendo concluir-se que a pesagem do recipiente (m_0) é a que menos contribui para a incerteza total, e que a determinação da massa inicial (m_1) e final (m_2) têm uma contribuição idêntica.

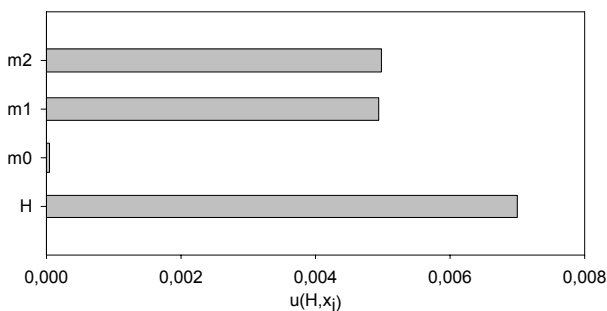


Figura C.5- Contribuições para incerteza na determinação da humidade.

Utilizando uma incerteza expandida com um factor de cobertura $k=2$, resulta que:

$$U_{Exp}(H) = 2 \times 0,007 = 0,014$$

Finalmente, a incerteza associada à determinação da humidade é:

$$H = 0,93 \pm 0,014 \%$$

A incerteza na determinação da humidade pode também ser determinada atendendo às regras 1 e 2, referidas anteriormente.

$$u(1) = \sqrt{u(m_1)^2 + u(m_2)^2} = 1,414 \times 10^{-4}$$

$$u(2) = \sqrt{u(m_1)^2 + u(m_0)^2} = 1,414 \times 10^{-4}$$

$$u(H(\%)) = H \sqrt{\left(\frac{u(1)}{m_1 - m_2}\right)^2 + \left(\frac{u(2)}{m_1 - m_0}\right)^2} = 0,007$$

Esta metodologia sendo mais simples conduz ao mesmo valor que o anteriormente determinado.

C.3- Cálculo da incerteza na medição de Pb (mg/kg) após um teste DIN38414-S4:

A Figura C.6 resume as operações subjacentes a um teste de acordo com a norma DIN 38414-S4, com o objectivo de determinar, por exemplo, a quantidade de Pb no eluato, através de quantificação com absorção atômica com chama (FAAS).

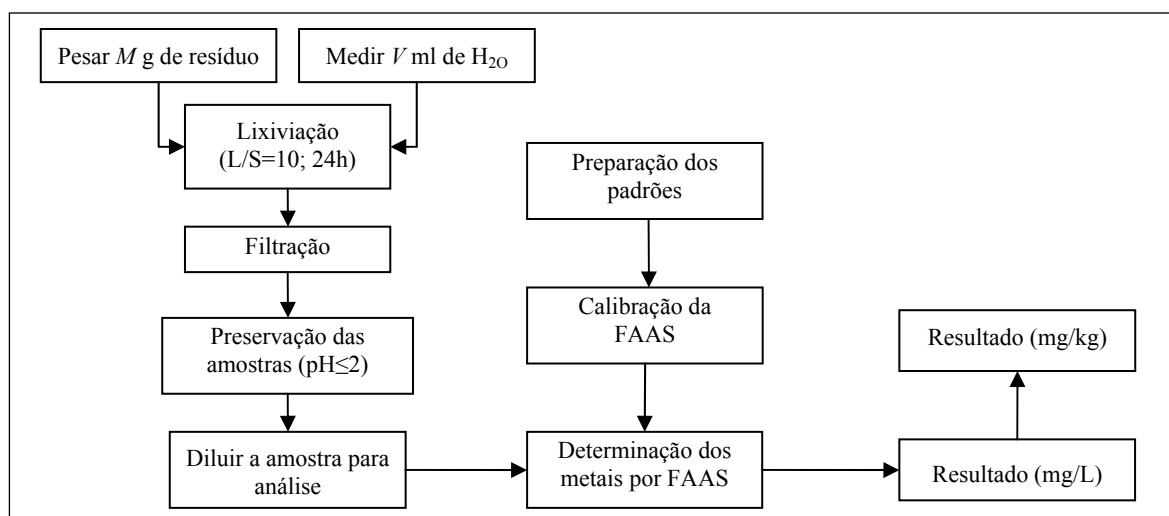


Figura C.6- Procedimento experimental de acordo com a norma DIN 38414-S4 e análise através de FAAS.

Análise do método de ensaio

O teste consiste em pesar M g de resíduo, adicionando-se V ml de H₂O, de modo que L/S=10. A mistura é agitada 24 h, à temperatura ambiente, sendo filtrada no final deste período. Da quantidade total de eluato, são preservados V₁ ml aos quais se adiciona V₂ ml de ácido nítrico, com o objectivo de obter pH ≤ 2. Para o Pb é necessário proceder à diluição da amostra (V₃ ml de amostra + V₄ ml de água) de modo a que a concentração esteja dentro da gama linear. A curva de calibração é preparada a partir de soluções comerciais com concentração de 1000 mg/L, tendo no mínimo 3 pontos. O resultado obtido directamente na absorção atômica tem as unidades de mg/L (ou ppm), sendo no entanto frequente converter este resultado em mg/kg (base seca), sendo necessário determinar a humidade do resíduo de acordo com o procedimento descrito na Figura C.3.

Dependência da variável de saída, y, em função das variáveis de entrada, x_i

O valor da concentração em função das variáveis de entrada é calculado através da equação:

$$C \left[\frac{mg}{kg} \right] = C_0 \frac{V_1 + V_2}{V_1} \times \frac{V_3 + V_4}{V_3} \times \frac{V}{M(1 - H/100)} \quad (C.31)$$

Atendendo esta equação verifica-se que a concentração de Pb, C, é função das seguintes variáveis:

$$C = f(C_0, V_1, V_2, V_3, V_4, V, M, H) \quad (C.32)$$

A Figura C.7 mostra o diagrama causa efeito para o caso particular da determinação da quantidade de Pb libertada durante um teste DIN 38414. Deve notar-se que todas as massas pesadas têm a influência dos factores indicados para a massa m₂ na Figura C.4 e a humidade, H, tem subjacente o diagrama indicado na Figura C.4.

Por razões de simplicidade, as variáveis que têm directamente influência em H , não são incluídas no diagrama da Figura C.7.

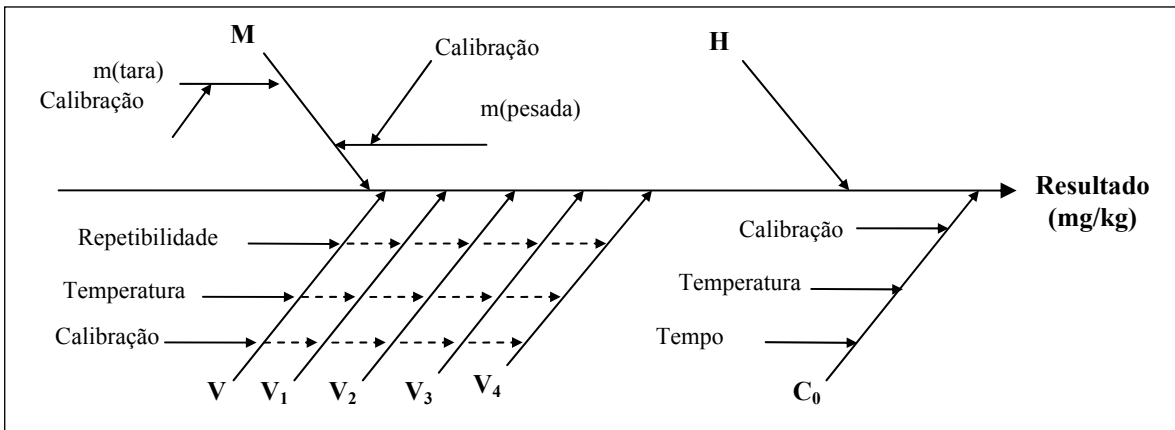


Figura C.7- Diagrama causa efeito para determinação da quantidade lixiviada após uma extracção de acordo com a norma DIN 38414.

Apesar da temperatura e do tempo de extracção serem variáveis que podem ter alguma influência no resultado final de C_0 , estas variáveis não foram consideradas por não se conhecerem exactamente os factores correctivos. Uma vez que todas as variáveis consideradas são independentes, de acordo com a eq.(C.8) e eq.(C.31), a incerteza combinada da quantidade de Pb libertada é calculada através da seguinte equação:

$$u_c(C) = \left[\left(\frac{\partial C}{\partial C_0} \right)^2 u(C_0)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V_1} \right)^2 u(V_1)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V_2} \right)^2 u(V_2)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V_3} \right)^2 u(V_3)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V_4} \right)^2 u(V_4)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)^2 u(V)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial H} \right)^2 u(H)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial M} \right)^2 u(M)^2 \right]^{1/2} \quad (C.33)$$

Na Tabela C.7 indicam-se os valores nominais das principais variáveis consideradas para o cálculo da incerteza, bem como o valor dos coeficientes de sensibilidade.

Tabela C.7- Valores nominais das variáveis e coeficientes de sensibilidade.

	M(g)	V(ml)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	V ₄ (ml)	H(%)	C ₀ (mg/L)	C(mg/kg)
Valor	25,1099	250	95	3	5	20	0,73	12,350	638,9
$\frac{\partial C}{\partial x_i}$	-25,44	2,556	-0,206	6,519	-102,2	25,56	643,6	51,73	---
$\frac{x_i}{C} \frac{\partial C}{\partial x_i}$	-1,0	1,0	-0,031	0,031	-0,8	0,8	0,007	1,0	---

Fontes de incerteza associadas a cada variável de entrada

i)-*Incerteza associada a M* (massa de resíduo usada no teste de lixiviação)

Tal como foi indicado para o cálculo da humidade, apesar da incerteza associada à pesagem de uma determinada massa ser o resultado da repetibilidade, da resolução digital e da calibração, vai considerar-se que a incerteza global é 0,1mg (valor indicado pelo fabricante).

Tabela C.8- Incerteza associada a M, devido à calibração da balança.

Fonte de incerteza	Valor, x _i	Tipo de incerteza	Distribuição	Nº graus de liberdade (v _i)	u(x _i)
Calibração da balança	0,0001 g	B	Normal	50	5×10 ⁻⁵

A sensibilidade associada a M , pode ser calculada derivando a equação (C.31) em ordem a M e concretizando com os valores nominais das variáveis.

$$\frac{\partial C}{\partial M} = C_0 \frac{V_1 + V_2}{V_1} \times \frac{V_3 + V_4}{V_3} \times \frac{V}{(1 - H/100)} \left(-\frac{1}{M^2} \right) = -25,44$$

ii)- *Incerteza associada aos diferentes volumes (V , V_1 , V_2 , V_3 , V_4)*

A medição de volumes tem 3 fontes principais de incerteza: a calibração, a repetibilidade e os efeitos da temperatura. Na Tabela C.9 é resumido o valor da incerteza combinada de cada um dos volumes medidos.

Tabela C.9- Incerteza associada aos diferentes volumes medidos nos ensaios DIN 38414.

	Especificações do fabricante (ml)	Calibração	Repetibilidade	Efeito da temperatura	$u_c(V_i)$ (ml)
V (balão 250 ml)	$\pm 0,12$	$6,93 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-1}$	$1,21 \times 10^{-1}$	0,21
V_1 (proveta 100 ml)	± 1	$5,77 \times 10^{-1}$	$6,67 \times 10^{-1}$	$4,61 \times 10^{-2}$	0,88
V_2 (pipeta 5 ml)	$\pm 0,03$	$1,73 \times 10^{-2}$	$5,90 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$	0,018
V_3 (pipeta 5 ml)	$\pm 0,03$	$1,73 \times 10^{-2}$	$5,90 \times 10^{-3}$	$2,42 \times 10^{-3}$	0,018
V_4 (balão 25 ml)	$\pm 0,04$	$2,31 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-2}$	$9,70 \times 10^{-3}$	0,030

Considera-se que a incerteza especificada pelo fabricante segue uma distribuição rectangular, logo divide-se por $\sqrt{3}$ (ver Tabela C.1). A contribuição da repetibilidade pode ser determinada pelo desvio padrão de sucessivas medições (determinadas em termos de pesagem). De acordo com o fabricante, a calibração foi realizada a 20°C, podendo a temperatura do laboratório variar de $\pm 4^\circ\text{C}$. Uma vez que o coeficiente de expansão dos líquidos é consideravelmente superior ao do vidro, a incerteza vai ser calculada apenas com base na expansão dos líquidos. O coeficiente de expansão da água é $2,1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$, conduzindo a um volume de expansão (para o balão de 250ml) de*

$$\pm (250 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}) = \pm 0,21 \text{ ml}$$

A incerteza padrão pode então ser calculada assumindo uma distribuição rectangular para a variação da temperatura

$$\frac{0,21}{\sqrt{3}} = 0,121 \text{ ml}$$

Finalmente a incerteza combinada na medição do volume de 250 ml é

$$u_c(V) = \sqrt{(6,93 \times 10^{-2})^2 + (1,52 \times 10^{-1})^2 + (1,21 \times 10^{-1})^2} = 0,21 \text{ ml}$$

iii)- *Incerteza associada à determinação da humidade (H)*

O valor determinado na secção C.2 para a incerteza associada à humidade foi:

$$u_c(H) = 7,01 \times 10^{-5}$$

iv)- *Incerteza associada a C_0*

A incerteza associada ao cálculo de C_0 foi exemplificada na secção C.1, tendo em conta a incerteza devida à curva de calibração:

$$u(C_0) = 0,23 \text{ mg/L}$$

Na Tabela C.10 indica-se um resumo das quantidades relevantes para determinar a incerteza na concentração medida em mg/kg.

* A determinação da incerteza padrão devido à expansão de líquidos pode ser calculada através de $\Delta T \alpha / (2\sqrt{3})$, sendo ΔT a possível gama de variação da temperatura e α o coeficiente de expansão do líquido.

Tabela C.10- Valores nominais, sensibilidades e incertezas associadas às variáveis para calcular a concentração.

	M(g)	V(ml)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	V ₄ ml)	H(%)	C ₀ (mg/L)	C(mg/kg)
Valor	25,1099	250	95	3	5	20	0,73	12,350	638,9
$\frac{\partial C}{\partial x_i}$	-25,44	2,556	-0,206	6,519	-102,2	25,56	643,6	51,73	---
$u(x_i)$	5×10^{-5}	0,21	0,88	0,018	0,018	0,03	$7,01 \times 10^{-5}$	0,23	---
$\left(\frac{\partial C}{\partial x_i}\right)^2 u(x_i)^2$	$1,62 \times 10^{-6}$	0,29	0,033	0,014	3,38	0,59	0,002	141,6	---

Atendendo à eq. (C.8), é possível finalmente calcular a incerteza combinada de C(mg/kg):

$$u_c(C) = \left[1,62 \times 10^{-6} + 0,29 + 0,033 + 0,014 + 3,38 + 0,59 + 0,002 + 141,6 \right]^{1/2}$$

$$= 12,08 \text{ mg/kg}$$

A contribuição preponderante na incerteza $u_c(C)$ é resultante de C_0 ; em relação aos volumes, a incerteza em V_3 é a que mais contribui para o valor global, e se apenas fossem consideradas as incertezas em C_0 e V_3 , a estimativa da incerteza em C seria de 12,04 mg/kg, ou seja, as variáveis M , V , V_1 , V_2 , V_4 e H apenas contribuem com 0,33% da incerteza global. A Figura C.8 permite comparar a contribuição dos volumes medidos para a incerteza global, $u_c(C)$, podendo constatar-se que os volumes medidos contribuem para o valor global do seguinte modo $V_3 \gg V_4 > V > V_1 > V_2$. Deste modo, pode concluir-se que para além da calibração, o processo de diluição para análise (medir V_3 ml de solução e adicionar V_4 ml de água) é uma das fases que requer mais cuidado em termos experimentais.

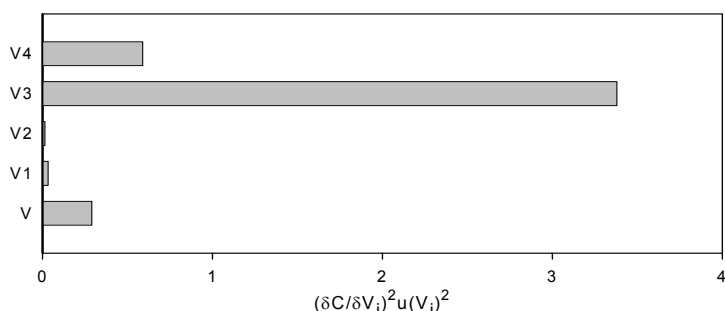


Figura C.8- Comparação da influência dos diferentes volumes para a incerteza combinada de C.

Para um factor de cobertura $k = 2$, a quantidade de Pb extraída por lixiviação através da norma DIN 38414 será, no exemplo em análise, de:

$$638,9 \pm 24,2 \text{ mg/kg}$$

ou seja, o valor da incerteza é neste caso 3,8% do valor medido na absorção atômica.

Apêndice D- Análise estatística dos resultados

O objectivo principal da estatística descritiva é estimar parâmetros e obter conclusões acerca da população a partir da qual são analisadas amostras representativas, preferencialmente obtidas por processos aleatórios. Na Tabela D.1 são definidos alguns parâmetros estatísticos usados neste estudo.

Tabela D.1- Definição de alguns parâmetros estatísticos.

Variável de interesse (de saída)	y	
Medição individual da variável y	y_i	
Mediana - valor acima do qual se encontram 50% das medições (medida da tendência central da amostra).	y_{50}	
Número de amostras analisadas	n	
Média das medições – (medida da tendência central da amostra)	$\bar{y} = \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) / n$	(D.1)
Variância da amostra	$s^2 = \left[\sum (y_i - \bar{y})^2 \right] / (n - 1)$	(D.2)
Graus de liberdade, df , para estimar a variância - nº de observações menos o nº de parâmetros estimados.	$df = n - 1$	
Desvio padrão - medida da média dos desvios das observações em relação à média da amostra	$s = \sqrt{s^2}$	(D.3)
Desvio padrão da média da amostra ou erro padrão	$s_y = \frac{s}{\sqrt{n}}$	(D.4)
Intervalo de confiança, IC , para um nível de significância p ou α , e admitindo uma lei normal.	$IC = \pm t(df; \alpha) s_y$	(D.5)
Média real, μ , com uma confiança de $(100 - \alpha) \%$	$\mu = \bar{y} \pm IC$	(D.6)

Nota: os valores de “t-Student”, $t(df; \alpha)$ a usar na eq. (D.5) encontram-se tabelados.

Testes de Hipóteses

Os testes de hipóteses são procedimentos básicos em ciência, e a estatística estabelece que sejam realizados com base nas seguintes fases:

i)- estabelecer as hipóteses a testar:

H_0 (hipótese nula): $\mu_1 = \mu_2$ ou $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$

H_1 (hipótese alternativa): $\mu_1 > \mu_2$ ou $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$ (teste unilateral);

ii)- calcular uma medida para o teste estatístico, TS , com base nas características da amostra (média, desvio padrão, tamanho da amostra), assumindo que H_0 é verdadeira. Os cálculos dependem do tipo de H_0 , e quanto maior for o valor estimado, TS , menor é a probabilidade de H_0 ser verdadeira;

iii)- tomar uma decisão, comparando o valor determinado no passo anterior com o valor crítico, CV , estabelecido em tabelas apropriadas. Se $TS > CV$ então “existe evidência para rejeitar H_0 ”.

Análise de Regressão

A análise de regressão é um método simples através do qual se avalia se a relação entre y (variável dependente) e x (variável independente) se ajusta a um modelo linear. Para uma variável independente (ou factor, x), a forma geral do modelo é a indicada na equação:

$$y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i \quad (i=1, \dots, n) \quad (D.7)$$

onde x_i corresponde aos valores da variáveis independente, y_i os valores da variável dependente, α a intercepção na origem, β o declive da recta, ε_i o erro (segue uma distribuição normal com média zero e variância σ^2). O objectivo da regressão linear é estimar os parâmetros que melhor ajustam os resultados experimentais, tendo sido usado o método dos mínimos quadrados, o qual consiste em minimizar a eq. (D.8) [Logothetis e Wynn, 1994].

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \alpha - \beta x_i)^2 \quad (D.8)$$

A determinação de α e β pode ser efectuada através da eq.(D.9) calculando as derivadas parciais em ordem aos parâmetros e igualando a zero.

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \alpha} \right|_{\beta} = 0 \text{ e } \left. \frac{\partial L}{\partial \beta} \right|_{\alpha} = 0 \tag{D.9}$$

resultando que

$$\beta = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \tag{D.10}$$

$$\alpha = \bar{y} - \beta \bar{x} \tag{D.11}$$

onde \bar{x} e \bar{y} são as médias dos valores x_i e y_i , respectivamente. Para determinar a significância de β , isto é, para avaliar se y é linearmente dependente de x , é necessário determinar o erro padrão (desvio padrão) do declive (β):

$$SE(\beta) = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \tag{D.12}$$

sendo s^2 dado por:

$$s^2 = \frac{RSS}{n-2} = \frac{1}{n-2} \left\{ \sum_i (y_i - \bar{y})^2 - \beta \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \right\} \tag{D.13}$$

em que RSS é a soma do quadrado dos resíduos. Pode testar-se a significância de β calculando TS e comparando com o $t(n-2, p/2)$ ou $t(n-2, p)$.

$$TS = |\beta| / SE(\beta) \tag{D.14}$$

O valor de TS permite testar a hipótese nula, $H_0: \beta=0$ em oposição a $H_1: \beta \neq 0$. Se $TS > t(n-2, p)$ admite-se que a relação é linear com um nível de significância de por exemplo 0,05.

Os erros padrão dos parâmetros de regressão são estimativas das incertezas que lhe estão associadas (análogo ao erro padrão de uma média). O valor real dos coeficientes de regressão relativos a uma determinada população está compreendido entre $\pm t_{\alpha} \times SE$. Assim, o intervalo de confiança para o declive pode ser calculado com base na eq. (D.15) e de modo similar para a ordenada na origem.

$$\beta_{\text{real}} = \beta \pm t_{\alpha} \times SE \tag{D.15}$$

O valor de t_{α} deve ser escolhido em conformidade com a distribuição t-Student (Tabela D.2, para $\alpha=0,05$). Note-se que o valor de t_{α} aproxima-se de 2 à medida que df aumenta, sendo 1,96 o valor limite quando $df \rightarrow \infty$.

Tabela D.2- Valores para a distribuição t-Student (*two-tailed tests*), nível confiança 95% ($p=0,05$)

df	t	df	t	df	t	df	t	df	t	df	t	df	t	df	t(p=0,05)
1	12,706	6	2,447	11	2,201	16	2,120	21	2,080	26	2,056	35	2,030	60	2,000
2	4,303	7	2,368	12	2,179	17	2,110	22	2,074	27	2,052	40	2,021	70	1,994
3	3,182	8	2,306	13	2,160	18	2,101	23	2,069	28	2,048	45	2,014	80	1,989
4	2,776	9	2,262	14	2,145	19	2,093	24	2,064	29	2,045	50	2,008	90	1,982
5	2,571	10	2,228	15	2,131	20	2,086	25	2,060	30	2,042	55	2,004	∞	1,960

Para além dos erros padrão relativos aos parâmetros, pode também ser calculado um erro padrão da estimativa da regressão (medida da actual variabilidade da população considerada), a qual está compreendida entre cerca de dois erros padrão. A distância das linhas de confiança à linha de regressão pode se calculada por:

$$t \times SE \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x^* - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \tag{D.16}$$

onde t é o valor da distribuição t-Student, SE o erro padrão da estimativa de regressão, e x^* o valor do eixo dos xx para o qual a distância está a ser calculada. A distância é menor à medida que x^* se aproxima de \bar{x} .

Para avaliar a regressão, pode definir-se também o coeficiente de correlação, r^2 , definido por:

$$r^2 = \beta^2 \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \tag{D.17}$$

Quanto maior for o módulo deste parâmetro ($r^2 \leq 1$) melhor é o ajuste aos pontos experimentais, sendo uma maior percentagem de variação de y explicada pela variação de x . Este parâmetro deve no entanto, ser usado com precaução, uma vez que pode o seu módulo ser próximo de 1 e o ajuste linear ser pobre.

Análise de variância (ANOVA)

O recurso a análises de variância (ANOVA) neste trabalho teve como objectivo:

- i)- avaliar a significância de análises de regressão;
- ii)- determinar se n amostras ou tratamentos podem ser consideradas estatisticamente semelhantes;
- iii)- avaliar se n factores⁽¹⁾ têm ou não efeito na variável de saída.

Os resultados obtidos através de uma ANOVA são normalmente sistematizados na forma de matriz. As Tabelas D.3 e D.5 mostram a informação a obter quando os objectivos são os indicados em i) e ii), respectivamente.

Tabela D.3 - Forma geral da ANOVA, para testar a significância da análise de regressão [Montgomery e Runger,1999].

Fonte de variação	Soma dos Quadrados (SS)	Graus de liberdade (df)	Quadrado da média (MS)	F_0	p
Regressão	$SS_R = \beta S_{xy}$	1	MS_R	MS_R / MS_E	valor
Erro	$SS_E = SS_T - \beta S_{xy}$	$n-2$	MS_E		
Total	SS_T	$n-1$			

Na Tabela D.3, o parâmetro β é o declive estimado na análise de regressão, eq.(D.10), S_{xy} está implicitamente definido na eq.(D.10), $SS_E = L$ (definido na eq.(D.8)), $SS_T = SS_R + SS_E$, $MS_R = SS_R/1$ e $MS_E = SS_E/(n-2)$. Se a hipótese nula for $H_0: \beta=0$, considerando a distribuição $F_{1,n-2}$, rejeita-se H_0 se $F_0 > F_{1, n-2}$ ou se o valor de p calculado (Tabela D.3) for menor do que o nível de significância α subjacente à análise (por exemplo, $\alpha=0,05$).

A avaliação dos resultados para diferentes amostras ou tratamentos foi avaliada comparando os valores médios, Tabela D.4, admitindo como hipótese $H_0: \bar{y}_1 - \mu_1 = \bar{y}_2 - \mu_2 = \dots = \bar{y}_M - \mu_M = 0$

Tabela D.4 - Resultados para uma experiência com um só factor (x).

Amostra ou Tratamento	Observações (réplicas)				Médias
A_1	y_{11}	y_{12}	...	y_{1n}	\bar{y}_1
A_2	y_{21}	y_{22}	...	y_{2n}	\bar{y}_2
...
A_M	y_{M1}	y_{M2}	...	y_{Mn}	\bar{y}_M

Para testar H_0 foi também realizado uma análise ANOVA (Tabela D.5, *One-way model analysis of variance*), considerando M níveis (neste caso amostras ou tratamentos) de um só factor, tendo-se realizado um total de N experiências. Neste caso assume-se que as observações são normalmente distribuídas, independentes e com a mesma variância. De acordo com Montgomery e Runger (1999) podem calcular-se os seguintes parâmetros:

$$SS_T = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - \left[\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n y_{ij} \right]^2 / N \tag{D.18}$$

$$SS_A = \sum_{i=1}^M \left[\sum_{j=1}^n y_{ij} \right]^2 / n - \left[\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n y_{ij} \right]^2 / N \tag{D.19}$$

⁽¹⁾ Factor – variável independente seleccionada para realizar as experiências (variável de entrada).

$$SS_E = SS_T - SS_A \tag{D.10}$$

onde y_{ij} é o valor experimental na amostra i e na réplica j ; n o número de réplicas na amostra i ; M o número de amostras ou tratamentos; N o número total de experiências; df os graus de liberdade. Assumindo que a população segue uma lei normal, a hipótese nula, H_0 , deve ser rejeitada se $F_0 > F_{crit}$, em que F_{crit} é valor tabelado F-Fisher, função do nível de confiança e dos graus de liberdade, $F_{crit} = f(\alpha, M-1, N-M)$, e F_0 é calculado com base na equação indicada na Tabela D.5.

Tabela D.5 – ANOVA de um só factor, aplicada a M amostras diferentes para um total de N experiências.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados (SS)	Graus de liberdade (df)	Quadrado da média (MS)	F_0	p	F_{crit}
Entre amostras	SS_A	$M-1$	MS_A	MS_A/MS_E	Valor p	Valor F_{crit}
Entre réplicas	SS_E	$N-M$	MS_E			
Total	SS_T	$N-1$				

O valor de F_0 pode ser entendido como uma medida da diferença das médias relativamente à variabilidade dentro de cada amostra. Quanto maior for este valor, maior é a probabilidade da diferença entre as médias ser devida a outra razão que não somente o acaso. A distribuição F-Fisher é uma distribuição de probabilidades teórica caracterizada por dois parâmetros df_1 ($M-1$) e df_2 ($N-M$).

Para estudar o efeito de n factores e das suas eventuais interações, também pode ser usada a ANOVA, e neste caso a matriz a construir tem uma complexidade acrescida [Montgomery e Runger, 1999].

Outliers

Os diagramas de caixas são representações gráficas que mostram a tendência central dos dados (por exemplo, através da mediana), a dispersão e o afastamento da simetria, permitindo a identificação das observações que se afastam consideravelmente dos restantes resultados experimentais, designando-se essas observações de *outliers* e extremos. A Figura D.1 mostra a informação contida num diagrama deste tipo.

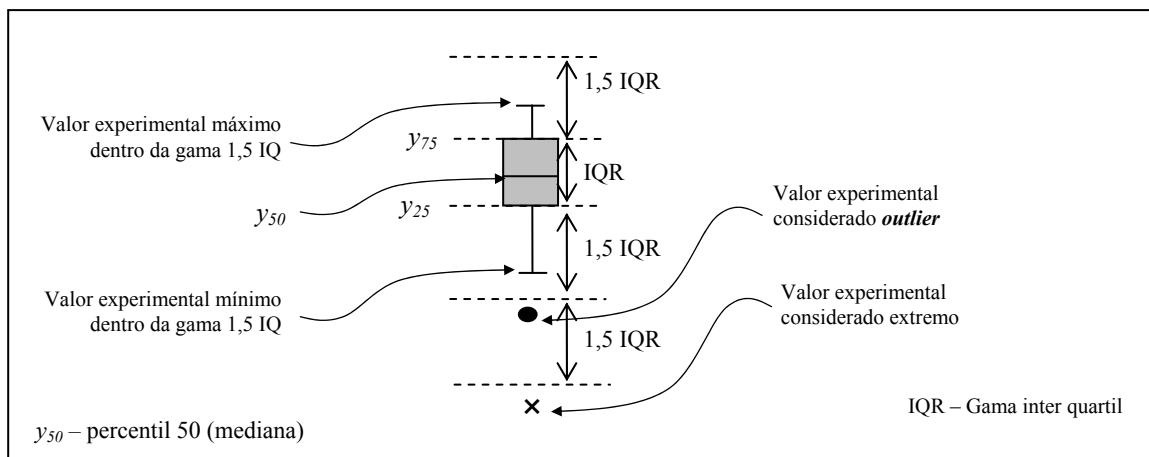


Figura D.1- Descrição da informação contida nos diagramas de caixas e bigodes.

No presente estudo, quando a análise dos resultados experimentais evidenciou a existência de *outliers* ou extremos, esses pontos foram desprezados. Este tipo de análise pode revelar-se importante, uma vez que *outliers* ou extremos podem influenciar significativamente as conclusões finais.

Apêndice E- Resultados experimentais

A Tabela E.1 apresenta uma síntese dos resultados experimentais obtidos neste estudo para os conteúdos elementares totais, relativamente a cada amostra (A1 a A5) e para cada digestão (TC₁ a TC₃).

Tabela E.1- Conteúdo elementar total (TC) obtido por digestão ácida TC₁ (HNO₃), TC₂ (HNO₃+HCl) TC₃ (HNO₃+HF).

Amostra	Tipo digestão	Parâmetro Estatístico	Quantidades (mg/kg)											
			Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Cu	K	Na	Ca	Fe	Al	Si
A1	TC ₁ (n=2)	\bar{x}	2215	49	4994	199	82	613	28298	29464	245252	8580	36862	653
		IC	± 616	± 36	± 1837	± 181	± 65	± 592	± 5843	± 7871	± 96016	± 6015	± 3335	± 1106
		s	69	4	204	20	7,2	66	650	876	10687	669	371	123
	TC ₂ (n=2)	\bar{x}	2338	51	5826	259	132	568	28303	30423	243322	11364	40027	896
		IC	± 1631	± 25	± 7724	---	---	---	± 6289	± 7826	± 12595	± 26622	± 13479	± 1475
		s	182	3	860	---	---	---	700	871	1402	2963	1500	164
	TC ₃ (n=6)	\bar{x}	1752	65	5439	72	74	534	24704	23050	114839	4391	12132	45402
		IC	± 124	± 1,5	± 101	± 18	± 6	± 26	± 205	± 2647	± 34545	± 1058	± 3476	± 1734
		s	119	1,4	96	17	5	25	195	2522	32917	1008	3312	1397
A2	TC ₁ (n=3)	\bar{x}	1857	62	4454	192	109	515	28478	28873	354248	15002	37163	705
		IC	± 124	± 4	± 696	± 33	± 14	± 66	± 3145	± 1613	± 203769	± 1826	± 2896	± 223
		s	50	1,6	280	13	6	26	1266	649	82028	735	1166	90
	TC ₂ (n=2)	\bar{x}	1924	64	4308	232	121	456	23162	27561	287289	16140	39059	813
		IC	± 1246	± 17	± 848	± 162	± 398	± 180	± 4991	± 10727	± 1292255	± 2982	± 12904	± 1264
		s	139	2	94	18	44	20	555	1194	143830	332	1436	141
	TC ₃ (n=8)	\bar{x}	1495	57	4998	84	98	491	25927	22780	92112	5142	13136	59937
		IC	± 111	± 2	± 462	± 19	± 20	± 16	± 416	± 1730	± 21600	± 1913	± 5269	± 3228
		s	132	3	553	21	22	17	498	2069	23355	2068	6302	3491
A3	TC ₁ (n=2)	\bar{x}	1849	66	5414	172	81	440	24193	28152	108463	10735	26547	697
		IC	± 102	± 96	± 621	± 182	± 498	± 1550	± 29456	± 17612	---	± 2417	± 1353	± 597
		s	11	11	69	20	55	172	3278	1960	---	269	151	66
	TC ₂ (n=2)	\bar{x}	1853	56	5642	216	113	648	23913	28948	---	13184	29946	758
		IC	± 89	± 0,6	± 1620	± 309	± 310	± 256	± 261	± 1663	---	± 13882	± 7450	± 692
		s	10	0,1	180	34	35	28	29	185	---	1545	829	77
	TC ₃ (n=5)	\bar{x}	1725	74	4692	92	98	465	24602	26968	109546	12680	37137	65510
		IC	± 80	± 3	± 400	± 44	± 8	± 38	± 704	± 520	± 43102	± 1143	± 2306	± 1786
		s	64	2	323	36	6	31	567	418	34713	920	1857	1438
A4	TC ₁ (n=2)	\bar{x}	2346	80	6476	174	87	578	24915	27769	311884	10263	34005	454
		IC	± 223	± 16	± 3412	± 13	± 58	± 160	± 5398	± 556	± 76375	± 356	± 3270	± 81
		s	25	1,8	380	1,5	7	18	601	62	8501	40	364	9
	TC ₂ (n=2)	\bar{x}	2408	83	6367	188	87	600	23833	27612	349625	9941	36508	1078
		IC	± 482	± 18	± 2079	± 21	± 138	± 1056	± 2060	± 1649	± 58289	± 1473	± 29234	± 2345
		s	54	2	231	2,4	15	117	229	184	6488	164	3254	261
	TC ₃ (n=5)	\bar{x}	2453	87	6574	155	99	577	25867	26145	360213	6896	26822	83080
		IC	± 57	± 6	± 280	± 60	± 7	± 39	± 342	± 3608	± 44631	± 3253	± 14931	± 6542
		s	46	5	176	48	6	31	275	2906	28048	2620	9383	5269
A5	TC ₁ (n=2)	\bar{x}	2085	75	5089	201	46	504	30215	33114	306722	9317	33301	205
		IC	± 424	± 30	± 2739	± 197	± 39	± 46	± 15420	± 13100	± 54448	± 2881	± 815	± 732
		s	47	3	305	22	4	5	1716	1458	6060	321	91	81
	TC ₂ (n=2)	\bar{x}	2194	76	4939	228	60	504	28334	32778	361613	9621	35146	211
		IC	± 711	± 25	± 652	± 87	± 67	± 139	± 691	± 510	± 55350	± 799	± 3546	± 1028
		s	79	3	73	10	8	15	77	57	6160	89	395	114
	TC ₃ (n=3)	\bar{x}	1944	75	5196	120	45	602	29912	32025	118478	4690	17570	68520
		IC	± 345	± 4	± 254	± 154	± 11	± 166	± 3184	± 2415	± 160209	± 6494	± 10872	± 12551
		s	139	1,8	102	62	4	67	1282	972	64493	2614	4376	5052

Para cada elemento indica-se o número de ensaios realizados (n), os valores médios (\bar{x}), os intervalos de confiança a 95% (IC) e os desvios padrão (s). Os valores assinalados correspondem aos máximos determinados para cada elemento.

O desempenho do tratamento do resíduo com fosfatos e com silicatos, em relação ao resíduo tal qual, foi avaliado com base em 3 ensaios em coluna (norma NEN 7343). Os principais registos laboratoriais medidos em 7 fracções (1k-7k) são referidos na Tabela E.2, relativamente ao pH, temperatura, condutividade, volume recolhido, razão L/S e respectivo valor cumulativo (L/S_{cumul}).

Tabela E.2- Registos laboratoriais dos testes em coluna (norma NEN 7343), para o resíduo tal qual (amostra A4), e após tratamento com fosfatos e silicatos.

	fracção	pH	T(°C)	Cond. (mS/cm)	V(ml)	L/S	L/S cumul
<i>Resíduo tal qual</i> (massa 365 g)	1k	11,2	16,2	224	45,5	0,125	0,125
	2k	11,6	16,9	205	33,0	0,090	0,215
	3k	12,0	15,0	173	102,0	0,279	0,495
	4k	12,2	16,2	120	280,0	0,767	1,262
	5k	12,5	16,4	28	312,0	0,855	2,116
	6k	13,0	15,5	9,4	994,0	2,723	4,840
	7k	12,9	11,0	8,2	1871	5,126	9,966
<i>Resíduo tratado com fosfatos</i> (massa 362 g)	1k	11,7	19,2	204	41,0	0,113	0,113
	2k	11,8	14,2	173	49,0	0,135	0,249
	3k	12,1	16,8	178	109,5	0,302	0,551
	4k	12,2	15,5	115	195,0	0,539	1,090
	5k	12,3	18,0	65	348,5	0,963	2,052
	6k	13,0	15,3	12	1060	2,928	4,981
	7k	13,0	14,4	4,4	1758	4,856	9,837
<i>Resíduo tratado com silicatos</i> (massa 336 g)	1k	11,7	16,2	205	43,0	0,128	0,128
	2k	11,8	15,1	197	26,0	0,077	0,205
	3k	11,9	15,4	195	116,0	0,345	0,551
	4k	12,3	15,9	95	310,0	0,923	1,473
	5k	12,4	17,0	18	213,0	0,634	2,107
	6k	13,0	14,2	8,1	1140,0	3,393	5,500
	7k	12,9	10,8	6,7	1653,0	4,920	10,420

Na Tabela E.3 é indicado o pH, a condutividade (mS/cm) e a variação de temperatura medidos nos eluatos de ensaios de acordo com a norma NF X 31-211, para os tratamentos T1 a T6. Foram analisados 3 provetes para o tratamento T1, 1 provete para T2, e 2 provetes para os outros tratamentos (T3, T4, T5 e T6).

Tabela E.3 – pH e condutividade (mS/cm) nos lixiviados da norma X 31-211, para os tratamentos T1- T6.

	ensaio	T1		T2		T3		T4		T5		T6	
		pH	Cond.	pH	Cond.	pH	Cond.	pH	Cond.	pH	Cond.	pH	Cond.
Prov. 1	1 ^a ext.	12,43	7,63	12,42	8,17	12,48	8,25	12,42	8,05	12,22	5,94	12,37	7,13
	2 ^a ext.	12,22	3,60	12,27	3,78	12,23	3,72	12,26	3,72	11,67	2,87	12,17	3,14
	3 ^a ext.	12,16	2,44	12,09	2,56	12,15	2,42	12,22	2,4	11,80	1,91	11,92	2,17
Prov. 2	1 ^a ext.	12,39	7,76	---	---	12,45	8,24	12,44	8,11	12,23	5,95	12,32	6,94
	2 ^a ext.	12,21	3,52	---	---	12,23	3,74	12,25	3,71	12,05	2,81	12,12	3,20
	3 ^a ext.	12,16	2,38	---	---	12,15	2,41	12,21	2,31	11,80	1,96	12,00	2,07
Prov. 3	1 ^a ext.	12,40	6,86	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a ext.	12,20	3,00	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	3 ^a ext.	12,14	2,03	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
ΔT (°C)		16,7-17,8		16,7-18,8		15,7-17,9		14,5-16,0		14,1-16,0		13,7-15,8	

Nas Tabela E.4 a E.6 indicam-se as quantidades de *Cr*, *Cd*, *K*, *Na*, *Ca* e *Cl* libertadas de provetes, nos eluatos obtidos de acordo com a norma NF X 31-211, para os tratamentos T1 a T6.

Tabela E.4 - Quantidades de *Cr* ($\mu\text{g}/\text{kg}$) lixiviadas (NF X 31-211), para os tratamentos T1-T6.

	T1			T2	T3		T4		T5		T6	
	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.3</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>
1 ^o ext	65,6	49,7	42,3	60,5	88,6	35,1	127,2	123,3	112,7	98,4	76,7	107,3
2 ^o ext	38,5	26,0	28,9	32,9	20,7	23,0	80,4	100,6	35,6	35,0	30,3	29,1
3 ^o ext	31,8	30,2	24,8	28,5	20,5	20,1	66,2	65,7	23,6	14,6	38,7	31,3
Total	136	106	96	122	130	78	274	290	172	148	146	168
Média	121			122	104		282		160		157	

Tabela E.5 - Quantidades de *Cd* ($\mu\text{g}/\text{kg}$) lixiviadas (NF X 31-211), para os tratamentos T1-T6.

	T1			T2	T3		T4		T5		T6	
	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.3</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>
1 ^o ext	2,7	2,1	2,6	2,4	3,1	2,6	3,3	2,8	3,2	3,3	2,7	2,8
2 ^o ext	1,2	1,5	1,2	1,5	2,7	2,2	1,3	1,6	1,3	1,8	1,5	1,8
3 ^o ext	1,0	1,3	1,5	1,1	1,2	1,4	1,3	1,5	1,0	1,9	1,3	3,1
Total	5,0	4,8	5,3	5,0	6,9	6,2	5,9	5,9	5,5	7,0	5,4	7,8
Média	4,9			5,0	6,6		5,9		6,3		6,6	

Tabela E.6 - Quantidades dos elementos maioritários (mg/kg) lixiviadas (NF X 31-211), para T1 a T6.

	T1			T2	T3		T4		T5		T6	
	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.3</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>	<i>Prov.1</i>	<i>Prov.2</i>
K	1 ^o ext	10253	10260	10642	11050	11390	9956	10034	9143	9019	9855	9801
	2 ^o ext	4003	3964	3696	3507	3540	3236	3426	3586	3570	3557	3637
	3 ^o ext	3443	2034	1777	1510	1472	1516	1474	1797	1822	1689	1716
	Total	17699	16258	16115	16068	16403	14709	14935	14527	14412	15101	15154
Média	16978			16115	16235		14822		14469		15128	
Na	1 ^o ext	7194	7276	7151	7489	7348	7161	7050	5821	5546	6945	6650
	2 ^o ext	3213	3155	3157	3028	2936	2879	2979	2631	2545	2892	2870
	3 ^o ext	1907	1883	1843	1628	1575	1692	1597	1515	1504	1647	1585
	Total	12313	12314	12152	12145	11859	11732	11625	9966	9595	11483	11105
Média	12314			12152	12002		11679		9781		11294	
Ca	1 ^o ext	17208	19675	17661	22265	22022	19541	21546	12944	11370	14197	15261
	2 ^o ext	8022	10490	7644	9602	9790	10006	9470	4983	4525	5615	6146
	3 ^o ext	5237	5606	4401	3726	3462	4833	5501	2522	2912	2962	3059
	Total	30468	35771	29706	35593	35275	34380	36517	20449	18807	22774	24466
Média	33120			29706	35434		35449		19628		23620	
Cl	1 ^o ext	28369	30444	32923	33695	34926	32206	32177	25633	25568	30982	29640
	2 ^o ext	13362	13381	14522	13982	13973	13345	13616	12204	12172	13632	13587
	3 ^o ext	8094	8353	8880	8322	7486	8732	8910	6515	6485	7927	7413
	Total	49825	52177	56324	55999	56386	54283	54703	44352	44225	52542	50640
Média	51001			56324	56193		54493		44289		51591	

Na Tabela E.7 indicam-se os registos laboratoriais requeridos de acordo com a norma NEN 7345, relativamente ao pH e à condutividade ao longo das 8 extracções para 2 provetes por tratamento (T1 a T6).

Tabela E.7- pH e condutividade (mS/cm) medidos nos 8 eluatos por provete, de acordo com a norma NEN 7345.

Ext.	T1		T2		T3		T4		T5		T6		
	pH	Cond.	pH	Cond.	pH	Cond.	pH	Cond.	pH	Cond.	pH	Cond.	
Provete 1	1	12,4	16,2	12,5	16,2	12,6	16,8	12,5	16,7	12,3	12,9	12,4	15,3
	2	12,4	12,2	12,5	12,3	12,5	12,6	12,6	12,8	12,4	10,9	12,5	12,8
	3	12,4	10,4	12,5	11,1	12,5	10,0	12,6	10,1	12,4	9,1	12,5	9,9
	4	12,5	6,9	12,5	6,8	12,5	7,1	12,6	7,5	12,5	6,9	12,6	7,1
	5	12,6	6,6	12,6	6,9	12,7	6,9	12,7	7,4	12,5	6,6	12,5	6,6
	6	12,7	5,0	12,7	5,3	12,7	4,9	12,4	5,7	12,2	4,3	12,5	4,7
	7	12,6	5,3	12,6	5,0	12,4	5,1	12,6	6,6	12,4	4,2	12,8	5,3
	8	12,6	5,0	12,6	4,2	12,6	4,0	12,7	6,3	12,5	3,4	12,7	4,6
Provete 2	1	12,5	15,9	12,5	15,9	12,5	16,1	12,6	15,7	12,3	12,9	12,5	15,7
	2	12,5	11,8	12,5	12,3	12,5	11,7	12,6	12,0	12,5	11,2	12,5	12,3
	3	12,4	10,1	12,5	10,9	12,5	9,2	12,6	9,5	12,5	8,9	12,6	10,1
	4	12,5	6,9	12,5	7,6	12,5	6,9	12,7	6,9	12,5	6,5	12,6	7,1
	5	12,6	6,8	12,7	7,1	12,7	6,2	12,7	6,9	12,5	6,2	12,5	6,7
	6	12,7	4,9	12,7	5,6	12,7	4,6	12,4	5,5	12,3	4,2	12,5	4,7
	7	12,5	5,1	12,7	5,8	12,5	4,9	12,5	6,4	12,6	4,7	12,5	5,3
	8	12,7	4,9	12,7	5,1	12,6	4,1	12,8	6,2	12,5	3,7	12,6	4,4

Nas Tabelas E.8 e E.9 resumem-se os valores cumulativos para os provetes lixiviados de acordo com a norma NEN 7345 para os tratamentos T1 a T6, em relação a *Pb*, *Cd* e *Cr* e para *K*, *Na*, *Ca*, *Cl* e *FS*.

Tabela E.8 - Quantidades cumulativas libertadas ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) de *Pb*, *Cd* e *Cr* (norma NEN 7345), para T1- T6.

	T1		T2		T3		T4		T5		T6	
	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2
Pb	7805	12394	16951	20636	8532	19150	22578	13880	10154	7802	4686	4506
média	10099		18793		13841		18229		8978		4596	
Cd	86	95	87	99	82	92	78	88	98	86	87	82
média	91		93		87		83		92		85	
Cr	1648	1426	1514	1516	996	1016	7698	6792	1351	1401	1100	1158
média	1537		1515		1006		7245		1376		1129	

Tabela E.9 - Quantidades cumulativas libertadas (mg/m^2) de *K*, *Na*, *Ca* e *Cl* (norma NEN 7345), para T1- T6.

	T1		T2		T3		T4		T5		T6	
	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2	Prov.1	Prov.2
K	160066	158192	162693	162586	153065	155346	143930	137326	148302	154861	146938	152305
média	159129		162640		154206		140628		151581		149622	
Na	136418	130844	134557	135020	121868	122080	126247	120546	110714	111975	116291	121175
média	133631		134788		121974		123396		111345		118733	
Ca	528746	535321	559899	563441	483252	502191	584238	536719	442559	447719	423866	425607
média	532033		561670		492722		560478		445139		423866	
Cl	590404	593890	629342	628182	567511	572638	586466	556296	556951	564726	556340	582140
média	592147		628762		570075		571381		560839		569240	
FS	15,5	15,9	17,4	17,0	15,3	15,9	15,8	16,6	14,7	14,8	15,4	15,8
média (%)	15,7		17,2		15,6		16,2		14,8		15,6	

Apêndice F - Massas molares e produtos de solubilidade

Na Tabela F.1 podem encontrar-se os valores das massas molares consideradas relevantes para este trabalho. Na Tabela F.2 indicam-se os produtos de solubilidade, K_{sp} , a 25°C, dos iões dos metais de interesse quando combinados com carbonatos, sulfuretos, fosfatos e hidróxidos [base de dados do software Chemix - 3.0].

Tabela F.1- Massas molares dos elementos e compostos relevantes para este trabalho.

Elementos		Compostos			
(g/mol)		(g/mol)		(g/mol)	
Si	28,086	SiO ₂	60,084		
Al	26,982	Al ₂ O ₃	101,96		
Fe	55,847	Fe ₂ O ₃	159,69		
Ca	40,08	CaO	56,079	CaSO ₄	136,14
		CaOHCl	92,54	Ca(OH) ₂	74,094
		CaCO ₃	100,09		
Na	22,99	Na ₂ O	61,979	NaCl	58,4
K	39,098	K ₂ O	94,196	KCl	74,55
Mg	24,305	MgO	40,304		
S	32,06	SO ₃	80,057	SO ₄	96,1
Zn	65,38	ZnO	81,379		
Pb	207,2	PbO	223,2		
Cd	112,41	CdO	128,41		
Cr	51,996	Cr ₂ O ₃	151,99		
Ni	58,68	NiO	74,679		
Cu	63,546	CuO	79,545		
Cl	35,453				
C	12,011				
O	15,999				
H	1,0079				
Hg	200,59				

Tabela F.2- Produtos de solubilidade de iões de metais combinados com carbonatos, sulfuretos, fosfatos e hidróxidos.

Carbonatos	Fórmula	K_{sp}	Fosfatos	Fórmula	K_{sp}
Pb	PbCO ₃	$1,46 \times 10^{-13}$	Pb	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$4,36 \times 10^{-45}$
Cd	CdCO ₃	$6,18 \times 10^{-12}$	Cd	Cd ₃ (PO ₄) ₂	$2,53 \times 10^{-33}$
Zn	ZnCO ₃	$1,19 \times 10^{-10}$	Zn	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,0 \times 10^{-33}$
Ni	NiCO ₃	$1,42 \times 10^{-7}$	Ni	Ni ₃ (PO ₄) ₂	$4,73 \times 10^{-32}$
Cu	CuCO ₃	$1,4 \times 10^{-10}$	Cu	Cu ₃ (PO ₄) ₂	$1,39 \times 10^{-39}$
Sulfuretos			Hidróxidos		
Pb	PbS	$9,05 \times 10^{-29}$	Pb	Pb(OH) ₂	$1,42 \times 10^{-20}$
Cd	CdS	$8,0 \times 10^{-27}$	Cd	Cd(OH) ₂	$5,27 \times 10^{-15}$
Zn	ZnS	$4,5 \times 10^{-24}$	Zn	Zn(OH) ₂	$6,86 \times 10^{-17}$
Ni	NiS	$1,07 \times 10^{-21}$	Ni	Ni(OH) ₂	$5,47 \times 10^{-16}$
Cu	CuS	$1,27 \times 10^{-36}$	Cu	Cu(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-19}$

Apêndice G- Cinzas volantes de carvão

As cinzas volantes de carvão ($CV_{\text{carvão}}$) são um subproduto da queima de carvão nas centrais termoelétricas, consistindo num material finamente dividido, constituído principalmente pela parte inorgânica do carvão que resta após o processo de combustão. Esta forma de obter energia que teve início no sec. XIX dá origem anualmente a quantidades elevadas de cinzas volantes. As características das $CV_{\text{carvão}}$ dependem principalmente do tipo de carvão usado, da tecnologia envolvida e das condições operatórias. A classificação do tipo de carvão está geralmente relacionada com o teor em carbono (C), sendo em geral designado de carvão de lignite (60-75% C), sub-betuminoso (71-77% C), betuminoso (78-91% C) e antracite (elevado teor em C). A percentagem relativa destas classes em termos de quantidade mundial é 20%, 28%, 51% e <1%, respectivamente, ou seja, a antracite sendo mais rica em carbono é a menos abundante na natureza [http://www.australiancoal.com.au]. As grandes quantidades de $CV_{\text{carvão}}$ mundialmente produzidas (550Mt/ano; Reijnders, 2005) e o facto de não serem consideradas um resíduo perigoso, tem motivado uma intensa investigação, tanto ao nível da caracterização como na tentativa de reciclar este subproduto. Num trabalho recente de Moreno *et al.* (2005) foram caracterizadas cinzas de 23 centrais térmicas europeias (Espanha, Holanda, Grécia e Itália), sendo referidas como potenciais aplicações o fabrico de cimento e betão, aplicações cerâmicas, na produção zeólitos, tratamento de resíduos, estabilização de solos, adsorvente para gases com enxofre, fonte de metais pesados valorizáveis, bases de estradas, consolidação de solos e na agricultura. Também outros estudos destacam a vasta gama de aplicações para este subproduto, sendo no entanto referido que actualmente existe uma grande quantidade que continua a ser depositada em aterro [Reijnders, 2005; Asokan *et al.*, 2005; Alemany *et al.*, 1998]. Exemplos de algumas destas aplicações são: zeólitos [Querol *et al.*, 1997], vitro-cerâmica [Erol *et al.*, 2000], agente estabilizante de outros resíduos [Pereira *et al.*, 2001], agente estabilizante de cinzas volantes de incineração de RSU [Kamon *et al.*, 2000], geopolímeros [van Jaarsveld *et al.*, 2003], argamassas [Ampadu e Torii, 2002], adsorvente para dessulfuração [Garea *et al.*, 1997], betão [Lam *et al.*, 1998], substituto de cimento [Li *et al.*, 2001; Ampadu e Torii, 1999], fonte de metais [Nugteren *et al.*, 2002] e base de estradas [Mulder, 1996b].

No presente estudo foram utilizadas $CV_{\text{carvão}}$ com o objectivo de substituir parte da quantidade de cimento empregue no tratamento S/S dos RCP. Este subproduto melhora a trabalhabilidade, diminui a exsudação, retarda o início de presa, reduz o calor de hidratação, aumenta a resistência a longo prazo, reduz a permeabilidade e melhora a durabilidade do produto final [Wainwright e Cresswell, 2001; Ampadu e Torii, 1999; Sousa e Gomes, 1990]. As cinzas volantes de carvão utilizadas foram fornecidas por uma central térmica que fica no norte de Espanha (Compostilla) a qual tem uma produção energética média de 1312 MW. Não tendo sido efectuada a caracterização química destas cinzas, com base na literatura consultada indicam-se na Tabela G.1 os principais óxidos que a compõem, e na Tabela G.2 os potenciais teores em metais pesados tóxicos.

Tabela G.1- Composições típicas dos principais óxidos (% mássica) nas $CV_{\text{carvão}}$, com base na literatura.

	Stanton <i>et al.</i> (2002)		Moreno <i>et al.</i> (2004)			
	Compostilla	11 centrais térmicas	Compostilla	21 centrais térmicas	Lignite	UK (*)
SiO ₂	49,2	41,1-58,4	51,2	41,5-59,6	28,5	48-52
Al ₂ O ₃	25,5	17,6-35,6	25,5	17,6-35,6	17,9	24-32
Fe ₂ O ₃	7,5	2,6-16,0	7,5	2,6-16	8,4	7-15
CaO	2,8	0,8-11,8	2,8	0,5-11,8	27,3	1,8-5,3
MgO	2,0	0,8-2,5	2,0	0,6-3,7	3,8	1,2-2,1
Na ₂ O	0,8	0,2-0,7	0,8	0,2-1,2	0,2	0,8-1,8
K ₂ O	3,9	0,4-4,0	3,9	0,4-4,0	1,0	2,3-4,5
P ₂ O ₅	0,4	0,1-1,7	0,4	0,1-1,5	0,3	nd
TiO ₂	nd	nd	0,9	0,5-2,6	1,1	0,9-1,1
Humidade	nd	nd	0,1	0,01-2,4	0,1	nd
LOI	nd	nd	4,3	1,1-8,1	3,0	3,2

nd -não determinado; (*) relatório: Assessment of the leaching risk to the environment from the use of pulverised fuel ash (2003).

De acordo com a composição de óxidos, as cinzas volantes de Compostilla pode ser classificada como sendo do Tipo F (classificação ASTM C618-92a), possuindo propriedades pozolânicas e $\Sigma\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$. As cinzas do tipo C têm $\Sigma\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 70\%$ (geralmente com origem nas lignites) e apresentam propriedades de cimentação. As CV_{carvão} são industrialmente adicionadas ao cimento Portland (CEM I) para obter cimento com outras características técnicas (CEM II, IV e V). Em relação aos metais pesados, Moreno *et al.* (2004) apresentam os teores característicos para 23 amostras de diferentes centrais térmicas em 4 países europeus em relação a *As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, U, V* e *Zn*. Contudo, uma vez que no presente trabalho os metais potencialmente tóxicos considerados foram apenas *Pb, Cd, Zn, Cr, Ni, Cu* e *Hg*, são apenas estes os indicados na Tabela G.2, onde se destacam também os resultados de testes de lixiviação, salientando-se a baixa ordem de grandeza das concentrações medidas.

Tabela G.2- Teores elementares de metais pesados (mg/kg) nas CV_{carvão}, com base na literatura.

	van der Sloot <i>et al.</i> 1997	Bayat 2002	Moreno <i>et al.</i> (2004)			
			Teores elementares (mg/kg)			Lixiviação DIN38414 (µg/kg)
			23 centrais térmicas	UK	Compostilla	Compostilla
Pb	54-170	80	40-1075 ^(*)	<1-976	129	8
Cd	0,4-1,5	8,0	1-6	<1-4	2	6
Zn	120-450	80	70-924 ^(**)	148-918	173	630
Cr	78-230	298	47-281	97-192	137	2730
Ni	58-210	119	49-377	108-583	98	97
Cu	69-320	40	39-254	119-474	90	88
Hg	0,09-0,4	---	<0,01-1,4	--	0,2	--
			(*) mediana= 80 mg/kg; (**) mediana=154 mg/kg		pH=9,17; Cond.=1160 µS/cm	

Moreno *et al.* (2004) mostraram que as CV_{carvão} de Compostilla estão no grupo das que têm um baixo teor em metais pesados, sendo constituídas por 89% de aluminos-silicatos vítreos. As propriedades físicas são 2,5g/cm³ para a massa específica real, 1,0 g/cm³ de massa específica aparente, 58,9% de porosidade e 3,1 m²/g de área de BET. A distribuição granulométrica permitiu concluir que o d₁₀ é 4,2 µm, a mediana é 17,3 µm e d₉₀ é 77,4 µm. A caracterização efectuada no presente estudo às CV_{carvão} usadas, utilizando a mesma técnica⁽¹⁾ que Moreno *et al.* (2004) conduziu a resultados semelhantes: 5,2 µm para d₁₀, mediana de 17,8 µm e d₉₀ de 80,4 µm, sendo a curva de distribuição indicada na Figura G.1. Com o objectivo de comparar este material com os RCP (amostra A5), indica-se na Figura G.2 a distribuição obtida pela mesma técnica (Malvern- Mastersizer 2000).

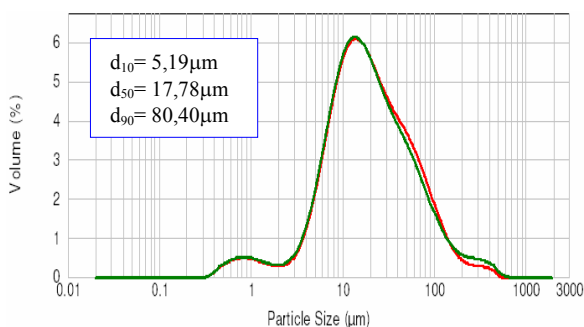


Figura G.1- Distribuição granulométrica das cinzas volantes de carvão (2 ensaios).

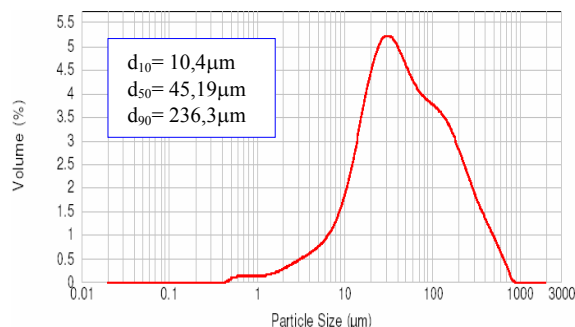


Figura G.2- Distribuição granulométrica dos RCP (amostra A5).

Desta caracterização pode concluir-se que as CV_{carvão} têm menores dimensões que os resíduos de incineração de RSU, sendo a mediana em volume menos de metade no primeiro caso.

⁽¹⁾ A caracterização das CV_{carvão} foi efectuada através do Mastersizer 2000- Malvern, o qual se baseia na difracção de laser com um modelo de Mie. A distribuição de tamanho é registada em % de volume.

Apêndice H- Análises químicas de lixiviados através de câmara de grafite

Atendendo às dificuldades encontradas nas quantificações dos elementos *Cr*, *Cd* e *Pb* presentes nos eluatos obtidos de acordo com as normas NF X 31-211 e NEN 7345, neste Apêndice são analisados os aspectos considerados mais relevantes do processo de análise através de Espectrofotometria de Absorção Atômica em Câmara de Grafite (GFAAS). As baixas concentrações detectadas através de FAAS são indicativas que a técnica mais adequada é a GFAAS (Apêndice B). A norma NF X 31-211 consiste em 3 lixiviações sucessivas e a NEN 7345 em 8 lixiviações. A análise aqui apresentada incide sobretudo nos eluatos dos provetes resultantes dos tratamentos T1 a T6, indicando-se na Tabela H.1 a nomenclatura adoptada em relação aos eluatos e a contabilização das soluções a analisar.

Tabela H.1- Designação e número das amostras a analisar para os tratamentos T1-T6, para as normas X 31-211 e NEN 7345.

	T1		T2		T3		T4		T5		T6	
NF X 31-211	3 ensaios e 3 lixivia./ensaio		1 ensaio e 3 lixivia./ensaio		2 ensaios e 3 lixivia./ensaio		2 ensaios e 3 lixivia./ensaio		2 ensaios e 3 lixivia./ensaio		2 ensaios e 3 lixivia./ensaio	
	Total		Total		Total		Total		Total		Total	
	A1-A3 A4-A6 A7-A9	3×3	C1-C3	1×3	E1-E3 E4-E6	2×3	G1-G3 G4-G6	2×3	I1-I3 I4-I6	2×3	L1-L3 L4-L6	2×3
NEN 7345	2 ensaios por tratamento e 8 lixiviações por ensaio											
	B1-B8 B9-B16	2×8	D1-D8 D9-D16	2×8	F1-F8 F9-F16	2×8	H1-H8 H9-H16	2×8	J1-J8 J9-J16	2×8	M1-M8 M9-M16	2×8
Total de amostras		25		19		22		22		22		22

De acordo com a Tabela H.1, o número total de amostras a analisar é 132, e como são 3 os elementos de interesse (*Cr*, *Cd* e *Pb*), o número total de determinações é 396.

A realização de análises através da GFAAS requer a optimização de uma série de parâmetros, de entre os quais se destaca:

- i)- selecção do(s) modificador(es) e do respectivo volume;
- ii)- selecção do programa de temperaturas e duração das fases de secagem, pirólise e atomização;
- iii)- selecção da intensidade do campo magnético;
- iv)- pesquisa de interferências, para decidir o tipo de calibração bem como os factores de diluição;

Seria impraticável efectuar as fases *i*) a *iv*) para as 392 análises, pois uma sequência de optimização pode demorar cerca de 1 dia, pelo que seria necessário mais de 1 ano. Para cada elemento, a estratégia adoptada foi agrupar as amostras que teoricamente tinham uma matriz semelhante, e consequentemente a optimização fez-se com base numa amostra representativa de todo o grupo.

Em termos analíticos, as gamas de linearidade recomendadas pelo manual do equipamento são: 0-15ppb para o *Cr*; 0-3 ppb para o *Cd* e 0-10 ppb para o *Pb*. Na Figura H.1 indica-se um exemplo das curvas de calibração utilizadas para quantificar *Cr*, *Cd* e *Pb*. Tal como é recomendado para qualquer recta de calibração, o coeficiente de correlação (r^2) foi sempre elevado (no mínimo 0,99).

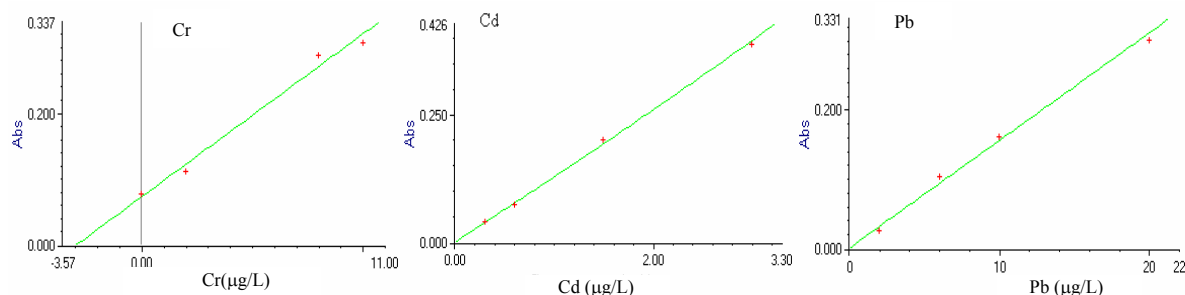


Figura H.1- Exemplos de curvas de calibração usadas nas análises através de GFAAS para o *Cr*, *Cd* e *Pb*.





Note-se que a recta de calibração em relação ao *Cr* tem subjacente o método da adição, uma vez que de acordo com a fase de optimização este é o método mais adequado ao tipo de matriz em causa. Em relação ao *Cd* e ao *Pb* utilizaram-se calibrações normais, tendo-se optimizado os factores de diluição sempre que necessário.

H.1- Análises de *Cr* em Câmara de Grafite (GFAAS)

As análises de *Cr* são particularmente sensíveis a problemas de contaminação, sendo reduzida a duração dos tubos de grafite quando usados para este elemento. De acordo com o *Método 7191* da USEPA (1986), concentrações baixas de *Ca* e PO_4^{3-} podem causar interferências. Se a concentração do *Ca* for superior a 200 mg/L, o seu efeito é constante e sobrepõe-se ao efeito do PO_4^{3-} . A adição de nitrato assegura uma interferência constante durante a fase de análise.

As amostras foram agrupadas de acordo com a Tabela H.2, tendo-se tido em conta o valor da condutividade das soluções, ou seja, a quantidade de sais dissolvidos.

Tabela H.2- Agrupamento das soluções para análise de *Cr*, programas de temperatura e outros parâmetros.

Amostras analisadas	Programa de temperatura			Outros parâmetros
	T(°C)	Rampa(s)	Duração(s)	
1 ^{as} fracções X 31-211	50	1,0	3,0	Tipo modificador: Mg(NO ₃) ₂ Volume modificador: 5 µl Campo eléctrico: 0,7 T Tipo de calibração: Método da adição Amostra de optimização: A₄ Tempo total de 1 análise: 76 s  PROGRAMA 1
A ₁ , A ₄ , A ₇ ← T1	90	5,0	10,0	
C ₁ ← T2	130	5,0	20,0	
E ₁ , E ₄ ← T3	350	5,0	5,0	
G ₁ , G ₄ ← T4	750	10,0	5,0	
I ₁ , I ₄ ← T5	750	0,0	1,0	
L ₁ , L ₄ ← T6	2600	0,8	1,2	
	2600	1,0	3,0	
2 ^a e 3 ^{as} fracções X 31-211	50	1,0	3,0	Tipo modificador: Mg(NO ₃) ₂ Volume de modificador: 5 µl Campo eléctrico: 0,7 T Tipo de calibração: Método da adição Amostra de optimização: A₅ Tempo total de 1 análise: 76 s  PROGRAMA 2
A _i , i=2,3,5,6,8,9 ← T1	90	5,0	10,0	
C _i , i=2,3 ← T2	120	10,0	15,0	
E _i , i=2,3,5,6 ← T3	200	5,0	5,0	
G _i , i=2,3,5,6 ← T4	900	10,0	5,0	
I _i , i=2,3,5,6 ← T5	900	0,0	1,0	
L _i , i=2,3,5,6 ← T6	2700	0,8	1,2	
	2700	1,0	3,0	
1 ^a - 3 ^a fracções de NEN 7345	50	1,0	3,0	Tipo modificador: Mg(NO ₃) ₂ Volume modificador: 5 µl Campo eléctrico: 0,7 T Tipo de calibração: Método da adição Amostra de optimização: D₁ Tempo total de 1 análise: 76 s  PROGRAMA 3
B _i , i=1-3; 9-11 ← T1	90	5,0	8,0	
D _i , i=1-3; 9-11 ← T2	120	5,0	22,0	
F _i , i=1-3; 9-11 ← T3	400	5,0	5,0	
H _i , i=1-3; 9-11 ← T4	900	10,0	5,0	
J _i , i=1-3; 9-11 ← T5	900	0,0	1,0	
M _i , i=1-3; 9-11 ← T6	2600	0,8	1,2	
	2600	1,0	3,0	
4 ^a - 8 ^a fracções de NEN 7345	50	1,0	3,0	Tipo modificador: Mg(NO ₃) ₂ Volume modificador: 5 µl Campo eléctrico: 0,7 T Tipo de calibração: Método da adição Amostras de optimização: D₄, B₇, B₈ Tempo total de 1 análise: 76 s  PROGRAMA 4
B _i , i=4-8; 12-16 ← T1	90	5,0	10,0	
D _i , i=4-8; 12-16 ← T2	130	5,0	20,0	
F _i , i=4-8; 12-16 ← T3	350	5,0	5,0	
H _i , i=4-8; 12-16 ← T4	750	10,0	5,0	
J _i , i=4-8; 12-16 ← T5	750	0,0	1,0	
M _i , i=4-8; 12-16 ← T6	2600	0,8	1,2	
	2600	1,0	3,0	

Como se pode concluir da tabela acima, para proceder à optimização do programa de análise agruparam-se as 132 amostras em 4 grupos. A optimização para *Cr* seguiu a sequência:

- selecção da duração e temperatura de secagem, com base na imagem do interior da câmara de grafite, observando se existe ou não ebulição e tentando que a evaporação da matriz seja lenta e suave;
- selecção das temperaturas de pirólise e atomização, de forma a obter a absorvância máxima, com baixo desvio padrão entre réplicas, e sinais sem ruído;

- selecção da intensidade do campo magnético, usando os critérios das fases de pirólise e de atomização;
- teste de outros possíveis modificadores e diferentes volumes.

Os testes de optimização tiveram por base o modificador $Mg(NO_3)_2$ tendo sido o volume da amostra de $5\mu L$. A Figura H.2(a) mostra um exemplo da optimização realizada com base na solução A5, indicando-se a absorvância em função da temperatura de pirólise e da temperatura de atomização. Na Figura H.2(b) indica-se a absorvância em função da intensidade do campo magnético.

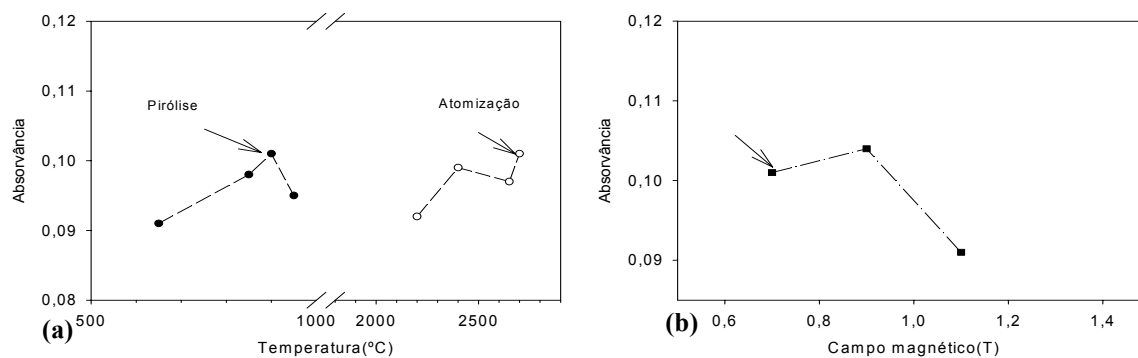


Figura H.2- Optimização das condições de análise, para o Cr na amostra A_5 . (a)- temperatura de pirólise e atomização; (b)- intensidade do campo magnético.

As setas indicam as condições seleccionadas, sendo $900^\circ C$ a temperatura de pirólise, $2700^\circ C$ a temperatura de atomização e $0,7 T$ o campo magnético. Apesar da absorvância máxima em função do campo magnético ser a $0,9T$, não foi este o valor seleccionado visto o sinal de absorvância estar muito afectado de ruído. As quantificações de Cr foram baseadas nas alturas dos picos, o comprimento de onda seleccionado foi $357,9 nm$, e a gama de linearidade foi no máximo $0-10 ppb$.

A Figura H.3(a)-(c) mostra os sinais de absorvância obtidos durante as análises de Cr para as soluções A1 a A3. Em cada uma das figuras, estão representados o sinal de *background* (Bkg) e o sinal relativo ao elemento a quantificar, sendo sempre indicadas duas réplicas (quando é perceptível apenas uma curva, significa que existe sobreposição).

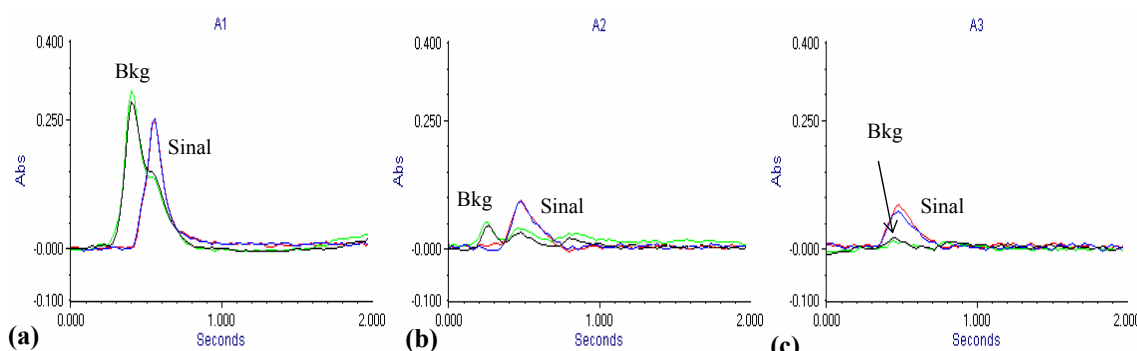


Figura H.3- Absorvâncias medidas na câmara de grafite para o Cr , para as soluções (a)- A1; (b)- A2 e (c)- A3.

As curvas da Figura H.3(a) foram obtidas com o PROGRAMA 1 da Tabela H.2, e as Figuras H.3(b)-(c) foram obtidas com o PROGRAMA 2. Em termos quantitativos, os sinais indicados nas Figuras H.3 (a)- (c), traduziram-se nas concentrações de $4,73 \mu g/L$, $2,78 \mu g/L$ e $2,30 \mu g/L$, respectivamente. É importante salientar que o sinal de *background* (Bkg) diminui à medida que as extracções se vão sucedendo (amostra A1, A2 e A3), o que traduz a existência de menor quantidade de sais dissolvidos, ou seja, menos espécies interferentes.

A Figura H.4 mostra um exemplo de uma sequência das análises em relação ao Cr para as fracções 1 a 8 obtidas de acordo com a norma NEN 7345 (soluções designadas por B9-B16).

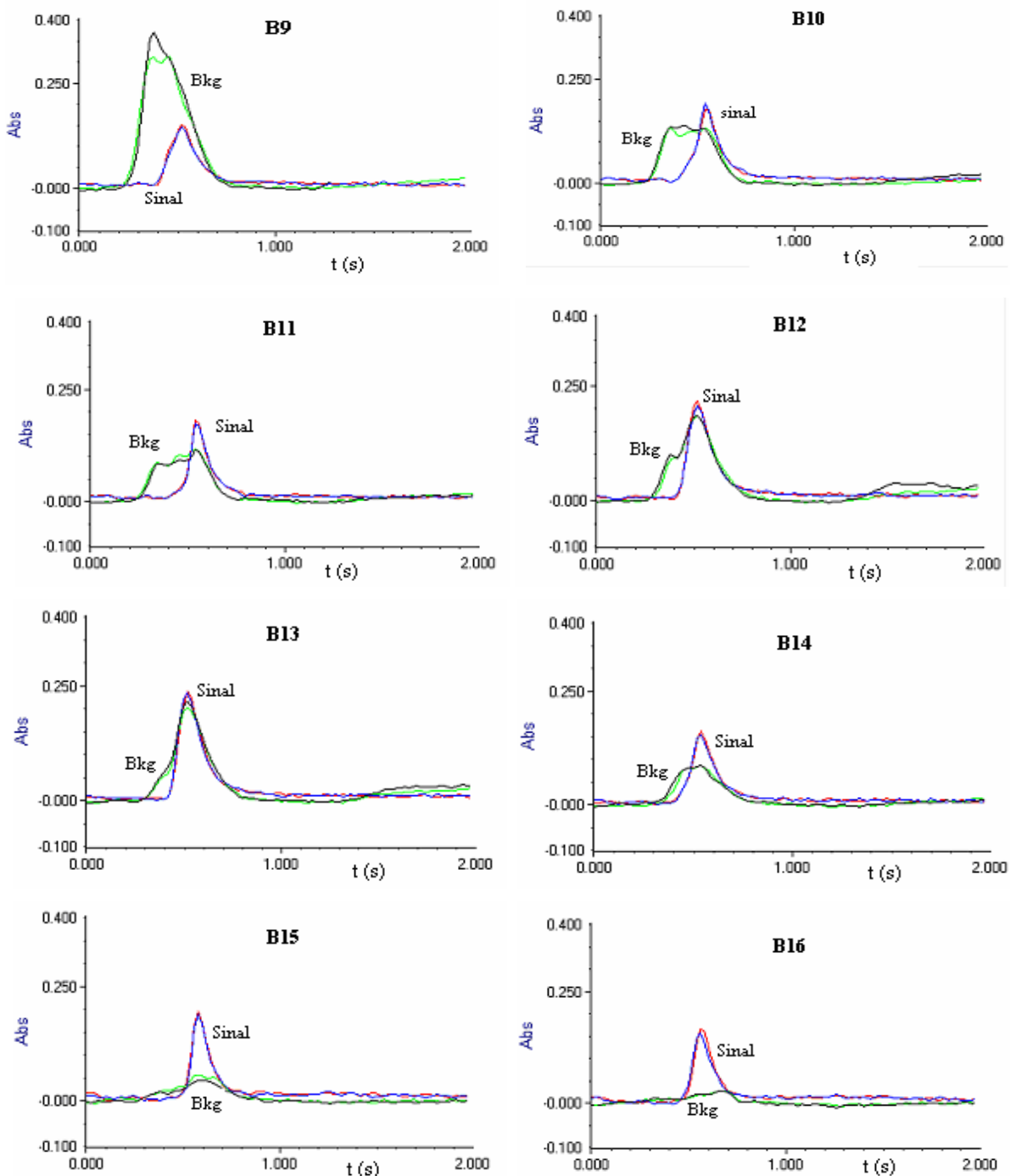


Figura H.4- Absorvâncias medidas na câmara de grafite para o *Cr*, para as soluções B9, B10, B11, B12, B13, B14, B15 e B16.

As curvas da Figura H.4 relativas a B9, B10 e B11 foram obtidas através do PROGRAMA 3 e para B12, B13, B14, B15 e B16 foi usado o PROGRAMA 4 da Tabela H.2. A calibração foi efectuada pelo método da adição, e as concentrações obtidas para B9 a B16 foram 3,17; 3,95; 3,80; 3,95; 4,48; 2,90; 4,26 e 3,593 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. As soluções B9, B10 e B11 foram previamente diluídas para metade, pelo que os valores reais das concentrações são 6,33, 7,90 e 7,59 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Para cada tratamento considerado (T1-T6), as primeiras extracções foram as mais difíceis de analisar, ou seja, as soluções B1, B9, D1, D9, F1, F9, H1, H9, J1, J9, M1, M9, uma vez que o *background* tinha valores muito elevados, sendo esta a principal razão das diluições. Com o objectivo de comparar os diversos tratamentos, indicam-se na Figura H.5 os resultados para as amostras B9 (T1), D9 (T2), F9 (T3), H9 (T4), J9 (T5) e M9 (T6).

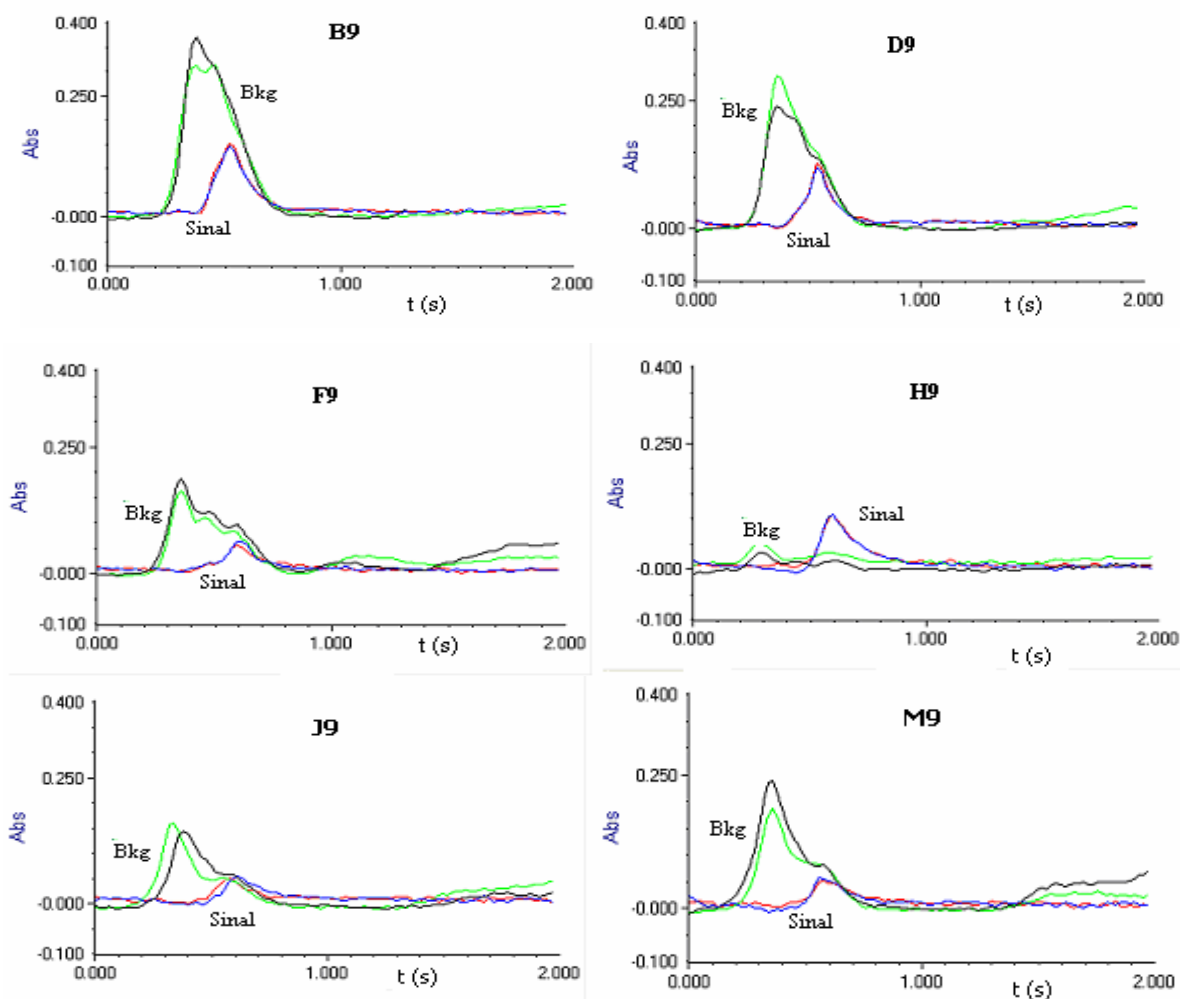


Figura H.5- Absorvâncias obtidas para o Cr nas primeiras fracções da lixiviação NEN 7345 para os tratamentos T1 a T6, (soluções B9; D9; F9; H9; J9 e M9).

O sinal *Bkg* relativo à amostra H9 é menor que nos restantes casos, uma vez que se procedeu a uma diluição de 1:6, enquanto que em todos os outros casos as diluições foram 1:2. A necessidade das diluições resulta do elevado valor do *background* e da elevada concentração de Cr presente em H9 (3,78 $\mu\text{g/L} \times 6 = 22,68 \mu\text{g/L}$).

H.2- Análises de Cd em Câmara de Grafite (GFAAS)

As análises de Cd são, teoricamente, fáceis de realizar em câmara de grafite, sendo o único elemento analisado que apresenta um efeito de Zeeman normal (Apêndice B). De acordo com o *Método 7131A* da USEPA (1986), as análises do Cd podem estar sujeitas a fortes interferências não específicas bem como a dispersão de luz devido a componentes da matriz durante a fase de atomização. O corrector de *background* é essencial para não obter resultados erradamente elevados. Os cloretos presentes em solução podem causar volatilização prematura do Cd. O fosfato de amónia (modificador) permite minimizar as perdas, estabilizando o Cd na matriz.

As soluções foram agrupadas de acordo com a Tabela H.3, tendo-se atendido mais uma vez ao valor dos sais solúveis (condutividade das soluções). A nível laboratorial tentou seguir-se para o Cd uma estratégia idêntica ao Cr, ou seja, agrupar-se as amostras nos grupos indicados na Tabela H.2. Foram efectuadas optimizações para as amostras A4, A5, D4 e D9. Contudo, em todos os casos obtiveram-se os mesmos valores, havendo apenas necessidade de proceder a algumas diluições devido ao *background* ser muito elevado em relação ao sinal do Cd. A Figura H.6(a) ilustra o processo de optimização das fases de pirólise e atomização, sendo a Figura H.6(b) relativa à selecção da intensidade de campo magnético. As setas mostram as condições seleccionadas, ou seja, 600°C para a temperatura de pirólise, 1900°C para a atomização e 0,9 T para o campo magnético. As quantidades de Cd quantificadas foram sempre baixas, havendo alguma dificuldade na definição do pico relativo ao sinal.

Tabela H.3- Agrupamento das soluções para análise do Cd, e principais parâmetros.

Amostras analisadas		Programa de temperatura			Outros parâmetros
NF X 31-211	A _i , i=1,...,9	T(°C)	Rampa(s)	Duração(s)	Tipo modificador: NH ₄ H ₂ PO ₄ +Mg(NO ₃) ₂ Volume modificador: 5 µl Campo eléctrico: 0,9 T Tipo de calibração: normal Amostra de optimização: A4, A5, D4 e D9 Nota: as amostras A1; A4; A7; C1; E1; E4; G1; G4; I1; I4; L1; L4 foram analisadas após uma diluição de ½. As amostras B1-B3; B9-B11; D1-D3; D9-D11; F1-F3; F9-F11; H1-H3; H9-H11; J1-J3; J9-J11; M1-M3; M9-M11 foram analisadas após uma diluição de ¼.
	C _i , i=1,...,3				
	E _i , i=1,...,6	50	1,0	3,0	
	G _i , i=1,...,6	90	10,0	10,0	
	I _i , i=1,...,6	120	20,0	20,0	
	L _i , i=1,...,6	600	10,0	5,0	
NEN 7345	B _i , i=1,...,16	600	0,0	1,0	
	D _i , i=1,...,16	1900	0,7	1,2	
	F _i , i=1,...,16	1900	1,0	3,0	
	H _i , i=1,...,16	Tempo total: 75,9 s			
	J _i , i=1,...,16				
	M _i , i=1,...,16				

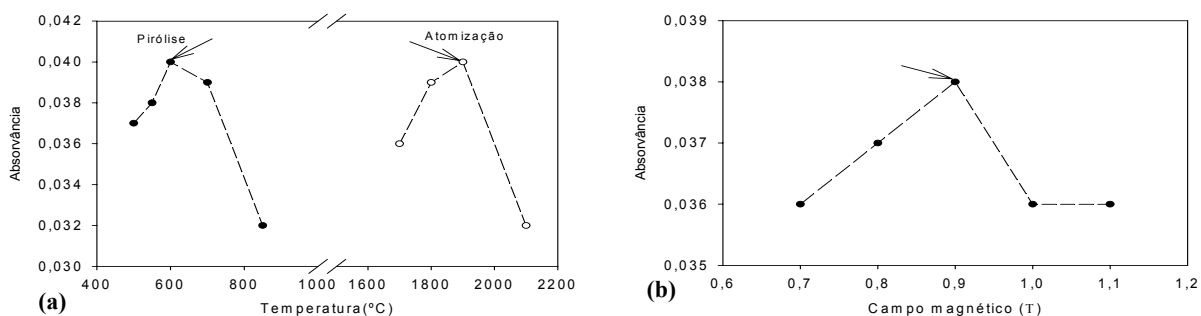


Figura H.6- Optimização das condições de análise para o Cd, utilizando a solução D₄. (a)- temperatura de pirólise e atomização; (b)- intensidade do campo magnético.

Na Figura H.7 mostram-se a título exemplificativo, 4 análises distintas, cujas quantificações foram obtidas através de curvas normais de calibração (Figura H.1). A calibração através do método da adição conduziu neste caso a resultados iguais aos obtidos com calibrações normais. A gama de linearidade usada foi de 0,3 a 3 µg/L. Nestas figuras continua a ser evidente que o sinal Bkg é elevado e o sinal do Cd é sempre muito reduzido. Em geral é observada boa reprodutibilidade nestas análises, sendo os valores obtidos muito consistentes.

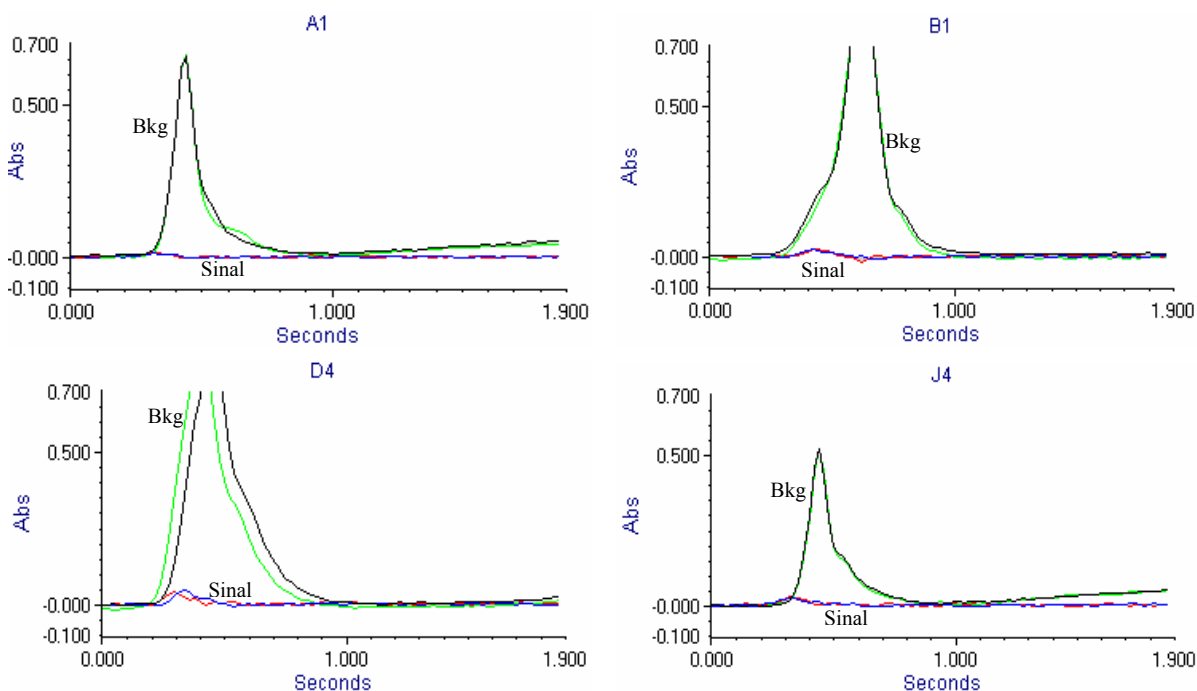


Figura H.7- Resultados obtidos para o Cd na GFAAS, para as soluções A1, B1, D4 e J4.

H.3- Análises de Pb em Câmara de Grafite (GFAAS)

As análises de *Pb* foram particularmente difíceis de realizar através da absorção atômica em câmara de grafite. De acordo com o *Método 7421* da *USEPA* (1986), podem surgir neste caso diversas interferências, sendo sempre necessário o recurso a modificadores. As amostras a analisar foram agrupadas de acordo com o indicado na Tabela H.4, tendo-se atendido ao valor da condutividade das soluções, ou seja, à magnitude do sinal *Bkg*. As 132 análises foram efectuadas utilizando 3 programas distintos de temperatura obtidos com base nas amostras A4, D4 e D1, as quais se consideram representativas de cada grupo. A selecção da temperatura de pirólise e atomização foi efectuada com base no estudo resumido na Figura H.8(a), tendo sido seleccionados os valores de 700°C e 2000°C. Em relação à atomização não foi escolhido o valor máximo (2100°C) uma vez que o sinal de absorvância era instável e a reprodutibilidade não era satisfatória. O campo magnético foi fixado no valor de 1,0T (Figura H.8(b)).

Tabela H.4- Agrupamento das soluções para análise de *Pb*, programas de temperatura e outros parâmetros.

Amostras analisadas	Programa de temperatura			Outros parâmetros
	T(°C)	Rampa(s)	Duração(s)	
Amostras X 31-211	50	1,0	3,0	Tipo modificador: NH ₄ H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂ Volume modificador: 5 µl Campo eléctrico: 1,0 T Tipo de calibração: Normal Amostra de optimização: A ₄ Tempo total de 1 análise: 70,6 s ↕ PROGRAMA 1
A _i , i=1,...,9 ← T1	90	10,0	10,0	
C _i , i=1,...,3 ← T2	120	15,0	10,0	
E _i , i=1,...,6 ← T3	200	3,0	2,0	
G _i , i=1,...,6 ← T4	700	5,0	5,0	
I _i , i=1,...,6 ← T5	700	0,0	1,0	
L _i , i=1,...,6 ← T6	2000	0,6	1,0	
	2000	1,0	3,0	
4ª à 8ª fracções de NEN 7345	50	1,0	3,0	Tipo modificador: NH ₄ H ₂ PO ₄ +Mg(NO ₃) ₂ Volume modificador: 5 µl Campo eléctrico: 1,0 T Tipo de calibração: Normal Amostra de optimização: D ₄ Tempo total de 1 análise: 70,6 s ↕ PROGRAMA 2
B _i , i=4-8; 12-16 ← T1	90	5,0	10,0	
D _i , i=4-8; 12-16 ← T2	120	5,0	20,0	
F _i , i=4-8; 12-16 ← T3	200	5,0	5,0	
H _i , i=4-8; 12-16 ← T4	700	10,0	5,0	
J _i , i=4-8; 12-16 ← T5	700	0,0	1,0	
M _i , i=4-8; 12-16 ← T6	2000	0,8	1,2	
	2000	1,0	3,0	
1ª - 3ª fracções de NEN 7345	50	1,0	3,0	Tipo modificador: NH ₄ H ₂ PO ₄ +Mg(NO ₃) ₂ Volume modificador: 5 µl Campo eléctrico: 1,0 T Calibração: normal e método da adição Amostra de optimização: D ₁ Tempo total de 1 análise: 70,6 s As 1 ^{as} extracções foram analisadas com calibração através do método da adição. ↕ PROGRAMA 3
B _i , i=1-3; 9-11 ← T1	90	10,0	10,0	
D _i , i=1-3; 9-11 ← T2	120	15,0	10,0	
F _i , i=1-3; 9-11 ← T3	200	3,0	2,0	
H _i , i=1-3; 9-11 ← T4	600	5,0	5,0	
J _i , i=1-3; 9-11 ← T5	600	0,0	1,0	
M _i , i=1-3; 9-11 ← T6	1800	0,6	1,0	
	1800	1,0	3,0	

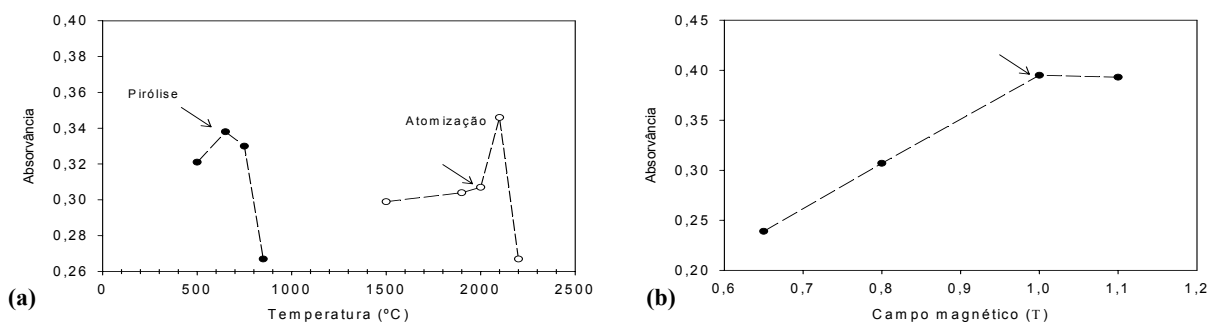


Figura H.8- Optimização das condições de análise na solução A₄ para o *Pb*: (a)- temperatura de pirólise e atomização; (b)- intensidade do campo magnético.

Na Figura H.9 são indicados os sinais de absorvância obtidos durante as análises do *Pb* para as 3 fracções sequenciais obtidas de acordo com a norma NF X 31-211. O programa de temperatura usado nas análises foi o PROGRAMA 1 da Tabela H.4. Na Figura H.10 ilustra-se, como exemplo, uma sequência de sinais obtidos para as 8 extracções sucessivas através da norma NEN 7345, ou seja, para as amostras B1 a B8.

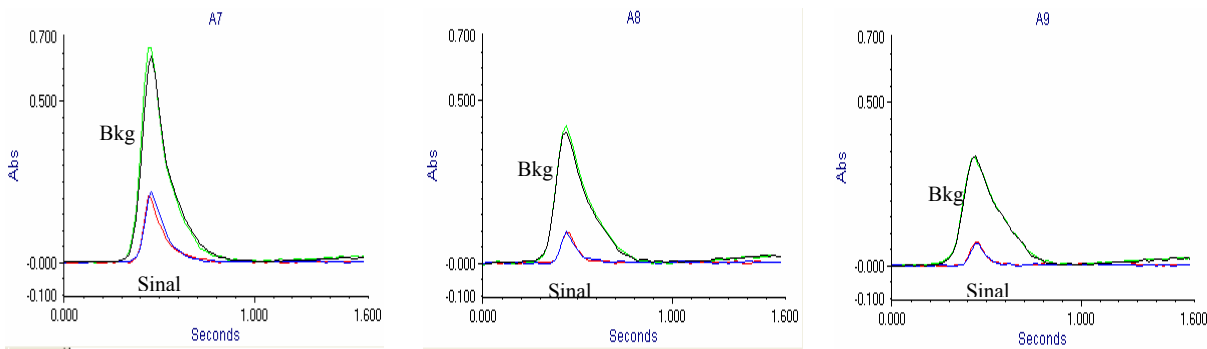


Figura H.9- Absorvâncias obtidas na GFAAS para *Pb* nas soluções A7, A8 e A9.

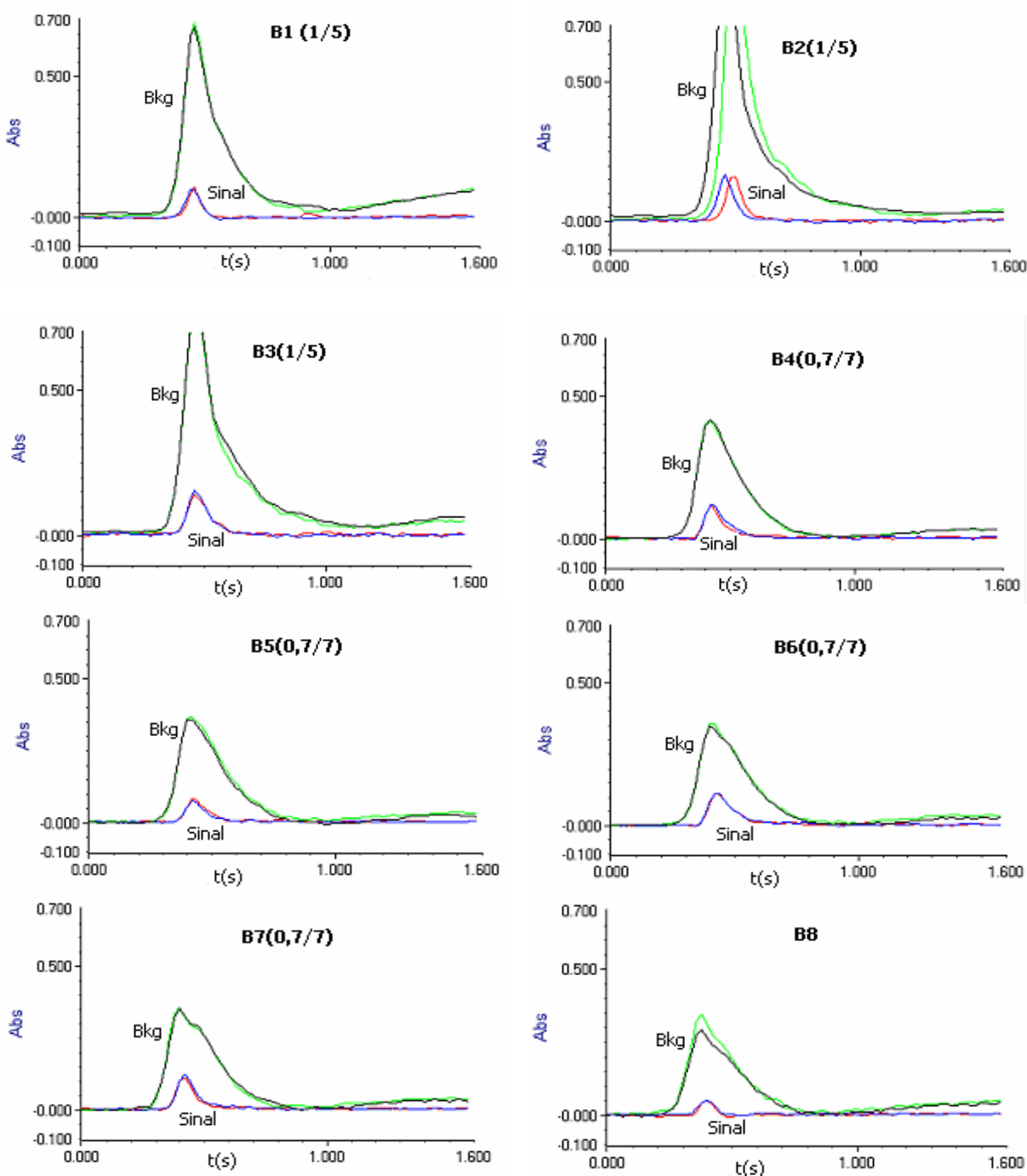


Figura H.10- Absorvâncias obtidas através de GFAAS para o *Pb* nas soluções B1 a B8.

Pode verificar-se que o sinal de *Bkg* é sempre superior ao sinal relativo ao elemento de interesse (*Pb*), o que dificulta a obtenção de resultados com rigor. Com base nas alturas dos picos, os valores de concentração determinados para as soluções A7, A8 e A9 foram 11,14 µg/L, 3,65 µg/L e 1,97 µg/L, respectivamente. Como havia sido usado um factor de diluição de 1:5, as concentrações reais são 55,68 µg/L, 18,26 µg/L e 9,87 µg/L. Na Figura H.10 os valores indicados entre parênteses junto à referência das amostras indicam os factores de diluição. Por exemplo a designação B1(1/5) significa que a amostra foi diluída 5 vezes. As concentrações das amostras B1 a B8 são respectivamente: 4,03×5 µg/L; 4,53×5 µg/L; 3,62×5 µg/L; 4,85×7/0,7 µg/L; 2,37×7/0,7 µg/L; 4,71×7/0,7 µg/L e 4,17 µg/L. Também neste caso, apesar das consideráveis diluições, o sinal *Bkg* é sempre elevado, sendo no entanto, as réplicas bastante coincidentes (baixos desvios padrão). Para se obter resultados satisfatórios houve necessidade de entre cada amostra fazer uma atomização com branco, uma vez que se observou que a fase de limpeza do tubo estabelecida no final do programa de temperaturas (2000°C durante 3 s, PROGRAMA 1) não era suficiente para limpar o tubo de grafite. Este procedimento extra tornou todo o processo de análise ainda mais moroso.

Dadas as dificuldades observadas, as 132 amostras foram também analisadas em relação ao *Pb* através de absorção atômica com chama (FAAS). A Figura H.11(a)-(f) e a Figura H.12(a)-(f) têm por objectivo comparar os resultados obtidos através das 2 técnicas (GFAAS e FAAS) para os eluatos da norma NF X 31-211 e NEN 7345, respectivamente. Nestas figuras, os resultados obtidos através da GFAAS são representados pela notação (-▲-) e os obtidos através de FAAS por (-●-), correspondendo os pontos (o) às 3 leituras efectuadas na FAAS. O limite de quantificação (LQ) da FAAS para o *Pb* é 0,09 mg/L (90 µg/L) e o limite de detecção (LD) é 0,03 mg/L (30 µg/L), sendo estes valores indicados na Figura H.11(a)-(f) e Figura H.12(a)-(f), através de rectas.

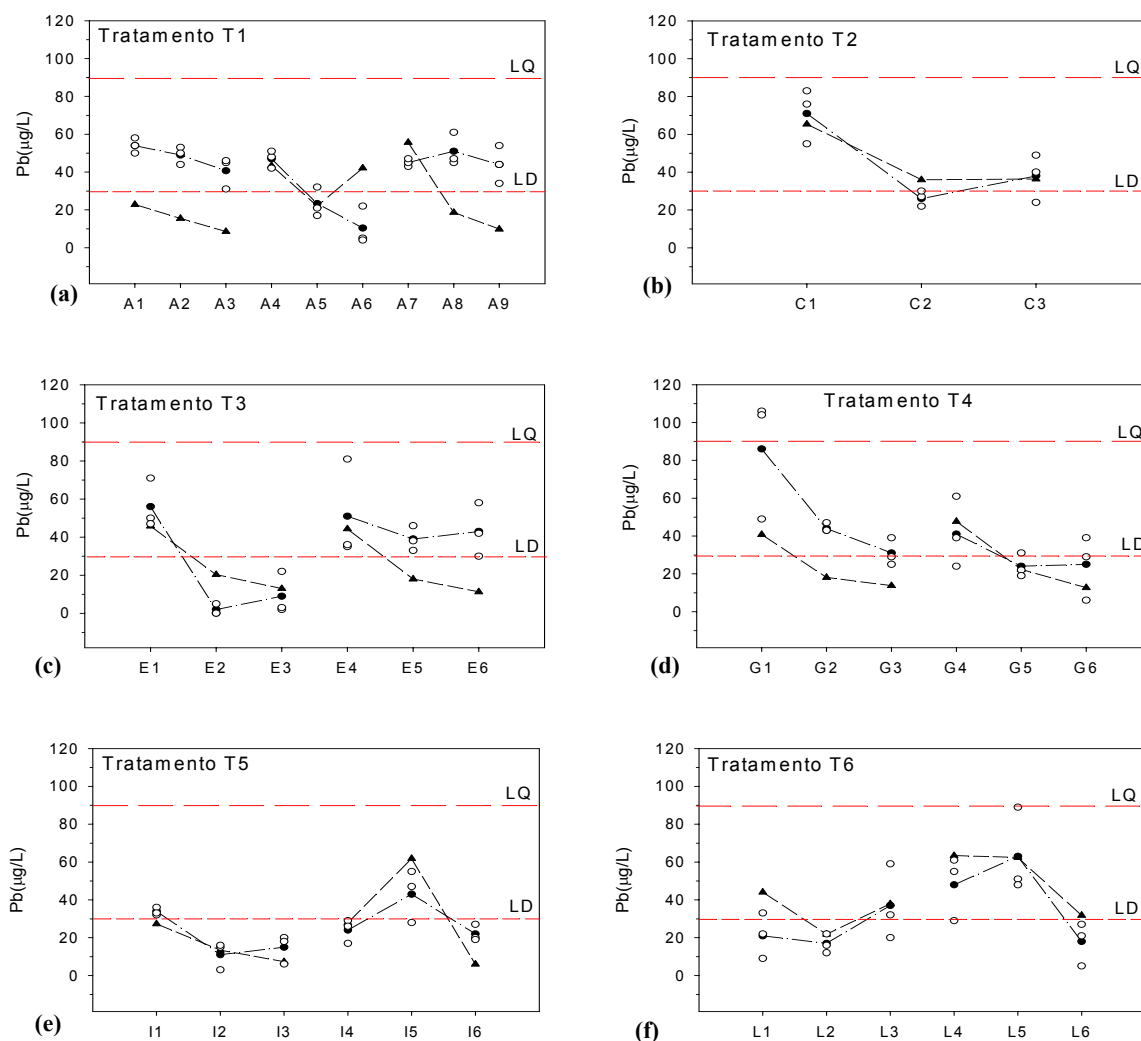


Figura H.11- Comparação dos resultados obtidos através de GFAAS (-▲-) e FAAS (-●-) para os lixiviados da norma X 31-211; (o)- réplicas obtidas na FAAS: (a)- T1; (b)- T2; (c)- T3; (d)- T4; (e)- T5; (f)- T6.

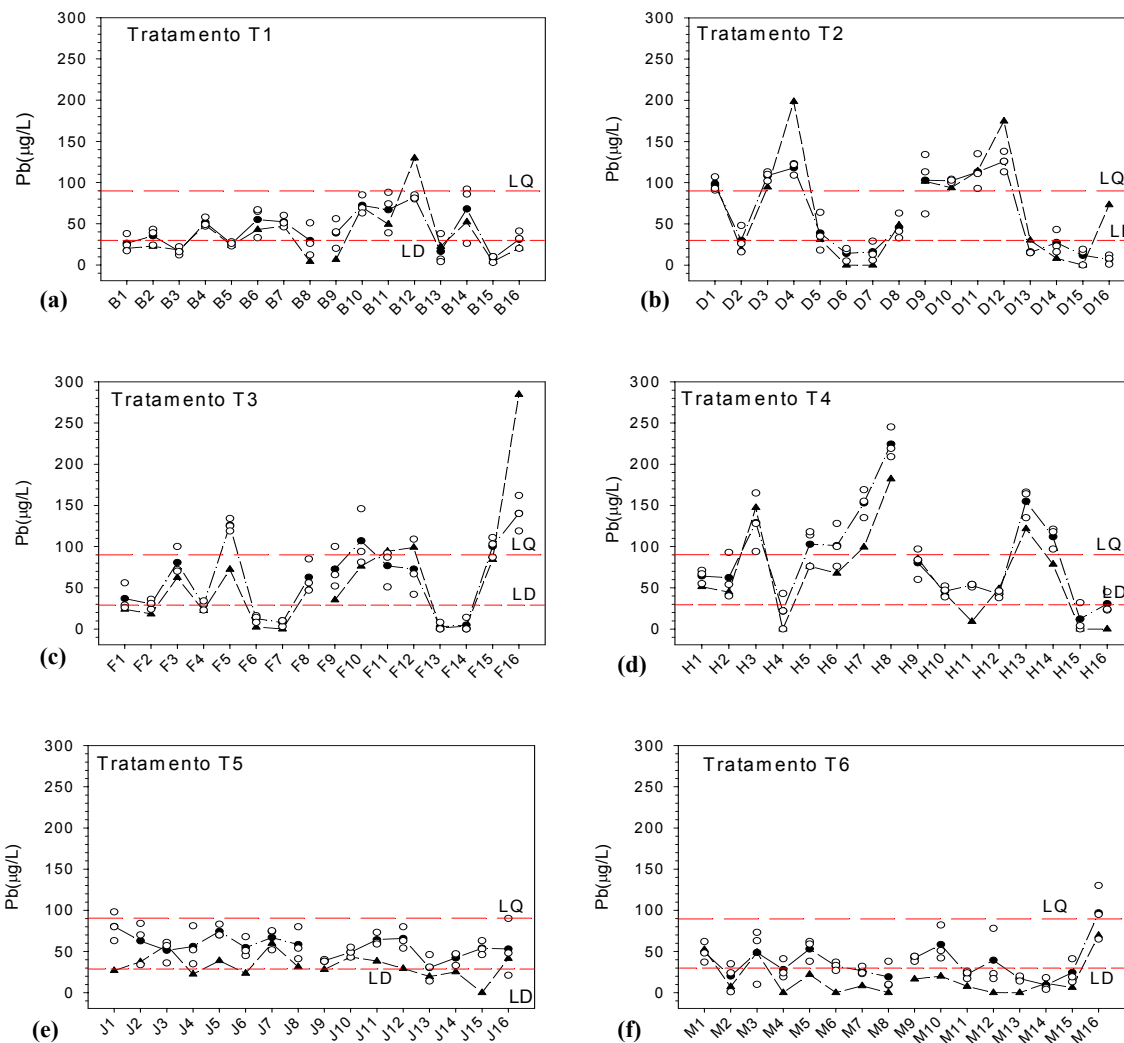


Figura H.12- Comparação dos resultados obtidos através de GFAAS (-▲-) e FAAS (-●-) para os lixiviados obtidos de acordo com a norma NEN 7345; (○)- réplicas obtidas na FAAS : (a)- T1; (b)- T2; (c)- T3; (d)- T4; (e)- T5; (f)- T6.

Em relação às análises dos eluatos da norma NEN 7345, Figura H.12, são representadas para cada tratamento as sequências 1-8 e 9-16, correspondentes a dois ensaios por tratamento.

As análises químicas através de FAAS e GFAAS, apesar de se basearem no mesmo princípio (proporcionalidade entre concentração e quantidade de luz absorvida), são técnicas bastante diferentes em termos de execução experimental. As concentrações de *Pb* eram em geral baixas para serem analisadas por FAAS, e elevadas para a GFAAS. Apesar de todas as dificuldades, as respostas obtidas por ambas as técnicas conduzem a resultados relativamente idênticos. É importante salientar que em quase todas as análises na GFAAS, foi necessário proceder à diluição das amostras, uma vez que a gama de concentrações usada para a calibração foi 0-20 µg/L. A diluição permitiu também atenuar os efeitos negativos das matrizes muito concentradas em sais. Já para as análises na FAAS, há resultados que estão abaixo do limite de detecção (30 µg/L) e em muitos casos abaixo do limite de quantificação (90 µg/L). Este facto mostra que a técnica adequada para estas quantificações é a GFAAS. Apesar dos resultados serem relativamente próximos para ambas as técnicas, observa-se uma tendência global para a FAAS conduzir a valores ligeiramente superiores aos obtidos através da GFAAS. Este facto dever-se-á sobretudo a que nas análises com câmara de grafite é descontada a quantidade de luz devido à “absorção não específica”. Também é possível que este tipo de correcção seja feita na FAAS, mas o equipamento usado não permite esta opção. Para efeitos de cálculo foram considerados os resultados obtidos através da GFAAS, por se considerar que na gama de concentrações esta é a técnica mais adequada. Numa situação em que a rapidez de análise seja importante e que o rigor quantitativo não seja determinante, a FAAS poderá ser usada como técnica analítica para o *Pb*, mas não para *Cr* e *Cd*. Note-se que através de FAAS as 132 amostras são analisadas em menos de 1 dia, e na GFAAS pode ser necessário mais de 1 mês.