Lúcia de Toledo Câmara Neder

**Tratamento de Resíduos Industriais
Perigosos : Tecnologia de
Encapsulamento por Complexos
Argilominerais - CAMs**

Tese apresentada ao
Departamento de Saúde
Ambiental da Faculdade de
Saúde Pública da USP para
Obtenção do Título de
Doutora em Saúde Pública

Orientador: Professor Catedrático Walter Engracia de Oliveira

SÃO PAULO 1998

NEDER, Lúcia de Toledo Câmara

**Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos:
Tecnologia de Encapsulamento por Complexos
Argilominerais – CAMs/ Lúcia de Toledo Câmara Neder
– São Paulo, 1998**

Tese (Doutorado) – Faculdade de Saúde Pública –
Universidade de São Paulo.
Departamento de Saúde Ambiental

1- Resíduos Sólidos Industriais; 2- Tratamento de resíduos; 3
– Poluição; 4 – Tecnologia Ambiental; 5 – Poluição do solo

38341/99 doc

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo incentivo dado aos que se dedicam à pesquisa no Brasil, e por proporcionar as condições para o desenvolvimento do trabalho através de bolsa concedida para a realização da Pós-Graduação;

Ao Prof. Walter Engracia de Oliveira pela orientação, pelas sugestões na escolha do tema, pela revisão, e pela dedicação durante todas as fases do desenvolvimento do trabalho;

Ao Prof. Aristides de Almeida Rocha pela amizade, apoio e incentivo durante o curso, pelas sugestões durante a pesquisa e desenvolvimento do trabalho, pela paciente e dedicada revisão do texto final;

Ao Prof. Moyses Szajnbok pelo incentivo e pela inestimável dedicação durante a fase de revisão do texto, sem a qual seria impossível compreender ou estabelecer a fundamentação teórica necessária à compreensão da tecnologia;

Ao Prof. Wilson Vilaqua pela orientação dedicada, pelas sugestões de pesquisa e procedimentos metodológicos, e pela inestimável ajuda durante a fase de experimentação laboratorial;

Ao Prof. Roque Passos Pivelli do Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da USP, pelas sugestões dadas na revisão e pela cessão de laboratório durante a fase experimental;

Ao Prof. Pedro Além Sobrinho do Departamento de Engenharia Hidráulica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelas sugestões dadas após a revisão;

Ao Eng^o Arthur Passos da CETREL - pela oportunidade de pesquisa e pelas sugestões durante a fase inicial dos testes de campo realizadas na Bahia;

Ao Eng^o Antônio Carlos Moutinho, pela amizade, pelo subsídio durante o desenvolvimento da pesquisa, conciliando pesquisa experimental e aplicação tecnológica;

Ao Dr. Henri Favri e ao Dr. Antônio Carlos Bigoto, pelo interesse no desenvolvimento dos novos agentes encapsulantes, e pela inestimável contribuição pelo desenvolvimento dos produtos utilizados durante a fase experimental;

Aos meus pais, Humberto e Nair, pelo carinho com que souberam transmitir a seus filhos o gosto pela leitura, e o prazer da pesquisa e da busca do conhecimento, pelo apoio e pela amizade;

As minhas filhas Alice e Patrícia, pelo suporte e estímulo, pela amizade, pela dedicação e paciência durante todas as fases do desenvolvimento do trabalho.

São Paulo, Novembro de 1998

RESUMO

O presente trabalho apresenta os aspectos gerais da tecnologia de encapsulamento de resíduos industriais, utilizada com sucesso em outros países já há alguns anos, e que tem sido considerada uma alternativa viável para o tratamento de determinados resíduos, antes de enviá-los ao aterro, para sua disposição final.

Estudos recentes tem apontado o uso desta tecnologia como alternativa de tratamento para determinados resíduos tóxicos contendo alguns poluentes iônicos como os metais pesados. Mais recentemente ainda foram desenvolvidas novas pesquisas para o direcionamento desta mesma tecnologia para poluentes não iônicos.

A ampliação da tecnologia de encapsulamento para determinados tipos de resíduos industriais perigosos poderá contribuir para incrementos na área da Saúde Ambiental no Brasil. Por tratar-se de tecnologia acessível aos países em desenvolvimento, sua viabilidade econômica pode permitir o condicionamento de milhares de toneladas de resíduos, hoje lançados ao meio ambiente sem qualquer tipo de tratamento.

Durante o desenvolvimento da pesquisa procurou-se analisar a aplicação dessa tecnologia para poluentes orgânicos não iônicos presentes em resíduos da indústria petrolífera, com a utilização de complexos argilominerais. Este processo de encapsulamento é novo. Testou-se sua aplicabilidade com a formulação e manufatura de um novo complexo argilomineral - CAM, utilizado para imobilizar determinados constituintes tóxicos não iônicos presentes em determinados tipos de resíduos industriais no Brasil, comprovando pressupostos teóricos para a referida tecnologia. Por se tratar de tecnologia nova foram apresentados, em um capítulo à parte, os fundamentos teóricos sobre os mecanismos envolvidos no processo.

Para a experimentação foi escolhido o resíduo caracterizado pela legislação ambiental como resíduo oleoso de fundo de tanque, gerado em grandes quantidades pela indústria petrolífera na estocagem do petróleo e que apresenta altas concentrações de óleos e graxas tornando-o potencialmente nocivo ao meio ambiente, devido ao risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. A escolha foi feita levando-se em conta a importância deste tipo de resíduo, a facilidade para a determinação analítica dos poluentes presentes, sem a necessidade de equipamentos sofisticados, e pela inexistência de risco à saúde humana durante a fase de experimentação. Comprovada a eficácia da tecnologia a mesma poderá ser testada para outros poluentes orgânicos com propriedades químicas semelhantes.

Durante a fase experimental o complexo argilomineral foi produzido em escala de laboratório, a partir da duplicação de métodos anteriormente descritos e modificações feitas pela autora. Foram preparados diversos agentes encapsulantes com produtos disponíveis no mercado nacional, visando tanto o desenvolvimento de diferentes agentes, com propriedades específicas a serem utilizadas em diferentes resíduos, como a redução de custos para a aplicação da tecnologia.

ABSTRACT

The present work presents general aspects of the stabilization and solidification technology for industrial wastes, being used successfully in other countries over the past few years, and being considered viable for the treatment of some industrial wastes prior to their land disposal.

Earlier studies indicated the use of this technology as an alternative of choice for some types of toxic wastes containing ionic contaminants, such as heavy metals but recently new researches have developed new products towards non-ionic contaminants. In this study the main goal was to verify the applicability of the technology to organic contaminants present in petrochemical wastes using Clay Mineral Complexes as the stabilizing agent.

To extend the application of the technology of stabilization and solidification to other types of organic hazardous industrial wastes may contribute to improve Environmental Health in Brazil. Being an accessible technology to be used in development countries its economic viability will allow the treatment of thousands of tons of hazardous wastes, that are being today disposed in the environment with absolutely no previous treatment.

To verify the suitability of this technology in the stabilization of some non-ionic toxic elements present in the some types of industrial wastes in Brazil, a new Clay Mineral Complex was specially formulated, manufactured and tested. By virtue of this technology is being quite new in Brazil, the basis for discussion about the mechanisms involved in the process were also presented, in a separate chapter.

The material of choice for the experiment was the type of waste characterized by the environmental legislation as petrochemical still bottoms and oil based drill muds. This choice has taken into account the great volume produced by the petrochemical industry during the prospection and tank storage of petroleum. The waste presented high levels of oil and grease and, although no metals were encountered in this waste, it is still considered hazardous to the environment for its potential to contaminate underground and superficial freshwater. The choice of the waste to be tested was also made considering oil and grease are much easier to determine in simple laboratory facilities, requiring no sophisticated analysis, and posing no risks to human health by the manipulation of the waste during the experiment. Also, once proved its efficiency, this technology may be tested for all other waste presenting contaminants with similar chemical properties.

During the experiment was possible to achieve the Clay Mineral Complex in a laboratory scale by following, duplicating and modifying early-described methods. It was also verified the possibility of preparing these stabilizing agents with products available in the Brazilian Trade Market, seeking both to develop different Clay Mineral Complexes, with specific properties to be used in different kind of wastes and seeking also costs reduction.

Índice

<i>AGRADECIMENTOS</i>	<i>i</i>
<i>RESUMO</i>	<i>ii</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>iii</i>
Capítulo I – Introdução	1
1.1. APRESENTAÇÃO	2
1.2. JUSTIFICATIVA	2
1.3. OBJETIVOS	3
1.3.1. Objetivo Geral	3
1.3.2. Objetivos Específicos	3
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	5
2.1. TECNOLOGIA DE ENCAPSULAMENTO DE RESÍDUOS	6
2.1.1. Definições	6
2.1.2. Terminologia Utilizada	7
2.1.3. Arcabouço Legal	9
2.1.4. Estado da arte da tecnologia de encapsulamento	12
2.1.5. Desenvolvimento de complexos argilominerais - CAMs	13
2.1.6. Construção das isothermas de Adsorção	18
2.2. METODOLOGIA PROPOSTA PARA APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE ENCAPSULAMENTO	19
2.2.1. Resíduos para os quais a tecnologia de encapsulamento é apropriada	19
2.2.2. Caracterização prévia do Resíduo	22
2.2.3. Características do resíduo selecionado	23
a) óleos parafínicos	24
b) óleos asfálticos	25
c) óleos mistos	25
2.2.4. Poluentes encontrados em resíduos de petróleo	25
2.2.5. Seleção de processos para teste de campo	26
a) Alternativas de mistura em tambor (<i>in drum</i>)	26
b) Alternativas de mistura “in situ”	26
c) Alternativas de mistura “in plant”	27
2.2.6. Testes Físico-químicos no produto tratado	27
a) Extração e Testes de Lixiviação	27
a.1.) Teste de filtro de tinta	29
a.2.) Teste de Liberação de Líquidos	29
a.3.) Processo de extração para determinação de toxicidade	29
a.4.) Processo de Lixiviação de Características Totais de Toxicidade (TCLP)	30
a.5.) Teste de Lixiviação da Sociedade Nuclear Americana (ANS 16-1)	31
a.6.) Teste de Máxima Concentração Possível	31
a.7.) Teste de Equilíbrio de Lixiviação	32
a.8.) Teste Dinâmico de Lixiviação	32
a.9.) Teste Sequencial de Lixiviação (Extração Química Sequencial)	32
a.10) Processo de Extração Múltipla	32
b) Testes físicos	33
c) Testes de campo	34
d) Testes de toxicidade	35
Capítulo 3 - Fundamentos Teóricos Aplicados à Tecnologia de encapsulamento	36
3.1 INTRODUÇÃO	37

3.2. POLUENTES INORGÂNICOS NO SOLO	37
3.2.1. Elementos no solo - Micronutrientes e Elementos Tóxicos	37
3.2.2. Mecanismos de controle para a retirada de um elemento do solo	38
3.2.3. Especiação e mobilidade de elementos no solo	39
3.2.4. Mobilidade de elementos no solo	40
a) A natureza química do elemento	40
b) A natureza química e mineralógica do solo	41
c) O ambiente físico e biológico do solo	42
3.3. POLUENTES ORGÂNICOS NO SOLO	42
3.3.1. Isotermas de adsorção	43
3.3.2. Modelos cinéticos de adsorção	45
a) Equação de Langmuir	45
b) A Forma Linear da Equação de Langmuir	46
c) A Equação BET e a Medida de Área Superficial	47
d) Isotermas de adsorção de Freundlich	49
3.3.3. O Comportamento de moléculas orgânicas não iônicas e apolares no solo	49
3.4. TROCA IÔNICA NO SOLO	51
3.4.1. Conceito e fontes de Capacidade de Troca Iônica no Solo	51
3.4.2. Troca catiônica em silicatos com carga permanente	54
a) Equações da Teoria de Troca e Seletividade Iônica	54
b) Limitações quanto à generalização da Equação de Troca Ideal	58
c) Interpretação da Troca Catiônica segundo a Mecânica Estatística	58
d) Modelo Geral da Troca Catiônica com base na Mecânica Estatística	61
e) Realidade do Comportamento de Troca Não Ideal	62
f) Taxas de Reação de Troca	64
3.4.3. Carga pH-dependente na matéria orgânica	64
a) Dissociação de ácidos orgânicos fracos	64
b) Troca catiônica de metais na matéria orgânica	67
3.4.4. Troca iônica como método para retardar o movimento de íons no solo	68
3.4.5. Modelo da camada de difusão dupla para cátions trocáveis	69
Capítulo 4 - Descrição dos Experimentos	72
4.1. APRESENTAÇÃO DO CAPÍTULO	73
4.2. APLICAÇÃO DO MÉTODO	74
4.2.1. Escolha do residuo	74
4.2.2. Escolha dos agentes encapsulantes	74
a) Tipo de argilomineral utilizado como base para a troca	75
b) Tipo de cátion utilizado para a troca	75
c) Metodologia utilizada para a troca	75
4.2.3. Obtenção das isotermas de adsorção	77
4.2.4. Determinação da Porcentagem de CAM	77
4.2.5. Encapsulamento dos corpos de prova	78
4.2.6. Metodologia utilizada nos testes de campo	79
4.2.7. Bateladas e Amostragem	79
4.2.8. Testes de lixiviação e solubilização	80
Capítulo 5 - Resultados e Discussão	81
5.1. RESULTADO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	82
5.2. CARACTERIZAÇÃO PRÉVIA DO RESÍDUO	83
5.3. DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE CAM	83
5.3. RESULTADOS EM CORPOS DE PROVA	85
5.3.1. Resultados da retorta	85

5.3.2. Resultados obtidos no laboratório	87
5.4. <i>RESULTADOS DOS TESTES DE CAMPO</i>	88
5.4.1. Resultados dos testes de retorta	88
5.4.2. Resultados dos testes de laboratório	90
5.5. <i>BASES PARA A DISCUSSÃO SOBRE OS RESULTADOS DO ENCAPSULAMENTO</i>	91
5.5.1. Variáveis envolvidas no processo de adsorção	91
5.5.2. Relação entre as variáveis	92
5.5.3. Comportamento das moléculas orgânicas apolares durante o encapsulamento	92
5.6. <i>DISCUSSÃO</i>	94
5.6.1. Redução da porcentagem de poluentes disponíveis para a lixiviação	94
5.7. <i>CONCLUSÕES</i>	95
Referências Bibliográficas	97

Índice de tabelas

<i>Tabela 1- Coeficientes de Partição linear (k) para CAMs obtidos a partir de diferentes bases minerais e ion de troca HDTMA</i>	19
<i>Tabela 2- Resíduos para os quais a tecnologia de encapsulamento é apropriada</i>	20
<i>Tabela 3- Parâmetros encontrados na legislação ambiental</i>	23
<i>Tabela 4- Características EP de Toxicidade, Padrões de Concentração Máxima de Poluentes</i>	30
<i>Tabela 5- Padrões de Concentração Máxima de Poluentes no extrato obtido através do TCLP</i>	30
<i>Tabela 6- Principais características de testes de lixiviação</i>	33
<i>Tabela 7 -Testes físicos</i>	34
<i>Tabela 8 - Diferenças entre Características de Adsorção Química e Física</i>	43
<i>Tabela 9- Composição Química e Características de Carga de Argilo - Silicatos Minerais Lamelares</i>	52
<i>Tabela 10 - Área superficial e valores do CTC em alguns Argilominerais</i>	53
<i>Tabela 11 - Classificação de Sítios de Adsorção de Superfícies Minerais (M3+ = Al, Fe; M2+ = Mg, Fe)</i>	53
<i>Tabela 12 - Resultados da Troca Iônica com substituição de Na+ por outro metais alcalinos em esmectitas</i>	58
<i>Tabela 13- Relação de Agentes Encapsulantes CAMs, Importados e Nacionais - utilizados para a preparação de amostras</i>	77
<i>Tabela 14- Agentes encapsulantes e porcentagens utilizadas na preparação de corpos de prova para estabelecimento da dosagem a ser utilizada no campo</i>	78
<i>Tabela 15- Dados experimentais obtidos para a adsorção de óleos e graxas em 1g de CAM de fabricação nacional (T158-BF)</i>	82
<i>Tabela 16- Caracterização do resíduo (valores médios)</i>	83
<i>Tabela 17- Resultado dos testes de 45 minutos em retorta em corpos de prova encapsulados</i>	86
<i>Tabela 18- Resultado dos testes de retorta em amostras brutas</i>	87
<i>Tabela 19 - Resultados dos ensaios de solubilização e lixiviação em amostras de borras oleosas encapsuladas com diferentes proporções entre resíduo e complexo argilomineral</i>	87
<i>Tabela 20 - Resultados dos ensaios de lixiviação em amostras de borras oleosas encapsuladas com diferentes meios de extração</i>	87
<i>Tabela 21- Resultados no laboratório para resíduo encapsulado com complexo argilomineral de fabricação nacional.</i>	88
<i>Tabela 22- Dados do teste de retorta feitos durante o teste de campo</i>	88
<i>Tabela 23- Resultados obtidos no laboratório com os resíduos tratados durante o teste de campo</i>	90
<i>Tabela 24- % de redução em óleos e graxas obtida após tratamento - teste de campo</i>	94
<i>Tabela 25- Porcentagem de redução em óleos e graxas obtida após tratamento com produto nacional</i>	95

Índice de figuras

<i>Figura 1- Isotermas de Adsorção para o Benzeno, Etilbenzeno e Naftaleno em diferentes CAMs</i>	18
<i>Figura 2- Estrutura cristalina da parafina</i>	24
<i>Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção</i>	44
<i>Figura 4- Isoterma de Langmuir para diferentes valores de b.</i>	47
<i>Figura 5- Diagrama de Adsorção de Camadas Múltiplas em uma Superfície A e a Isoterma de Adsorção resultante B - (Isoterma BET).</i>	48
<i>Figura 6 - Relação entre a Atividade Iônica e a Fração Molar</i>	55
<i>Figura 7 - Mudanças na Entropia (TS) e na Energia (EK+) da fase sólida (argila) por mol de K+ adsorvido, em função da fração de moles de K+ em sítios de troca, MK+.</i>	62
<i>Figura 8 - Modelo do “novo aleatório” para substâncias húmicas no solo</i>	67
<i>Figura 9- Estrutura do complexo argilomineral antes e depois da troca</i>	76
<i>Figura 10 - misturador utilizado em testes de campo</i>	79
<i>Figura 11- Isoterma de adsorção de Freundlich com CAM nacional - T-158 BF</i>	83
<i>Figura 12- Resultados do teste de retorta feitos durante o teste de campo (número de bateladas versus % de óleo após 45' de retorta</i>	90

Capítulo I – Introdução

1.1. APRESENTAÇÃO

O descarte no solo tem sido a tecnologia mais amplamente utilizada para resolver os problemas de disposição de resíduos gerados pela indústria. Os fatores econômicos, as regulamentações ambientais e a conveniência do processo sempre favoreceram o crescimento desta prática nos países industrializados.

Nas últimas décadas, entretanto, as restrições quanto ao uso do solo para disposição final de resíduos, principalmente aqueles considerados perigosos, têm se tornado cada vez mais severas, requerendo padrões tecnológicos cada vez mais sofisticados para o estabelecimento e a operação de aterros industriais.

Tais padrões são mais restritivos e exigem tecnologias que irão aumentar os custos com a disposição final. A legislação ambiental em vários países, e inclusive no Brasil, já banuiu a disposição de efluentes líquidos em aterros sanitários e, vem gradativamente restringindo a disposição de determinados resíduos, que sabidamente irão causar danos ao meio ambiente e à saúde humana.

O cenário descrito contribuiu para que houvesse, principalmente nos países adiantados, um desenvolvimento tecnológico voltado à outras formas e processos de tratamento de resíduos industriais perigosos. Muitas das tecnologias empregadas podem ainda gerar novos resíduos, que irão requerer algum tipo de tratamento antes da disposição final no meio ambiente. Em alguns casos, a disposição em aterros é a única maneira economicamente viável; o pré-tratamento nesse caso pode conferir características aceitáveis para esta disposição.

A tecnologia de encapsulamento, usada nos Estados Unidos, em outros países da Europa e também no Japão, denominada **Stabilization/Solidification Technology**, é relativamente nova no Brasil e, tem sido considerada adequada para o tratamento de determinados resíduos antes de enviá-los ao aterro, para sua disposição final.

1.2. JUSTIFICATIVA

A falta de uma política ambiental efetiva no Brasil, permitiu por várias décadas, que a disposição de resíduos sólidos de origem industrial, muitas vezes classificados como resíduos perigosos, fosse feita de forma descontrolada em "lixões", sem que houvesse por parte das autoridades quaisquer medidas de controle ou fiscalização.

A disposição, quando feita em aterros que não estejam sendo operados segundo normas legais, pode ocasionar a contaminação do solo, das águas subterrâneas e mesmo das águas superficiais.

A experiência internacional, principalmente a que é desenvolvida nos países desenvolvidos, demonstra que um dos modos para minimizar os problemas causados pela disposição final de resíduos sólidos, consiste no tratamento pelo processo de estabilização e/ou solidificação com agentes químicos, antes da disposição final, reduzindo-se a mobilidade de poluentes no solo por lixiviação.

Desde a década de setenta foram implantados em vários países do primeiro mundo e, só mais recentemente no Brasil, tecnologias de tratamento de resíduos industriais perigosos pela estabilização química, mais popularmente conhecidas como tecnologias de Encapsulamento. A avaliação da sua eficiência para determinados tipos de resíduos industriais perigosos poderá contribuir para a continuidade e outros incrementos. Trata-se de tecnologia acessível aos países em desenvolvimento; sua viabilidade econômica permitirá o condicionamento de milhares de toneladas de resíduos, hoje lançados ao meio ambiente sem qualquer tipo de tratamento.

No Brasil, a pesquisa em tecnologias de encapsulamento é bastante recente e está basicamente direcionada ao tratamento de resíduos industriais, tóxicos ou não, classificados segundo a ABNT, pela Norma de Classificação de Resíduos Sólidos 10.004, como Classes I e II, contaminados principalmente por metais pesados (lamas galvânicas). Historicamente, os resíduos com conteúdo orgânico maior que 10% têm sido excluídos da possibilidade de uso desta tecnologia devido à incompatibilidade entre resíduos e agentes encapsulantes. Por isso, a tecnologia de incineração era a mais recomendada.

Entretanto, as evidências sobre o impacto ambiental decorrente da incineração produzido pelas emissões gasosas de compostos químicos como as dioxinas e furanos - liberadas e detectadas como poluentes agregados às cinzas e escórias produzidas no processo - fizeram com que a tecnologia de incineração se tornasse a mais combatida pelos ambientalistas. Este fato favoreceu a pesquisa direcionada ao aperfeiçoamento de outras tecnologias como alternativas para a incineração. A pesquisa com novos materiais encapsulantes voltados à remoção ou imobilização de constituintes orgânicos é muito recente nos Estados Unidos, Europa e no Japão e pouco conhecida no Brasil.

As tecnologias de encapsulamento como forma de condicionamento foram desenvolvidas para serem utilizadas como tratamento final ou como pré-tratamento de resíduos. O principal campo para esta tecnologia é o pós-tratamento de resíduos produzidos por outros processos tais como incineração ou tratamento químico. Em alguns casos o processo de encapsulamento serve como tratamento principal para resíduos perigosos, para os quais, as outras tecnologias de tratamento não são apropriadas. Estudos recentes tem apontado para o uso desta tecnologia como alternativa de tratamento para determinados resíduos tóxicos contendo alguns poluentes iônicos, como os metais pesados, e mais recentemente ainda foram desenvolvidas novas pesquisas para o direcionamento desta mesma tecnologia para contaminante não iônicos.

1.3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho podem ser agrupados em duas categorias: a primeira, geral e a segunda, específica.

1.3.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi verificar a aplicabilidade de um novo processo de tratamento (encapsulamento) para a inertização de resíduos industriais perigosos, com a utilização de complexo argilomineral- CAM, para imobilizar determinados constituintes tóxicos não iônicos presentes em certos tipos de resíduos industriais no Brasil. Deseja-se comprovar os seguintes pressupostos para a referida tecnologia:

- Transformação em formas imóveis (insolúveis).
- Combinação com uma matriz insolúvel;
- Combinação com matriz que minimize sua superfície ou diminua a disponibilidade para a reação com agentes químicos.

1.3.2. Objetivos Específicos

O produto tratado ou "encapsulado" deve possuir resistência suficiente para prevenir a mobilidade do contaminante ao longo do tempo. O encapsulamento realiza este objetivo transformando um material livre em um complexo quimicamente combinado, com estrutura química que,

idealisticamente, não irá permitir a migração de poluentes para fora dessa matriz. O presente trabalho tem como metas a realização dos seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o resultado do tratamento com novos produtos encapsulantes, usando diferentes ensaios de lixiviação e solubilização para simular condições extremadas do ambiente e, dessa forma, comprovar a durabilidade e eficiência do tratamento.
- Comprovar que o tratamento combina os compostos perigosos na matriz insolúvel ou muda estes constituintes para uma forma insolúvel dentro da matriz.
- Demonstrar através da utilização dessa tecnologia a facilidade de manuseio do resíduo tratado que não apresenta risco de contaminação.
- Reproduzir a obtenção do complexo argilomineral em escala de laboratório a partir dos métodos anteriormente descritos;
- Avaliar a possibilidade de preparação desses agentes encapsulantes com produtos disponíveis no mercado nacional visando tanto o desenvolvimento de diferentes produtos, com propriedades específicas a serem utilizadas em diferentes resíduos e, visando também a redução de custos para a aplicação da tecnologia.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1. TECNOLOGIA DE ENCAPSULAMENTO DE RESÍDUOS

2.1.1. Definições

O termo encapsulamento de resíduos tem sido utilizado no Brasil e também em outros países, para definir uma tecnologia de tratamento de resíduos que se utiliza de processos de solidificação e estabilização de poluentes.

LA GREGA, 1994, no livro de práticas para o manejo de resíduos perigosos, refere-se à tecnologia de encapsulamento como sendo:

“um processo de tratamento, projetado para reduzir as características perigosas de um resíduo através do uso de aditivos, pela conversão desse resíduo e seus componentes perigosos em outros materiais objetivando:

- *Minimizar a taxa de migração de poluentes para o meio-ambiente;*
- *Reduzir o nível de toxicidade”.*

MALONE, 1982, em documento publicado pela EPA - Environmental Protection Agency, o “*Guide to The Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste*”, define a tecnologia de encapsulamento como:

“Processo de tratamento para se obter a melhoria das características físicas e de manuseio de um resíduo, diminuir sua área superficial, através da qual os poluentes possam migrar ou lixiviar, ou limitar a solubilidade ou ainda destoxificar seus constituintes perigosos”;

WILES, 1987, ao proceder uma revisão sobre a tecnologia no artigo “*A Review of Solidification/Stabilization Technology*”, publicado no Journal of Hazardous Materials, descreve o encapsulamento como:

“Termo normalmente utilizado para designar a tecnologia que emprega aditivos para alterar resíduos perigosos e transformá-los em não-perigosos ou aceitáveis para as normas de disposição vigentes”.

MEANS et al, 1995, no livro “*The Application of Solidification/ Stabilization to Waste Materials*” acrescenta ainda à tecnologia de encapsulamento:

“Solidificação” e “Estabilização” são usados aqui como referentes a sistemas de tratamento projetados para atingir um ou mais dos seguintes objetivos:

- (a) melhorar as características físicas e de manuseio de um resíduo,*
- (b) diminuir a superfície de exposição, através da qual possa ocorrer perda ou transferência de poluentes,*
- (c) limitar a solubilidade ou destoxificar qualquer constituinte tóxico contido no resíduo.*

Nesse mesmo trabalho, o autor cita ainda, alguns comentários sobre a eficácia e aplicação da tecnologia de encapsulamento

“Os processos de Estabilização e Solidificação (encapsulamento) são eficazes no tratamento de uma variedade de resíduos que apresentam alguma dificuldade no manuseio para reuso ou disposição. a tecnologia foi identificada como uma das melhores tecnologias disponíveis já demonstradas (Best Demonstrated Available Technology - BDAT), no tratamento de uma grande variedade de resíduos considerados pelo RCRA - Resource Conservation and Recovery Act como subcategorias de resíduos sólidos perigosos. A tecnologia foi selecionada para a remediação de áreas contaminadas em 28% dos locais escolhidos pelo Programa Superfund Sites no ano fiscal de 1992”.

2.1.2. Terminologia Utilizada

O atual interesse na tecnologia de encapsulamento de resíduos nos EUA e em outros países do Primeiro Mundo e também em países em desenvolvimento, como o Brasil, reflete as prioridades recentemente colocadas em relação à proteção ambiental. Antes de se proceder a uma explanação sobre a tecnologia utilizada é necessário colocar alguns pressupostos teóricos envolvendo a terminologia atual nesta área, que inclui tanto termos novos como termos emprestados de outros campos do conhecimento, aos quais foram dados novos empregos e significados.

Como objeto de necessidade, os seguintes termos, apresentados em ordem alfabética, serão utilizados no decorrer do trabalho. Estas palavras ainda não foram oficialmente adotadas pelos órgãos ambientais, mas são utilizadas por vários pesquisadores em trabalhos já publicados. Alguns termos ainda não possuem correspondência na língua portuguesa e foram conservados no idioma original. (MALONE, 1982; WILES, 1987; MEANS et al, 1995).

Absorção é o processo no qual as moléculas ou átomos de uma fase penetram quase uniformemente dentro de uma outra fase para formar uma solução com a segunda fase. Neste processo o material que está absorvido é denominado **sorbato** e o material que o está recebendo é denominado **sorvente**. Quando aplicada à estabilização, a absorção exige a adição de material sólido (absorvente) para enxugar ou absorver os líquidos livres no resíduo. O processo é principalmente empregado para remover líquido livre com o fim de melhorar as características de manejo do resíduo, isto é, para solidificar o resíduo. Os líquidos estão livres para serem retirados do material se a massa for sujeita a esforços de consolidação. Assim, o uso da absorção é uma medida temporária para melhorar as características de gerenciamento.

Adsorção é um fenômeno de superfície que pode ser definido como um aumento na concentração de um determinado componente na superfície ou na interface entre duas fases. Em qualquer sólido ou líquido, os átomos estão sujeitos à forças de atração entre seu meio interno e a superfície. Estas forças são extensões das forças que atuam no meio interno do material (sólido ou líquido), e são as responsáveis pelo fenômeno de adsorção. A adsorção é um processo que envolve o acúmulo ou a concentração de substâncias na superfície ou na interface. O material que está sendo concentrado ou adsorvido denominado **adsorbato** e a fase que o adsorve é denominada **adsorvente**. Pode-se distinguir dois tipos de processos: um deles é a **adsorção física**, envolvendo forças intermoleculares fracas e o outro é a **químio-adsorção**, envolvendo a formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente. (FAUST et al., 1987 e ECKENFELDER et al., 1970)

complexos argilominerais são tipos especiais de argilo-silicatos minerais ou outros minerais do solo que foram alteradas pela substituição de cátions inorgânicos intercambiáveis adsorvidos nas superfícies do mineral por cátions inorgânicos de cadeia longa, geralmente sais quaternários de amônia, convertendo as minerais organofílicos. São também denominados argilas organofílicas ou Complexos Organo-Minerais e têm como característica a afinidade com as moléculas orgânicas. Sua utilização na estabilização de resíduos orgânicos representa um processo de adsorção.

Destoxificação é uma reação química utilizada para mudar um componente químico em outro componente (ou forma do mesmo componente) menos tóxico ou não tóxico. Um exemplo é a redução de cromo no estado de valência +6 a cromo no estado de valência +3 durante a estabilização com materiais à base de cimento. O cromo trivalente tem menor solubilidade e toxicidade do que o cromo hexavalente. Um grande número de sistemas de fixação pode ser usado para destoxificar o cromo reduzindo seu estado de valência; sulfato ferroso e uma combinação de sulfato ferroso e sulfato de sódio tem sido considerado eficaz.

Estabilização é um termo utilizado no trabalho para significar tanto a estabilização como o tratamento por encapsulamento. A Estabilização usualmente envolve a adição de materiais

que asseguram que os constituintes perigosos sejam mantidos em sua forma menos solúvel e/ou menos tóxica.

Fixação é um termo primeiramente associado à estabilização, ainda é amplamente utilizado, significando qualquer sistema de tratamento que solidifica ou estabiliza o resíduo.

Fixação Química é uma categoria na qual quase todos os processos de encapsulamento irão se encaixar, exceto pelas técnicas de revestimento superficial propriamente dito ou “enjaquetamento”, que é considerada como método físico.

Lixiviação é o processo pelo qual poluentes são transferidos de uma matriz estabilizada para um meio líquido como a água.

Macroencapsulamento é o mecanismo pelo qual os componentes do resíduo perigoso são aprisionados fisicamente numa matriz estrutural maior, isto é, os componentes do resíduo perigoso são seguros em poros descontínuos dentro dos materiais estabilizantes. A massa estabilizada pode se desmanchar com o tempo (medido numa escala de tempo geológica), devido às intempéries, a esforços como ciclos repetidos de umidificação e secagem, ou congelamento e descongelamento e ainda a introdução de fluidos percolantes e esforços físicos de carga.

Mecanismos encapsulantes, a maior parte das tecnologias disponíveis para encapsulamento de resíduos estão enquadradas em processos que utilizam:

- argamassa de cimento,
- cimento de alto forno,
- cimento pozolânico,
- complexos Argilominerais,
- materiais termoplásticos,
- polímeros orgânicos,
- materiais para encapsulamento de superfície,
- auto-cimentação (para lodos com altos teores de sulfatos).
- vitrificação.

Microencapsulamento é o mecanismo pelo qual os componentes do resíduo perigoso são aprisionados dentro da estrutura cristalina da matriz solidificada num nível microscópico. Como resultado, mesmo que os materiais estabilizados se degradem em tamanhos de partículas relativamente pequenos, a maioria dos resíduos perigosos permanecem aprisionados. Contudo, como no macroencapsulamento, o resíduo não é alterado ou ligado quimicamente e as taxas de libertação da massa estabilizada podem aumentar quando o tamanho das partículas diminui e maior área superficial é exposta.

Precipitação, quando utilizada como processo de estabilização, é a transformação química de poluentes em suas formas insolúveis do que resulta uma forma mais estável dos componentes dentro do resíduo. Precipitados como hidróxidos, sulfetos, silicatos, carbonatos e fosfatos ficam contidos dentro da massa estabilizada como parte da estrutura do material. Este fenômeno é aplicável à estabilização dos resíduos inorgânicos, tais como as lamas de hidróxido metálico.

Revestimento superficial é o tratamento que envolve e isola o material do resíduo pela colocação de uma cobertura ou membrana de material impermeável, quimicamente inerte, separando o material do ambiente. Idealisticamente, a cobertura é fixada à superfície externa do resíduo solidificado.

Solidificação é um processo pelo qual quantidades adequadas de material solidificante, incluindo sólidos, são acrescentadas aos materiais perigosos para resultar em uma massa solidificada. Na solidificação os resultados são obtidos primariamente, mas não exclusivamente, pela formação de um bloco monolítico de resíduo tratado com alta integridade estrutural uma vez que existe uma interação química entre poluentes e a matriz.

Técnicas de estabilização são as que proporcionam uma ação benéfica, primariamente por limitar a solubilidade ou por destoxificar os poluentes do resíduo, mesmo que as características físicas do mesmo sejam ou não mudadas ou melhoradas.

Tratamento: O termo foi legalmente definido pelos órgãos de controle ambiental. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, a EPA (Environment Protection Agency), tem utilizado seu significado mais amplo, incluindo qualquer método de modificação do caráter químico, biológico e/ou físico ou composição de um resíduo. A CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, traz em um dos seus documentos sobre resíduos Industriais (Série Atas), uma lista dos tipos de processos de tratamento para resíduos perigosos, caracterizados por seu número de identificação, que são os mesmos utilizados no sistema de notificação. Como pode ser visto nesta lista, o tratamento inclui uma extensa gama de técnicas específicas e o encapsulamento encontra-se aí incluído.

Ainda em relação à terminologia utilizada no processo, existem diferentes tipos de processos para utilização dessa tecnologia, sendo os principais e mais comumente utilizados os denominados:

“In Situ”, ou seja, aqueles processos realizados no próprio local de origem ou de geração do resíduo ou, no caso de áreas contaminadas, no local onde foi feita a disposição indevida do mesmo. Os procedimentos “in situ” são subdivididos de acordo com o local onde será realizado o encapsulamento a saber:

- “*in drum*”, ou seja, aqueles processos realizados no próprio tambor onde o resíduo encontra-se disposto;
- “*in plant*”, ou seja, aqueles processos realizados na própria indústria ou nas instalações industriais onde o resíduo foi gerado;
- “Instalações móveis para encapsulamento”, ou seja, aqueles processos realizados em plantas móveis que são instaladas temporariamente na indústria de origem ou de geração do resíduo.

2.1.3. Arcabouço Legal

Como a tecnologia de encapsulamento originou-se inicialmente nos Estados Unidos, o arcabouço legal em que ela se baseia é constituído essencialmente por leis e normas americanas para o tratamento, disposição e manuseio de resíduos perigosos. Para entender bem o desenvolvimento desta e de outras tecnologias para o tratamento de resíduos e remediação de áreas contaminadas é útil acompanhar o processo pelo qual evoluiu a legislação ambiental.

Historicamente, o uso de tecnologias inovadoras para áreas contaminadas e também para o tratamento de resíduos perigosos sempre foi dificultado devido à falta de dados sobre o resultado, e também pela falta de segurança quanto aos custos envolvidos. Nos Estados Unidos, o Programa SITE - *Superfund Innovative Technology Evaluation* foi criado pelo governo americano, em 1986 para superar esses impedimentos e responder à demanda crescente pela validação de tecnologias de tratamento de resíduos perigosos.

Desde sua criação até o ano fiscal de 1994, o Programa SITE, já havia avaliado 72 tecnologias através de demonstrações no campo, sendo 13 delas completadas durante o ano de 1994. Este programa é considerado pioneiro e também um exemplo para demonstração e avaliação em escala real das tecnologias viáveis e inovadoras para o tratamento de resíduos perigosos.

Desde o início do programa SITE nos EUA e também em outros países, a tecnologia de encapsulamento, denominada **Stabilization/ Solidification Technology** ou apenas **S.S.**, já fazia parte do rol das possíveis tecnologias a serem avaliadas pelo EPA SITE Program. Em 1992 a EPA relatava que as pesquisas e demonstrações do programa SITE sugeriam que a tecnologia de encapsulamento era indicada para 28% das ações de remediação de locais contaminados. Isto deveu-se ao fato desta mesma tecnologia já estar sendo utilizada nos EUA e em outros países, para estabilização de resíduos, em especial para resíduos radioativos, desde a década de 50. Os

resíduos provenientes destas tecnologias foram avaliados pela *U.S. Army Corps of Engineers*, para uso em sub-leitos de estradas. (MALONE, 1982 e MEANS, 1995).

A EPA publicou em 1988 - apenas dois anos após a criação do SITE, um guia com as Diretrizes para a Disposição de Resíduos Encapsulados - *Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste*. Nele, encontram-se as recomendações para utilização dessa tecnologia e os critérios adotados pela EPA para sua aprovação.

Na década de noventa, a tecnologia vem sendo constantemente aperfeiçoada, principalmente com as pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novos produtos, com características favoráveis à remoção de poluentes do solo ou do resíduo antes de sua disposição.

Os instrumentos legais que favoreceram o surgimento e o aperfeiçoamento desta tecnologia para o tratamento de resíduos industriais perigosos, e de várias outras tecnologias, para a proteção do meio ambiente nos Estados Unidos encontram-se abaixo relacionados.

Resource Conservation and Recovery Act - RCRA, de 1976 (PL 94-580), estabeleceu o Programa Nacional Americano para regulamentação de resíduos. Esta lei constitui-se na mais abrangente tentativa de se garantir a disposição segura de materiais que possam representar danos potenciais, tanto para a saúde humana como para o ambiente. O RCRA inclui todas as provisões para o desenvolvimento de parâmetros para determinar a periculosidade de determinado resíduo, instituindo um sistema de notificação e, estabelecendo normas para a localização, projeto e operação de equipamento para a disposição. O RCRA também determina aos Estados a condução de seus próprios programas de regulamentação, mas autoriza a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) a administrar um programa até que programas estaduais adequados tenham sido estabelecidos. Caso algum estado escolha não desenvolver um programa próprio para resíduos perigosos ou caso este programa não obtenha a aprovação federal, a EPA deverá administrar um programa em seu lugar. As regulamentações sob o **RCRA** direcionam a geração, manuseio, tratamento e disposição segura de resíduos perigosos e não-perigosos. As definições legais sobre o que é perigoso e o que constitui uma disposição segura também têm sido desenvolvidas. O **RCRA** proporcionou o crescimento e a expansão da autoridade delegada à Agência em algumas áreas que já haviam sido regulamentadas por outras legislações. A legislação prévia já havia direcionado indiretamente o problema da disposição de resíduos perigosos, pela regulamentação de seus efeitos sobre a qualidade do ar e da água.

Federal Water Pollution Control Act - FWPCA, revisado em 1972 (PL 92-500), e o **Clean Water Act - CWA**, de 1977 (PL 95-217), direcionaram o estabelecimento de um plano de licenciamento de efluentes para municipalidades e indústrias mas, não regulamentavam as descargas concernentes a resíduos sólidos ou resíduos perigosos. Entretanto, no Planejamento Regional de Qualidade da Água (seção 208 do PL 92-500), qualquer plano elaborado deveria incluir um processo para o controle da dispersão de poluentes no solo ou em escavações do subsolo, para proteger a água superficial ou subterrânea. Tecnicamente, a disposição de resíduos seria controlada indiretamente pela adoção de um plano regional que assegurasse a qualidade da água superficial e subterrânea.

Safe Drinking Water Act - SDWA, de 1974 (PL 93-523), cabe à EPA, conforme seção 1442, encarregar-se do controle da disposição superficial de resíduos. O objetivo geral dessa seção é descobrir irregularidades e controlar danos potenciais à qualidade da água superficial e subterrânea. Este Ato é a base para regulamentação da injeção de resíduos líquidos no solo e do represamento de águas superficiais. O represamento é definido aí, como uma depressão natural, uma escavação artificial ou um dique construído para armazenagem, tratamento ou disposição de resíduos em forma líquida, semi-sólida ou sólida. Em sua mais ampla interpretação, o Safe Drinking Water Act expande e reforça o RCRA.

Toxic Substances Control Act - TSCA, de 1976 (PL 94-469) estabeleceu como política nacional,

que deveriam ser desenvolvidas pesquisas de dados sobre os efeitos, na saúde humana e no ambiente advindos da fabricação, uso e disposição de substâncias químicas. A administração da EPA possui o poder de proibir ou impor o método de disposição de uma substância tóxica, quer ao seu fabricante ou usuário, ou a qualquer pessoa que disponha de substância química tóxica utilizável em operações comerciais. Este pré-requisito inclui também qualquer disposição de substância tóxica no solo, aterro ou lagoa de estabilização. Sua administração está autorizada a acionar qualquer pessoa que venha a dispor uma substância química tóxica de maneira a proporcionar riscos à saúde humana ou ao meio ambiente.

Ocupational Safety and Health Act - OSHA, de 1970 especifica os valores máximos permissíveis para a exposição à substâncias voláteis tóxicas no local de trabalho. Os critérios estabelecidos nesta legislação foram adotados para a disposição de substâncias químicas industriais perigosas, e que representam riscos à saúde do trabalhador. Sob o RCRA e demais instrumentos da legislação, a EPA é atualmente, responsável por todas as fases da disposição final de resíduos perigosos.

Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act - CERCLA, de 1980 é o segundo maior instrumento legal nos Estados Unidos para o manejo de resíduos perigosos. O **CERCLA** regulamenta todas as operações de descontaminação por derramamento ou de locais de disposição de resíduos perigosos já abandonados.

Superfund Amendments and Reauthorization Act - SARA, de 1986. Instrumento legal criado para legitimação do CERCLA em 1986.

Retomando o histórico, as opções de **solidificação/estabilização (encapsulamento)** são tratadas na legislação citada de maneira indireta. Por exemplo, as regras para um aterramento de resíduos alegam que "líquidos deverão ser modificados e/ou tratados até uma consistência não percoladora, antes ou no local (in situ) de sua disposição final." Nenhuma solidificação neste caso foi formalmente requerida. A estabilização ou a aglutinação química para prevenir a perda de constituintes tóxicos, é mencionada apenas em relação aos efeitos desejáveis que deverão ser obtidos e não como um sistema específico requerido. As regras apregoam que o tratamento deve render ao resíduo, características "... não perigosas, seguras para transporte,...", nenhum tratamento específico foi indicado. A performance na redução de periculosidade é fator importante na escolha do método de estabilização de resíduos perigosos. Estes avanços encorajam a criatividade e permitem uma flexibilidade no sistema de disposição.

Recentemente, a EPA publicou nova regulamentação sobre a disposição de resíduos, dando continuidade ao programa de restrições à disposição de resíduos perigosos no solo - o "**Land Ban**", iniciado já na década de setenta. Por esta nova regulamentação os resíduos anteriormente classificados como perigosos por outros dispositivos legais são avaliados após tratamento. A regulamentação denominada "**Universal Treatment Standards**" define os limites de concentração, após tratamento, para cada substância considerada perigosa, seja em efluente líquido (*wastewaters*) ou sólido (*non-wastewaters*).

No Brasil, o tratamento da questão ambiental tem sido dirigido de forma diferente. Aqui, a nosso ver, os órgãos de proteção ambiental ainda trabalham, basicamente na linha de controle, ou seja, entendem que não cabe a eles a responsabilidade de desenvolvimento de tecnologias para tratamento ou recuperação de áreas contaminadas, mas apenas o controle das indústrias potencialmente poluidoras.

Em relação à normatização de resíduos sólidos, a **ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas** já publicou, além da Série **NBR 10.004, 10.005, 10.006 e 10.007**, e que se referem respectivamente à classificação, solubilização, lixiviação e amostragem de resíduos, as seguintes normas:

NBR	ABNT	Ano	Título
08843	NB00918	96	Aeroportos - Gerenciamento de resíduos sólidos
08419	NB00843	92	Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos
08849	NB00844	85	Apresentação de projetos de aterros controlados de resíduos sólidos urbanos
12235	NB01183	88	Armazenamento de resíduos sólidos perigosos
13334		95	Caçamba estacionária de 0,8 metros cúbicos, 1,2 metros cúbicos e 1,6 metros cúbicos para coletas de

13333	95	resíduos sólidos por coletores-compactadores de carregamento traseiro - Dimensões
13463	95	Caçamba estacionária de 0,8 metros cúbicos, 1,2 metros cúbicos e 1,6 metros cúbicos para coleta de resíduos sólidos por coletores-compactadores de carregamento traseiro
12980	93	Coleta de resíduos sólidos
13332	95	Coleta, varrição e acondicionamento de resíduos sólidos urbanos
11175	NB01265	Coletor-compactador de resíduos sólidos e seus principais componentes
10004	CB00155	Incineração de resíduos sólidos perigosos - Padrões de desempenho
12810	93	Resíduos sólidos
13853	97	Coleta de resíduos de serviços de saúde
12808	93	Coletores para resíduos de serviços de saúde perfurantes ou cortantes - Requisitos e métodos de ensaio
12807	93	Resíduos de serviços de saúde
08418	NB00842	Resíduos de serviços de saúde
08419	NB00843	Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos
08849	NB00844	Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos
13896	97	Apresentação de projetos de aterros controlados de resíduos sólidos urbanos
10157	NB01025	Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação - Procedimento
05681	NB00501	Aterros de resíduos perigosos - Critérios para projeto, construção e operação
10157	NB01025	Controle tecnológico da execução de aterros em obras de edificações
13463	95	Aterros de resíduos perigosos - Critérios para projeto, construção e operação
12980	93	Coleta de resíduos sólidos
		Coleta, varrição e acondicionamento de resíduos sólidos urbanos

Alem dessas Normas, cada Agência Estadual de Controle Ambiental possui, de acordo com a política do Sistema Nacional de Meio Ambiente - SISNAMA, a função normativa, o que lhes permite a regulamentação própria, complementando as Normas Federais. Quanto aos resíduos industriais, a responsabilidade legal pelo transporte e destino final é do próprio gerador, cabendo aos Governos Estaduais e Federal a regulamentação da matéria e fiscalização de posturas.

2.1.4. Estado da arte da tecnologia de encapsulamento

Em 1989, a Universidade de Washington organizou o primeiro seminário sobre encapsulamento de resíduos, e os principais trabalhos apresentados durante este seminário foram reproduzidos pela revista *Journal of Hazardous Materials*, que dedicou um número (dois volumes) à referida tecnologia. Nesse número, os trabalhos de BARTH, 1990 e SOUNDARAJAN, 1990, dedicaram-se a uma extensa revisão da tecnologia, apresentação do presente estado da arte e tendências futuras para a pesquisa.

WEITZMAN, 1990 apresentou os fatores para a seleção apropriada dos métodos para encapsulamento e BATCHELOR, CHENG e COCKE (1990), apresentaram os modelos cinéticos para explicar o mecanismo encapsulante com utilização do cimento Portland e da cal, e também modelos cinéticos para a lixiviação de poluentes imobilizados. HOLMES, 1990 demonstrou a relação existente entre a lixiviabilidade de determinados poluentes em função da quantidade e do tipo de material utilizado como encapsulante. ORTEGO, 1990 apresentou os resultados de testes feitos por microscopia eletrônica em resíduos encapsulados.

AKHTER et al, 1990 demonstraram os resultados do encapsulamento de resíduos contendo As, Cd, Cr e Pb com a utilização de cimento Portland ou cimento Pozzolanico. CONNER et al., 1990, demonstraram ser possível o tratamento de chorume proveniente de aterro para resíduos perigosos, utilizando esta mesma tecnologia e GILLIAN et al., 1990 demonstraram que a mesma tecnologia se aplicava também a imobilização de poluentes em resíduos radioativos. Os mesmos resultados para metais pesados foram demonstrados por DANIALI, 1990, porém, com a utilização de cimento Portland com aditivos poliméricos. Os resultados da tecnologia de encapsulamento com a utilização de encapsulantes poliméricos também foram demonstrados por MAHALINGAN, 1991, VILIPULANANDAN et al, 1990, constituindo então nova vertente para o desenvolvimento da pesquisa.

LA GREGA, 1990, já em 1990, apontava para a pesquisa de novos aditivos para melhorar as propriedades físicas do produto encapsulado com cimento Portland, e também para a aplicação dessa tecnologia em resíduos cuja utilização do cimento Portland isolado estaria limitada.

No Brasil, os primeiros trabalhos de pesquisa sobre encapsulamento de resíduos foram apresentados por SAITO, 1985; CLAUDIO, 1987, e CHAMIE, 1994 para o tratamento de lamas galvânicas utilizando vários tipos de cimento. Nesses trabalhos os autores apresentam, além dos métodos utilizados para o encapsulamento propriamente dito, os testes para verificação da eficiência da tecnologia e recomendações para a reclassificação do resíduo após tratamento.

A técnica de encapsulamento, no Brasil, para resíduos radioativos, surgida nos Estados Unidos, na década de 50, tem sido aplicada pelo IPEN - Instituto de Pesquisas Nucleares com a utilização de cimento e também acrescentando aditivos que melhoram as propriedades estruturais, como por exemplo a sílica, conforme demonstrado por DELLAMANA, 1995.

2.1.5. Desenvolvimento de complexos argilominerais - CAMs

Na aplicação da tecnologia de encapsulamento vários agentes encapsulantes podem ser utilizados. Durante o desenvolvimento da pesquisa procurou-se analisar a utilização de uma classe especial de agente encapsulante, conhecido como complexo argilomineral ou simplesmente CAM, cujo desenvolvimento será exposto a seguir.

Os estudos limnológicos sobre o efeito da poluição em sistemas aquáticos e os estudos sobre a mobilidade de praguicidas no solo contribuíram decisivamente para o desenvolvimento dos conceitos e pressupostos para a utilização de complexos Argilominerais, visando a imobilização ou retardamento de mobilidade de poluentes no solo.

No passado, o uso da estabilização e solidificação para resíduos orgânicos foi limitado porque os agentes encapsulantes tradicionalmente utilizados não permitiam a presença de orgânicos na matriz estabilizada. Para estes resíduos o emprego de complexos argilominerais pode em conjunto com outros reagentes de estabilização, aprisionar a parte orgânica do resíduo a ser estabilizado e permitir a formação de um bloco monolítico que facilita o manuseio do resíduo tratado. Os agentes de estabilização tradicionalmente utilizados como o Cimento Portland, o cimento Pozolânico e a cal possuem capacidade limitada para conterem os orgânicos na matriz estabilizada e este fato limitava até há pouco o uso da estabilização e solidificação para resíduos orgânicos. De fato, os orgânicos interferem com o processo de hidratação do cimento. Os complexos argilominerais têm sido recentemente empregados em conjunto com outros reagentes de estabilização, de modo a aprisionar a parte orgânica do resíduo a ser estabilizado. (LA GREGA, 1995)

SWOBODA e THOMAS, 1968 em trabalho sobre comportamento do pesticida Parathion no solo sugeriam que a retenção de moléculas orgânicas neutras pelo solo deve-se, principalmente, ao processo de difusão dessas moléculas através da fração orgânica presente no solo. Da mesma forma, outros pesquisadores desde a década de setenta, também indicavam que a matéria orgânica presente no solo e no sedimento de sistemas aquáticos constituía o principal adsorvente para inúmeros compostos orgânicos não iônicos. (HAMAKER et al., 1972; HAMAKER et al., 1975 e SHARON et al., 1980).

O sedimento representa, nos sistemas aquáticos, um reservatório para inúmeros poluentes e inúmeros trabalhos em limnologia reforçam esse conceito. Um exemplo do presente status das pesquisas sobre a interação água-sedimento pode ser visto em THOMA et al., 1991, cujas pesquisas sobre os efeitos de colóides no transporte de poluentes através da interface água-sedimento, sugerem que os compostos hidrofóbicos tendem a ser adsorvidos pela fração orgânica do sedimento, formando um gradiente de concentração coluna d'água - sedimento e uma acumulação de poluentes. Uma vez eliminada a fonte de poluição, ocorre uma reversão nesse gradiente de concentração na coluna d'água, e o sedimento passa a ser, então, a fonte de poluição.

A importância do sedimento no transporte de poluentes também foi extensamente abordada em trabalhos limnológicos no Brasil. ROCHA et al., 1997, em trabalho sobre as implicações da disposição de fontes poluentes em áreas de proteção de mananciais, reitera que a interrelação entre os mecanismos de dispersão de poluentes na água deve-se a uma complexa gama de fatores, tanto de natureza físico-química como biológica. O mesmo pode ser observado para a dispersão de poluentes e/ou nutriente no solo. Assim, a dispersão de nutrientes e/ou poluentes através do solo, tendo como fonte a disposição final inadequada de resíduos sólidos e, como destino o manancial, depende muito,

das características geomorfológicas do local onde a disposição foi realizada, e que irão em última instância facilitar ou retardar a "caminhada" ou a mobilidade do poluente e/ou nutriente até chegar ao mananci

Assim, a partir dos estudos sobre o comportamento de poluentes em sedimentos de sistemas aquáticos é que surgiram as primeiras pesquisas sobre a modificação de compostos minerais e formação de complexos, visando retardar a mobilidade de poluentes, tanto no sedimento como no solo. Dentre as principais pesquisas nessa área destacam-se os trabalhos de CHIOU et al., 1979; CLOOS et al., 1981; MORTLAND et. al., 1986 e BOYD, 1988.

Esses trabalhos preliminares não indicavam claramente a possibilidade de formação dos complexos a partir de substâncias orgânicas e minerais, mas os dados sobre o equilíbrio solo-água obtidos por CHIOU et al. em 1979 já sugeriam que a transferência de substâncias químicas orgânicas não iônicas - NOCs (Non-ionic Organics Contaminants), da água para o solo poderiam ser explicadas com a hipótese de dissolução na matéria orgânica do solo (*solute partitioning*). Este conceito permitia estimar os coeficientes de distribuição entre solo e água de acordo com os coeficiente de distribuição água/solvente ou com a solubilidade aquosa. Os mecanismos pelos quais ocorre esta difusão envolvem a troca iônica, a precipitação química e a químio-adsorção, abordados mais adiante.

As evidências mostradas por CHIOU et al., 1979 para comprovar a hipótese de difusão através da matéria orgânica consistem:

- (i) nas determinações feitas sobre as isothermas de adsorção para sete compostos orgânicos não mostram indicação de curvatura, mesmo em concentrações próximas à saturação e;
- (ii) nos numerosos dados sobre sete ordens de magnitude e solubilidade em vários tipos de solos, nos quais os coeficientes de difusão estão relacionados com a solubilidade e com o conteúdo de matéria orgânica do solo.

CHIOU et al., 1979 mostraram que as *isothermas de equilíbrio*¹ a 20⁰ C obtidas para a adsorção do 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, 1,2-dibromoetano, 1,1 e 2,2- tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tetracloroeteno e 1,2-diclorobenzeno da água, em pH 6,8 num solo com 1,6% de matéria orgânica, 26% argila, 3,3% areia e 69% silte demonstraram ser essencialmente lineares, mesmo em concentrações relativamente altas. As isothermas foram determinadas em microgramas de conteúdo orgânico por grama de solo versus concentração de equilíbrio (em partes por milhão - ppm). Além disso, os coeficientes de distribuição solo/água determinado pela inclinação das isothermas parecem ser inversamente proporcionais às solubilidades correspondentes. Os dados das isothermas para isômeros de bifenilas policloradas (PCBs) mostraram resultados similares. Estes dados, juntamente com a linearidade das isothermas, são consistentes com a idéia de que a absorção de substâncias químicas neutras pelo solo é essencialmente um processo de dissolução (*partitioning*), ao invés de adsorção física.

HARTLEY, 1960 apud CHIOU, 1979, já havia proposto que a ação solvente dos constituintes oleosos da matéria orgânica devia ser o responsável pela absorção do Parathion e de outros pesticidas no solo. Admitindo-se um conceito de partição, a relação entre os coeficientes de distribuição nos constituintes orgânicos do solo e a água assim como os coeficientes de partição octanol/água para substâncias não iônicas - NOCs (*Non-ionic Organics Contaminants*), presumivelmente ocorrem como resultado de processos de equilíbrio similares.

Além disso, a hipótese de dissolução é consistente com a variação nas entalpias medidas experimentalmente por CHIOU, 1979. Sabe-se que a absorção de componentes-traço, como por exemplo, pelo carvão ativado, requer uma energia exotérmica relativamente alta - ΔH , para o balanceamento do decréscimo na entropia resultante. Por contraste, a dissolução de um soluto pode não ser exotérmica e teria um ΔH quase constante uma vez que:

¹ A quantidade de adsorbato que pode ser retida por um adsorvente é função tanto das características e concentração do adsorbato como da temperatura na qual o processo ocorre. Geralmente, a quantidade de material adsorvido pode ser determinada como a da concentração em determinada temperatura. A função resultante é denominada isoterma de adsorção. As equações geralmente utilizadas para descrever as funções de isothermas obtidas experimentalmente foram desenvolvidas por Freundlich, por Langmuir e por Brunauer, Emmet e Teller (isothermas BET). (TCHOBANOGLIOUS, 1991).

$$\Delta H = \Delta H_{org} - \Delta H_{água}$$

Onde:

ΔH = variação de entalpia do sistema;

ΔH_{org} = calor ou entalpia de reação da solução na fase orgânica (neste caso devido aos compostos orgânicos do solo) e;

$\Delta H_{água}$ = calor ou entalpia de reação da solução na água.

A baixa solubilidade em água dos compostos orgânicos está geralmente associada com um $\Delta H_{água}$ alto e positivo. Os termos da entalpia correspondente, ΔH_{org} deveriam ser então, bem menores, refletindo um aumento na compatibilidade pela fase orgânica (quanto menor a afinidade pela água, maior a afinidade pela fase orgânica). Para substâncias com baixa solubilidade em água, ΔH deveria ser um pouco mais negativo (exotérmico) do que $-\Delta H_{água}$. Isto explica os valores de ΔH para o β - e γ - BHC (hexaclorobenzeno) e Parathion em equilíbrio solo/água; ΔH deverá ser menor para substâncias quando o $\Delta H_{água}$ for baixo e pode ser inclusive positivo se o $\Delta H_{água}$ for negativo.

Em seus resultados CHIOU et al, 1979 demonstraram que o valor de ΔH para o 1,2-diclorobenzeno é praticamente zero como resultado do baixo $\Delta H_{água}$ (Solubilidade aquosa (S) = 133 ppm a 3,5°C, 148ppm a 20°C) e o ΔH para 1,1,1-tricloroetano é positivo ($> -\Delta H_{água}$) por causa do valor negativo de $\Delta H_{água}$ para esta substância (S = 1790 ppm a 3,5°C e 1360 ppm a 20°C). Estes resultados não são compatíveis com os modelos de adsorção.

BOYD et Al, 1988, demonstraram que as argilas, solos e materiais de aquíferos com pouca matéria orgânica, possuem pequena capacidade de adsorção para poluentes de águas subterrâneas. Entretanto, uma pequena modificação química provocando o deslocamento de íons trocáveis naturais nesses solos ou materiais presentes no solo, resulta em um aumento significativo do conteúdo orgânico e aumento substancial das propriedades adsorptivas para solutos orgânicos não iônicos. O aumento da fase orgânica ocorreu pela troca de cátions presentes na estrutura do mineral por cátions orgânicos que passam a atuar como um poderoso meio de adsorção, com capacidade para adsorver de 10 a 30 vezes mais do que a matéria orgânica natural do solo. Este processo torna-se efetivo na remoção de benzeno, diclorobenzeno e percloroetano da água. Esta simples modificação do solo pode ser utilizada para melhorar a capacidade de contenção de solos pobres em matéria orgânica e também para a proteção do aquífero, e também para aumentar a capacidade de contenção de camadas impermeabilizantes em aterros. O produto obtido por esta modificação é denominado complexo argilomineral ou simplesmente CAM.

LEE et Al., 1990, estudaram a adsorção de vapores de benzeno, tolueno e orto-xileno por dois complexos Argilominerais com diferentes Capacidades de Troca Catiônica - CTC. Os ensaios foram realizados para a observação da adsorção de vapores por material seco e de solução aquosa por material úmido. Os resultados demonstraram que a adsorção de vapores orgânicos pelo material seco foi intensa, aparentemente devido às interações com os alumino-silicatos da superfície e também com os complexos formados nos interstícios lamelares.

Na adsorção de vapores orgânicos pelo material seco, a estrutura mais compacta dos íons no complexo argilo-mineral com carga mais alta resultou em um maior grau de adsorção seletiva, quando comparada com a de carga mais baixa. Na presença de água a capacidade de adsorção de compostos aromáticos em ambos complexos foi bastante reduzida, apesar da adsorção de benzeno pelo complexo com baixa carga ser ainda substancial. Esta redução da capacidade de adsorção foi acompanhada por um aumento na afinidade seletiva por compostos aromáticos. A redução da adsorção e aumento de seletividade em água saturada foi mais pronunciada para o complexo com alta carga. A hidratação dos íons da superfície mineral aparentemente reduz a acessibilidade das moléculas aromáticas às regiões interlamelares. O resultado desse efeito "filtrante" da água foi maior para o complexo com carga maior devido a maior densidade dos íons. O complexo com baixa carga apresentou resultados bastante efetivos para a remoção do benzeno da água e pode ser utilizada para sua remoção em águas contaminadas. (LEE et Al., 1990).

SRINIVASAN et al., 1985 e FOGLER e SRINIVASAN, 1986, reportaram a utilização de complexo argilomineral (Hidroxi-Al-Montmorilonite), como um poderoso adsorvente para remoção de para-dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e também para bifenilas policloradas (PCBs) de efluentes industriais.

SRINIVASAN et al, 1990, demonstrou ainda ser possível a formação de novos complexos a partir de diferentes fontes de carbono orgânico e, em seus resultados, as medidas de processos eletrocinéticos revelavam a irreversibilidade de cerca de 90% dos cátions trocados para a formação dos complexos. No trabalho de SRINIVASAN et al., 1990 os CAMs formados mostraram-se bastante efetivos na remoção de clorofenóis da água. Estas descobertas, aliadas as pesquisas preliminares de CHIOU et al. 1979; BOYD et Al, 1988 e LEE et Al., 1990 formavam as bases para que estes novos complexos pudessem ser utilizados no tratamento de efluentes líquidos ou sólidos e na descontaminação de solos.

BOYD et al., 1991, descrevem o mecanismo de absorção de poluentes não iônicos na água por solos e subsolos como sendo um processo controlado predominantemente por sua fração orgânica. As fase minerais do solo tendem a sofrer hidratação na presença de água. A adsorção preferencial da água pelos minerais desativa estas superfícies como adsorventes de NOCs, as quais não podem efetivamente competir com a água pelos sítios de adsorção. Como resultado, os NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) em complexos solo/água interagem primariamente com a fase de matéria orgânica e sua absorção está fortemente relacionada ao conteúdo de matéria orgânica do solo.

A função mecânica da matéria orgânica do solo, segundo BOYD et al., 1991, na absorção de NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) da água pode ser descrita satisfatoriamente como um processo de **partição**². Este pode ser explicado como um processo de solubilização do soluto orgânico na fase amorfa da matéria orgânica, e é análogo ao processo de dissolução de NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) entre a água e uma fase *massiva (bulk)* de um solvente orgânico miscível, tal como o octanol ou hexano. Apesar de serem processos similares, a solubilidade de NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) na matéria orgânica natural do solo é aproximadamente um décimo daquela observada em um solvente com hidrocarboneto típico, como por exemplo o octanol.

PIGNATELLO, 1991, descreve esse modelo de partição como um modelo de partição em fase hidrofóbica. Segundo o autor, a matéria orgânica presente nos solos comporta-se como uma fase hidrofóbica líquida que incorpora o sorbato de maneira homogênea no sólido. Esta absorção é antes dirigida primariamente por entropia (com a exclusão da água) do que por entalpia (com a formação de ligações com o solvente).

A captura de poluentes não orgânicos -NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) da água por solos é caracterizada pelas seguintes propriedades que são consistentes com o conceito de partição do soluto:

- Isotermas de adsorção lineares se estendendo até concentrações de soluto relativamente altas;
- Magnitude do coeficiente de absorção inversamente proporcional à solubilidade aquosa do soluto;
- Calores de absorção baixos e constantes;
- Ausência de evidência comprovando os efeitos competitivos na absorção de sistemas múltiplos.

Em contraste com a dissolução do soluto, a expectativa era que o mecanismo de adsorção de superfície mostrasse isotermas não lineares, altos calores exotérmicos de adsorção e competição adsorviva em sistemas múltiplos. (BOYD et al., 1991).

Em relação a ausência de efeitos competitivos, PIGNATELLO, 1991 fornece alguns exemplos que reforçam o conceito de que a competição entre sorbatos é característica de adsorção superficial em processos de retirada de solutos com carvão ativado ou com óxidos inorgânicos, assim como a retirada de vapores orgânicos com a utilização de solo seco. A competição entretanto, não é

² Partição vem do idioma inglês, *partition*, que significa dividir em partes. Em química utiliza-se o termo partição como sinônimo de difusão.

característica de sistemas diluídos de partição em fases como na partição entre a água e um solvente orgânico imiscível. Esta falta de competitividade entre sorbatos nos solos é postulada pela linearidade imutável das isotermas de adsorção de um único soluto ou pares de soluto, como por exemplo, o 1,3-diclorobenzeno e 1,2,4-triclorobenzeno (CHIOU et al., 1983 in PIGNATELLO, 1991) ou com o Lindano e o Parathion (CHIOU et al., 1985 in PIGNATELLO, 1991). Neste trabalho o autor discute esta afirmação sobre a ausência de competitividade no processo de partição e mostra alguns resultados obtidos para compostos não iônicos - NOCs (Non-ionic Organics Contaminants), halogenados alifáticos e compostos aromáticos, demonstrando haver entre eles efeitos competitivos, principalmente quando a adsorção ocorre em solos com conteúdo de carbono orgânico de moderado a alto.

O grau pelo qual os NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) tendem a associar-se ao solo depende dos seguintes fatores;

- quantidade de matéria orgânica;
- estrutura ou solvência (*solvency*) da fase de dissolução orgânica que é relativamente constante para a matéria orgânica natural do solo;
- solubilidade aquosa do soluto orgânico.

Como resultado, os NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) com solubilidade aquosa relativamente altas (faixa de ppm) são relativamente móveis em solos e subsolos pobres em matéria orgânica. A manifestação prática da mobilidade destas substâncias é que elas são freqüentemente encontradas como poluentes de águas subterrâneas e representam uma séria ameaça à saúde humana.

Ainda no mesmo trabalho, BOYD et al., 1991, mostraram que esta capacidade de adsorção de NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) da água, que ocorre naturalmente em alguns tipos de solo, pode ser bastante melhorada por modificações químicas bastante simples, que levam em conta a capacidade de troca iônica destes solos. A maioria dos solos argilosos possui uma acentuada carga negativa devido à substituição isomorfa na estrutura alumino-silicato. Na natureza esta carga negativa é neutralizada por trocas por íons inorgânicos tais como o Na^+ ou Ca^{2+} . A presença destes sítios de alta hidratação de íons metálicos confere ao mineral características fortemente hidrofílicas. Por reações simples de troca iônica estes íons podem ser trocados por uma variedade de cátions orgânicos, modificando então a natureza da superfície, de hidrofílica para hidrófoba. Como resultado estes complexos minerais formados exibem uma forte capacidade de remoção de NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) da água e portanto podem ser utilizados para a remoção e para a formação de barreiras impedindo sua migração.

UNDABETYA et al., 1996 estudaram a adsorção de Cádmio - Cd e Zinco - Zn em complexos Argilominerais na presença de um pesticida catiônico Clorodimeform, tanto em solução como em absorção sucessiva. A adsorção de Zn decresce quando a concentração do Chlorodimeform aumenta, tanto na absorção simultânea quanto na sucessiva, seguindo a seguinte sequência:

Adsorção sem a presença do pesticida > adsorção sucessiva > adsorção simultânea.

Na adsorção do Cd a sequência é: sucessiva > sem pesticida simultânea, indicando que uma pequena quantidade de pesticida adsorvida favorece a adsorção de Cd. Em todos os casos estudados por UNDABETYA et al., 1996, a afinidade aparente do metal para adsorção em argila, com base nos coeficientes de distribuição, é maior quando a cobertura de superfície é menor e decresce muito com a quantidade de metal adsorvido. Isto indica a presença de uma alta afinidade de sítios na argila, provavelmente aquelas em regiões periféricas com cargas variáveis. a contribuição de posições periféricas e interlamelares para a adsorção de Zn e Cd também foi estudada.

OHASHI et al., 1996, em seu trabalho, analisaram a microestrutura formada pelos compostos argilo-orgânicos³ a partir do ácido húmico, utilizando técnicas de microscopia eletrônica. Os resultados obtidos indicam que o ácido húmico, formado por grandes moléculas orgânicas, combina-se com as finas escamas dobradas ou curvadas de argilo-mineral formando um agregado esférico. A difração com raios-X confirma esta observação e sugere que o complexo argilo-mineral é clivado em pequenos e finos flocos, como um camada de silicato. O composto formado em condições alcalinas apresenta uma forma de pequenas lamelas com morfologia similar àquela da argila natural. É razoável atribuir a diferença na microestrutura desses compostos à flexibilidade química do ácido húmico.

2.1.6. Construção das isothermas de Adsorção

A capacidade de retenção de poluentes do tipo não iônico ou NOCs (*Non-ionic Organics Contaminants*) pelos complexos argilominerais pode ser medida pela obtenção das isothermas de adsorção. As isothermas foram construídas plotando a quantidade adsorvida versus a concentração de equilíbrio na solução aquosa. A quantidade adsorvida (em mg) foi então calculada a partir da diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio na solução aquosa. Um detalhamento sobre os diversos tipos de isothermas que podem ser encontradas será apresentado no capítulo 3, na fundamentação teórica.

Tanto o tipo de íon orgânico usado para a troca, como a natureza da base mineral afetam a capacidade do complexo argilomineral em adsorver poluentes orgânicos e inorgânicos. A Figura 1 a seguir mostra a relação entre a concentração de benzeno, etilbenzeno e naftaleno na solução do solo e suas respectivas isothermas de adsorção em diferentes complexos argilominerais. Um fundamento importante ilustrado nesta figura é que utilizando-se diferentes íons orgânicos com idênticos processos de troca em uma base mineral idêntica, produzem-se diferentes complexos argilominerais, medidos pelas suas diferentes capacidades de adsorção (o coeficiente de adsorção é medido pelo ângulo de inclinação das isothermas).

Figura 1- Isothermas de Adsorção para o Benzeno, Etilbenzeno e Naftaleno em diferentes CAMs

Fonte: adaptado de BOYD et al., 1991

SAC - Esmeclita com alta carga; Saz - Esmeclita com baixa carga; HDTMA - Hexadeciltrimetilamonia; TMA - Tetrametilamonia; TMPA - Trimetilfenilamonia.

Da mesma forma o tipo de mineral utilizado na preparação do CAM também influencia suas propriedades adsorptivas, conforme demonstrado pela Tabela 1 abaixo, indicando os coeficientes de adsorção (k = razão entre a concentração do soluto adsorvida pelo CAM e sua concentração de equilíbrio na solução). Quanto mais alto o k , maior o grau da adsorção pelo CAM. O que determina

³ Compostos Argilo-Orgânicos, Complexos Orgâno-Inorgânicos são dois dos inúmeros sinônimos para os Complexos Argilominerais.

as propriedades adsorptivas do complexo argilomineral obtido é a Capacidade de Troca Catiônica - CTC, do mineral utilizado para a substituição.

Tabela 1- Coeficientes de Partição linear (k) para CAMs obtidos a partir de diferentes bases minerais e íon de troca HDTMA

Tipo de solo	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno
Vermiculita (VSC)	68	169	448
Esmectita (Saz)	184	319	583
Esmectita (swy)	53	74	127
Illita (IMt)	39	77	156
Solo 1	3,8	6,5	12,8
Solo 2	16,5	26,9	62,5
Solo 3	15,9	34,4	75,5

Fonte: adaptado de BOYD et al, 1991.

Solos 1,2 e 3 referem-se a solos tratados com HDTMA - (hexadeciltrimetilamônia).

2.2. METODOLOGIA PROPOSTA PARA APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE ENCAPSULAMENTO

2.2.1. Resíduos para os quais a tecnologia de encapsulamento é apropriada

Nem para todos os resíduos se justifica um tratamento, e segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana, a EPA, a decisão sobre quais devem ser submetidos a tratamento oneroso deve ser tomada após cuidadosa consideração, envolvendo a quantidade, a composição, as propriedades físicas, a localização e os problemas de disposição associados a cada resíduo específico. (EPA, 1986).

É de suma importância a comprovação da efetividade, e quais os custos associados com o sistema de tratamento comercialmente disponível aplicável ao resíduo em questão. Os resíduos considerados perigosos pela legislação ambiental, e produzidos em grandes quantidades. São os mais adequados para tratamento através da tecnologia de encapsulamento. Os resíduos perigosos considerados tradicionalmente adequados para o tratamento por encapsulamento, segundo a EPA, tem sido os seguintes:

- Resíduos contendo íons metálicos ou semi-metals;
- Resíduos oleosos e à base de solventes, tais como solventes usados, fundo de tanques de destilação e resíduos de refinarias;
- Resíduos aquosos contendo grandes quantidades, 1% a 20% ou mais de substâncias orgânicas (emulsões), solúveis ou insolúveis, listadas como perigosas pela legislação;
- Resíduos aquosos contendo grandes quantidades, 1% a 20% ou mais de substâncias orgânicas (emulsões), solúveis ou insolúveis, não listadas como perigosas pela legislação, a não ser por suas características de ignitabilidade ou características marginais (ex. óleo);
- Resíduos aquosos contendo baixos teores de poluentes orgânicos listados como perigosos - menos de 1% e, usualmente na faixa de 10 a 1000 mg/L (ex. pentaclorofenol ou bifenilas policloradas);

Alguns tipos de resíduos legalmente não perigosos também se beneficiam com processos de tratamento que irão render ao resíduo características de manuseio mais adequadas, ou menor probabilidade de perda ou vazamento de constituintes indesejáveis, que possam contaminar o lençol freático. Até o momento, o lodo de torres do lavagem de gases, apesar de ser especificamente liberado como não-perigoso, tem sido objeto de muitos estudos sobre solidificação/estabilização, uma vez que seu lixiviado, rico em cálcio (600 a 800ppm) e sulfatos (1200 a 1500ppm), representam um potencial de dano à água subterrânea, mesmo não havendo aí a existência de metais pesados que possam comprometer ainda mais sua disposição.

Entre outros resíduos não perigosos, cuja disposição pode ser beneficiada com estes processos de tratamento são:

- Resíduos de mineração que possam ser retornados ao local de extração;
- Cinzas volantes;
- Cinzas de fundo;
- Borrás;
- Resíduos de escapamentos ou torres de lavagem para o tratamento de emissões provocadas pela queima de combustíveis fósseis;
- Óleos, gases ou fluidos de lubrificação geotérmicos.

A tecnologia de encapsulamento até recentemente era considerada imprópria para resíduos orgânicos, mas os produtos atualmente disponíveis já consideram possível o tratamento de uma ampla variedade de compostos orgânicos, com uma extensa gama de propriedades, e esta generalização serve para tratamento de muitos poluentes orgânicos que geralmente ocorrem em resíduos comuns.

Resíduos contendo mais do que 10 a 20% de constituintes orgânicos não eram então recomendados para a tecnologia de tratamento disponíveis comercialmente, uma vez que os compostos orgânicos interferem com os processos físico-químicos que são importantes na adesão entre os constituintes do resíduo, principalmente quando o material encapsulante é constituído por cimento Portland ou Pozzolânico.

De acordo com a análise feita por MEANS et al., 1995, em seu livro *"The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials"* os resíduos considerados perigosos, segundo a legislação americana, sob o Resource Conservation and Recovery Act - RCRA, e cuja tecnologia de encapsulamento foi identificada como a melhor tecnologia disponível para tratamento (Best Demonstrated Available Treatment Technology - BDAT) encontram-se na tabela 2 a seguir:

Tabela 2- Resíduos para os quais a tecnologia de encapsulamento é apropriada

Código	Descrição do Resíduo	Tecnologia Recomendada pelo BDAT*	Referência na legislação
D001	Ignitáveis (40 CFR* 261.21(a)(2))	Encapsulamento (uma das alternativas)	55 FR 22714
D002	Outros Corrosivos (40 CFR 261.22(a)(2))	Encapsulamento (uma das alternativas)	55 FR 22714
D003	Sulfetos Reativos (40 CFR 261.23(a)(5))	Encapsulamento (uma das alternativas)	55 FR 22714
D005	Bário	Encapsulamento (uma das alternativas)	55 FR 22561
D006	Cádmio	Encapsulamento (uma das alternativas)	55 FR 22562
D007	Cromo	Encapsulamento (uma das alternativas)	55 FR 22563
D008	Chumbo	Encapsulamento (uma das alternativas)	55 FR 22565
D009	Mercúrio	Encapsulamento (< 260 mg/kg hg total)	55 FR 22572
D010	Selênio	Encapsulamento	55 FR 22574
D011	Prata	Encapsulamento	55 FR 22575
F006	Determinados Lodos de tratamento de Águas Residuárias	Cloração Alcalina + Precipitação + Encapsulamento	55 FR 26600
F007	Soluções exauridas de banho de tratamento galvânico contendo cianetos	Cloração Alcalina + Precipitação + Encapsulamento	55 FR 26600
F008	Lodo proveniente de processos de banhos com cianetos	Cloração Alcalina + Precipitação + Encapsulamento	55 FR 26600
F009	Soluções exauridas de banhos de extração e limpeza de galvanoplastia contendo cianetos	Cloração Alcalina + Precipitação + Encapsulamento	55 FR 26600
F011	Soluções exauridas de banhos salinos de extração e limpeza de galvanoplastia contendo cianetos	Oxidação Eletrolítica + Cloração Alcalina + Precipitação + Encapsulamento	55 FR 26600
F012	Lodos de tratamento de banhos de tempera contendo cianetos	Oxidação Eletrolítica + Cloração Alcalina + Precipitação + Encapsulamento	55 FR 26600
F019	Lodo de tratamento de águas residuárias do revestimento com alumínio exceto aqueles provenientes de processos com fosfatação de zircônio	Encapsulamento	55 FR 26580
F024	Resíduos de produção de hidrocarbonetos alifáticos clorados	Incineração + Encapsulamento	55 FR 26589

Continua na próxima página

Continuação da tabela 2			
F039	Lixiviado de resíduos listados	Encapsulamento (metais)	55 FR 22607
K001	Lodo de sedimento de fundo de tratamento de águas residuárias de processos de preservação de madeira com a utilização de creosoto ou pentaclorofenol	Incineração + Encapsulamento	55 FR 31153
K006	Lodo de tratamento de águas residuárias da produção de pigmento verde de óxido de cromo (anidro ou hidratado)	encapsulamento (somente da forma hidratada)	55 FR 22583
K015	Resíduo de fundo de coluna de destilação de cloreto de benzila	Incineração + encapsulamento	55 FR 22535
K022	Resíduo de fundo de coluna de destilação da produção de acetona/fenol a partir do cumeno	incineração + encapsulamento	53 FR 31156
K028	Catalisador exaurido do reator de hidrocloreção da produção de 1,1,1-tricloroetano	incineração + encapsulamento	55 FR 22589
K046	Lodo de tratamento de águas residuárias de processos contendo chumbo como componente.	Estabilização e desativação reativa e não reativa	55 FR 22593
K048	Sobrenadante de sistema de ar dissolvido da indústria de refino do petróleo	incineração + encapsulamento	53 FR 31160 55 FR 22595
K049	Sólidos de emulsão de derramamento de óleo da indústria do refino do petróleo	incineração + encapsulamento	53 FR 31160 55 FR 22595
K050	Lodo da limpeza do trocador de calor da indústria de refino do petróleo	incineração + encapsulamento	53 FR 31160 55 FR 22595
K051	Lodo do separador API da indústria do refino do petróleo	incineração + encapsulamento	53 FR 31160 55 FR 22595
K052	Fundos de tanque (contendo chumbo) da indústria do refino do petróleo	incineração + encapsulamento	53 FR 31160 55 FR 22595
K061	Particulados /lodo de controle de emissões da produção primária do aço em fornos elétricos	Encapsulamento (<15% Zn)	55 FR 22599
K069	Particulados/lodo de controle de emissões de fundição secundária de chumbo	Encapsulamento	55 FR 22568
K083	Fundo de destilação da produção de anilina	Incineração + Encapsulamento	55 FR 22588
K087	Lodo do decantador de borra de operações com coque	Incineração + Encapsulamento	55 FR 31169
K100	Lixiviado de lixiviação ácida de operações de controle de emissões ou lodo de produção secundária de chumbo	precipitação + Encapsulamento	55 FR 22568
K115	Fundo de destilação da purificação de toluenodiamina via hidrogenização do dinitrotolueno	Encapsulamento	55 FR 26601
U051	Creosoto	Incineração + encapsulamento	55 FR 22582
U144	Acetato de Chumbo	Encapsulamento	55 FR 22565
U145	Fosfato de Chumbo	Encapsulamento	55 FR 22565
U146	Sub acetato de Chumbo	Encapsulamento	55 FR 22565
U204	Ácido Selênico	Encapsulamento	55 FR 22574
U205	Dissulfeto Selênico	Encapsulamento	55 FR 22574
U214	Acetato de Tálho (I)	Encapsulamento ou recuperação termal	55 FR 3891
U215	Carbonato de Tálho (I)	Encapsulamento ou recuperação termal	55 FR 3891
U216	Cloreto de Tálho (I)	Encapsulamento ou recuperação termal	55 FR 3891
U217	Nitrato de Tálho (I)	Encapsulamento ou recuperação termal	55 FR 3891
P074	Cianeto de Níquel	Oxidação eletrolítica + Cloração alcalina + precipitação + Encapsulamento	55 FR 26600
P099	Argenato(I), bis(ciano-c)potássio	Oxidação eletrolítica + Cloração alcalina + precipitação + Encapsulamento	55 FR 26600
P013	Cianato de Bário	Encapsulamento (uma das alternativas)	55 FR 22561
P103	Selenourea	encapsulamento	55 FR 22574
P104	Cianato de Prata	Oxidação eletrolítica + Cloração alcalina + precipitação + Encapsulamento	54 FR 26600
P110	Chumbo tetraetila	Incineração + Encapsulamento	55 FR 22568
P113	Oxido de Tálho	Encapsulamento ou recuperação termal	55 FR 3888
P114	Selenito de Tálho	Encapsulamento	55 FR 22574
P115	Sulfato de Tálho	Encapsulamento ou recuperação termal	55 FR 3888
P119	Vanadato de Amônia	Encapsulamento	55 FR 3888
P120	Pentóxido de Vanádio	Encapsulamento	55 FR 3889

Fonte: Adaptado de MEANS et al., 1995

* BDAT - (Best Demonstrated Available Treatment Technology) a melhor tecnologia disponível para tratamento.

** FR - Federal Register

Alguns dos resíduos da tabela 2 encontram-se também na norma brasileira (ABNT 10.004). A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, em sua publicação "Resíduos

Sólidos Industriais - Série Atas V de 1985" , já considerava o encapsulamento como tecnologia apropriada ao tratamento de diversos desses resíduos.

2.2.2. Caracterização prévia do Resíduo

As características do resíduo incluindo seu conteúdo orgânico, conteúdo inorgânico, viscosidade e tamanho e distribuição de partículas podem afetar a qualidade final do produto encapsulado. Estas características podem inibir o processo de encapsulamento, por afetar a compatibilidade entre encapsulante e resíduo, e também a compleição do encapsulamento. A seleção de qualquer uma das técnicas para o tratamento de resíduos deverá incluir considerações cautelosas sobre o objetivo a ser atingido, custo do processo, aumento na quantidade de resíduos produzidos e as mudanças nas características para manuseio desses produtos.

Como parte do controle de qualidade do processo, tanto o material bruto quanto o resíduo e o produto final devem ser testados. O material bruto pode variar muito entre os vários fornecedores e também entre partilhas de um mesmo produtor.

Para os testes antes do processamento devem ser tomadas amostras e se procederem ensaios de tratabilidade, e quando um resíduo é recebido numa planta de tratamento, ele deverá ser testado o mais cedo possível, com vistas a promover o levantamento de alguns parâmetros selecionados, que poderão interferir no processo de encapsulamento.

As características de um determinado resíduo devem ser uniformes entre vários lotes dentro de certos limites e se o lote não satisfizer estes requisitos, deve então ser rejeitado. Como uma última checagem da qualidade, o produto final deverá estar de acordo com determinadas características físicas e químicas pré-estabelecidas, dentro de um limite aceitável de tolerância.

Os parâmetros encontrados na legislação referem-se a um valor máximo, fixado por estudiosos, em função do potencial de risco que cada substância apresenta ao homem e ao meio ambiente. Conforme relatado por KUSSAMA et al., 1997, não deve ser considerado como limite para a contaminação. Esses valores, entretanto, serviram como um parâmetro para estabelecer uma diferenciação entre as diversas classes de resíduos sólidos, com base em sua periculosidade.

Um resíduo é definido como perigoso se apresentar substancial periculosidade real ou potencial à saúde humana ou aos organismos vivos através de sua letalidade, persistência no meio ambiente ou pelos efeitos cumulativos adversos. Um resíduo é considerado perigoso pela legislação se apresenta uma ou mais das seguintes características: toxicidade, reatividade, corrosividade, flamabilidade, radioatividade e patogenicidade.

A ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, por meio da Norma NBR 10.004 de setembro de 1987, classifica os resíduos sólidos segundo os parâmetros antes descritos, em três classes:

- Classe I - Resíduos Perigosos
- Classe II - Resíduos Não Inertes
- Classe III - Resíduos Inertes.

Os parâmetros normatizados (Norma ABNT 10.004) para metais encontram-se expressos na tabela 3 abaixo. Para óleos e graxas a Norma ABNT não fornece limites e os limites adotados foram extraídos da Resolução do Conselho nacional de Meio Ambiente - CONAMA de 20ppm no lixiviado;

Tabela 3- Parâmetros encontrados na legislação ambiental

Parâmetros	Limite CONAMA ou NBR 10.004/87 acima dos quais o resíduo é considerado Classe I (lixiviado)
Óleos e graxas ⁴	20 mg/L
Arsênio	5,0 mg/L
Bário	100,0 mg/L
Cádmio	0,5 mg/L
Cromo total	5,0 mg/L
Chumbo	5,0 mg/L
Mercurio	0,1 mg/L

Os resultados do lixiviado superiores aos limites legais e/ou normativos deverão ser acompanhados analiticamente no material depois de inertizado. Os produtos ausentes ou com resultados analíticos inferiores aos parâmetros de controle, dispensam o acompanhamento analítico posterior.

A eficácia do tratamento pode ser avaliada após análise feita quando o resíduo mostra-se absolutamente inerte do ponto de vista físico-químico e biológico em relação ao meio ambiente e às atividades antrópicas, bem como após enquadrar-se na íntegra aos dispositivos legais existentes, nos níveis Federal, Estadual e Municipal.

Por ser considerada uma tecnologia não destrutiva em oposição à incineração, a tecnologia de encapsulamento imobiliza os poluentes dentro de uma matriz, reduzindo sua mobilidade através do solo, impedindo que por processos de lixiviação o contaminante atinja o lençol freático ou mesmo as águas superficiais, ou seja absorvido pelas raízes de plantas. É com esse escopo que a avaliação da tecnologia foi feita com base em testes de lixiviação, assunto que será abordado mais adiante neste capítulo.

2.2.3. Características do resíduo selecionado

Neste trabalho foram considerados como material de experimentação os resíduos classificados como fundos de tanque, resíduos provenientes da estocagem do petróleo antes do processo de refinamento, comumente denominadas borras oleosas, e também os fluidos de lubrificação geotérmicos ou mais comumente chamados de lamas de perfuração. São resíduos gerados pela indústria petrolífera no processo de prospecção e armazenagem do óleo cru antes do refino. Não estão classificados como resíduos perigosos, mas por seu alto conteúdo orgânico, principalmente em teores de óleos e graxas que variam de 5 a 30%, sua disposição no meio ambiente sem tratamento prévio pode resultar em contaminação de águas superficiais e também de águas subterrâneas. Além disso, são gerados em grandes quantidades e as alternativas disponíveis para tratamento, como por exemplo a incineração, por seu alto custo, tornam-se praticamente inviáveis.

Historicamente, a disposição final desses resíduos no solo (em lagoas de deposição), tem sido a solução mais utilizada pela indústria petrolífera no Brasil e em outros países. Geralmente o resíduo encontrado nessas lagoas consiste numa mistura de óleos crus, cuja definição e algumas particularidades serão apresentadas a seguir:

O petróleo bruto ou óleo cru tem sua origem na decomposição e na transformação de organismos aquáticos, animais e plantas em sua maioria de origem marinha, que foram enterrados sob sucessivas camadas de lama e terra em períodos que variam de 15 a 500 milhões de anos atrás. São essencialmente misturas complexas de milhares de diferentes hidrocarbonetos. Dependendo da fonte, o petróleo pode conter diferentes proporções de cadeias de carbono, simples e ramificadas, de parafinas, cicloparafinas e hidrocarbonetos naftênicos, aromáticos e aromáticos polinucleares. Os óleos de formação mais recente são caracterizados por sua natureza mais "asfáltica". Como muitas "parafinas" de alto peso molecular podem conter anéis naftênicos e/ou aromáticos isto não deve ser

⁴ Este parâmetro representa o conteúdo total de óleos e graxas presente na massa bruta determinado pelo método Soxhlet de extração com hexano. (Standard Methods for examination of Water and Wastewater, 19ª ed.)

entendido como uma divisão estrita entre entidades químicas definidas. (WHO, 1982; MANSOORI, 1998)

A composição do petróleo cru varia muito de acordo com o país e mesmo de acordo com o campo de produção dentro de um mesmo país. Sua aparência varia de um líquido marrom amarelado até um semi-sólido viscoso preto. Essas diferenças ocorrem devido à diferentes proporções de vários tipos e tamanhos de hidrocarbonetos. Assim, um determinado tipo de petróleo pode conter essencialmente parafinas e outro pode conter essencialmente naftênicos. Seja parafínico ou naftênico, um tipo pode conter uma grande quantidade de hidrocarbonetos de baixo peso molecular e ser mais móvel ou conter uma grande quantidade de gases dissolvidos enquanto outro pode consistir basicamente de hidrocarbonetos com alto peso molecular e ser altamente viscoso, com pouco ou nenhum gás dissolvido. Sua composição determina o tipo de produtos que podem ser obtidos a partir de cada tipo de petróleo e sua adequação para aplicações especiais. Um petróleo naftênico é mais adequado para a produção de betume asfáltico e o petróleo parafínico para a produção de ceras. Um petróleo naftênico e mais ainda, um petróleo do tipo aromático, irá produzir óleos lubrificantes com viscosidades que são mais sensíveis à temperatura. Entretanto, com os métodos modernos de refino, existe uma grande flexibilidade na utilização do óleo cru para a produção de qualquer tipo de produto desejado. Os óleos crus são geralmente classificados em três grandes grupos, de acordo com a natureza dos hidrocarbonetos que contêm: a) óleos parafínicos; b) óleos asfálticos e c) óleos mistos.

a) óleos parafínicos

Contêm parafina e pouco ou nenhuma matéria asfáltica. Consistem principalmente de hidrocarbonetos parafínicos e geralmente são destinados à produção de cera parafínica ou de óleos lubrificantes de alta performance.

A cera presente no petróleo bruto consiste basicamente em hidrocarbonetos parafínicos (C18 - C36) denominados ceras parafínicas e hidrocarbonetos naftênicos (C30 - C60). Os hidrocarbonetos que compõem a cera podem existir em diferentes estados da matéria (gás, líquido ou sólido), dependendo de sua pressão ou temperatura. Quando congelada, forma cristais que são conhecidos como ceras macrocristalinas. Os cristais formados a partir de óleos naftênicos são conhecidos como ceras microcristalinas.

A figura 2 abaixo apresenta esquematicamente os diferentes tipos de cristais parafínicos que podem ser encontrados na natureza e portanto no resíduo escolhido como material de experimentação:

Figura 2- Estrutura cristalina da parafina

Cristal Macrocristalino, Cristal Microcristalino, e Depósito de Cristais de Cera

Fonte: MANSOORI, G.A. " Arterial Blockage / Fouling In The Petroleum And Natural Gas Industries" Thermodynamics Research Laboratory, Chemical Engineering Department, UNIVERSITY OF ILLINOIS, May 8, 1998.

b) óleos asfálticos

Contêm pouca ou nenhuma parafina e a matéria asfáltica está presente em grandes proporções. Consistem basicamente de naftenos e dão origem a óleos lubrificantes que são mais sensíveis à temperatura do que aqueles originários de óleos parafínicos. São geralmente denominados como óleos naftênicos.

A investigação sobre a constituição química das frações mais pesadas do petróleo tais como as resinas e os asfaltenos é dificultada por sua natureza complexa. A definição clássica de asfaltenos é baseada nas propriedades do resíduo remanescente após a dissolução do petróleo em vários solventes. A palavra asfaleno foi utilizada pela primeira vez na França por J.B. Boussingault em 1837. Boussingault descreveu os componentes de materiais asfálticos encontrados naquela época na França e no Peru. Ele denominou asfaleno o álcool insolúvel, obtido da destilação da essência de terebentina solúvel uma vez que este assemelhava-se ao asfalto original.

Marcusson em 1945 classificou os asfaltenos e as resinas como :

- * **Resinas neutras** - são definidas como a fração insolúvel em alcalis e ácidos e são completamente solúveis em óleos derivados de petróleo, incluindo suas frações leves.
- * **Asfaltenos** são definidos como as frações insolúveis em gasolina e petróleo. Em contraste com as resinas, os asfaltenos podem ser precipitados na presença de éter;
- * **Ácido asfáltogênico** é definido como a fração solúvel em soluções alcalinas e em solventes tais como o benzeno.

Uma vez que os compostos asfáltogênicos estão presentes no petróleo em quantidades insignificantes, as resinas e asfaltenos são os compostos mais importantes. Existe uma estreita relação entre asfaltenos, resinas, hidrocarbonetos policíclicos de alto peso molecular. Na natureza, os asfaltenos parecem ser formados como resultado da oxidação de resinas naturais. De maneira oposta, a hidrogenização de compostos asfálticos contendo resinas neutras e asfaleno produz óleos pesados. Esses diferem, entretanto, de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pela presença de oxigênio e enxofre em diferentes quantidades.

Após aquecimento acima de 300-400 °C, os asfaltenos não se fundem, mas são decompostos, formando carbono e produtos voláteis. Estes são capazes de reagir com ácido sulfúrico formando ácido sulfônico, o que já é esperado pela estrutura poliaromática desses componentes. Quando dissolvidos os asfaltenos exibem coloração vermelha, mas a presença de benzeno em concentrações muito pequenas - 0.0003 % torna a solução amarelada. A cor do óleo cru e de seus resíduos é devido a uma combinação de efeitos de resinas neutras e asfaltenos. A coloração preta de alguns resíduos de petróleo está relacionada à presença de asfaltenos. (MANSOORI, 1998)

c) óleos mistos

Contêm quantidades proporcionais de ceras parafínicas e material asfáltico juntamente com hidrocarbonetos aromáticos.

Segundo publicação da Organização Mundial de Saúde (WHO, 1982), esta classificação não deve ser estritamente utilizada porque, na prática, a maioria dos óleos crus exibem características mescladas de todos tipos anteriormente descritos e recaem no tipo misto.

2.2.4. Poluentes encontrados em resíduos de petróleo

Entre a prospecção do petróleo nos campos e a obtenção de seus produtos finais derivados são processadas diversas etapas, e em cada uma delas ocorre a geração de resíduos que poderão estar presentes tanto em efluentes líquidos como nos resíduos sólidos a serem descartados. Estas diversas etapas encontram-se descritas em BRAILE e CAVALCANTI, 1993 e podem ser resumidas em: armazenagem, dessalgação, fracionamento, craqueamento térmico, craqueamento catalítico e

finalização de produtos. Os principais poluentes encontrados em efluentes líquidos e em resíduos sólidos gerados nessas etapas são: óleos e graxas, metais pesados, compostos orgânicos acíclicos, cíclicos mononucleares e polinucleares.

A descrição e revisão bibliográfica sobre cada um desses poluentes em função do risco que apresentam para a saúde humana e do ambiente pode ser vista nas publicações específicas da Organização Mundial de Saúde, em seu Programa Internacional em Segurança Química denominadas “Environmental Health Criteria” e em revisões feitas a partir destas e de outras publicações como em TCHOBANOGLIOUS, 1991 e em extensa revisão feita por DAMATO, 1997, sobre efeitos agudos dos principais poluentes encontrados em refinarias de petróleo com organismos indicadores.

2.2.5. Seleção de processos para teste de campo

A seleção do tipo do processo de estabilização depende de diversos fatores como: características do resíduo, gerenciamento de materiais e do processamento, objetivos da estabilização, exigências da legislação ambiental e economia. A seleção de alternativas inclui a remediação de áreas contaminadas e a aplicação da tecnologia no campo. LA GRECA, 1995, fornece um leque de opções cuja escolha poderá ser feita pelo engenheiro ou pelo cientista ambiental, após análise cuidadosa das características do resíduo que se deseja encapsular.

a) Alternativas de mistura em tambor (*in drum*)

Método utilizado para melhorar as características físicas de resíduos perigosos antes do lançamento em aterro. Dessa forma, as embalagens de lamas e líquidos tóxicos e perigosos podem ser estabilizadas usando-se procedimentos de solidificação em tambor. O tambor serve tanto como o recipiente de mistura como de embalagem de expedição para o resíduo perigoso solidificado. Contudo, nenhuma garantia pode ser fornecida quanto à integridade do tambor a longo prazo, acreditando-se que o mesmo irá desintegrar-se no aterro, ao final de um determinado período.

Os reagentes são acrescentados ao tambor contendo o resíduo a ser estabilizado; isto pode incluir tambores novos ou tambores já utilizados. É necessário avaliar a condição do tambor para determinar se ele tem integridade adequada para o processo de mistura e transporte para o local de disposição. O processo envolve a adição de reagentes químicos e mistura, usando uma lâmina pela parte superior do tambor. Este método de encapsulamento tem sido extensamente utilizado para resíduos com baixos teores de radioatividade (*low level radioactive wastes*) e pode ser executado com o uso de robôs.

b) Alternativas de mistura “in situ”

O método mais empregado para o encapsulamento é a mistura no próprio local de disposição. A mistura *in situ* frequentemente é utilizada no do tratamento de uma grande lagoa, sendo este método o mais econômico porque minimiza o gerenciamento dos resíduos. Este processo pode ser utilizado para a remediação de locais originalmente usados para disposição de resíduos da indústria petrolífera. Os reagentes neste caso, devem ser acrescentados às lagoas usando guindastes com lanças e misturados com retroescavadeiras usando uma ação de “amassamento.” A complementação da operação deve ser definida de acordo com os seguintes critérios:

- Inspeção visual indicando se o material está sólido e parecido com terra
- Nenhum líquido livre
- Possível de ser escavado, com o material passível de transporte, sem derramamento.

Algumas inovações poderão ser feitas com vistas a melhoria da perfeição da mistura. Neste caso a caçamba da retroescavadeira pode ser substituída por injetores vibratórios que irão simplificar o processo de adição dos reagentes e aumentar a energia, para a obtenção de uma mistura mais uniforme.

A mistura in situ é mais adequada a situações onde não seja necessária a obtenção de uma mistura totalmente uniforme e que não seja exigido um tempo mais longo para a mistura

c) Alternativas de mistura “in plant”

O método mais completo de misturar os agentes encapsulantes com os resíduos perigosos emprega um misturador mecânico que pode utilizar tanto o processo de batelada como um processo contínuo. Assim, o resíduo perigoso é despejado num processo de mistura contínuo ou por batelada onde os agentes são acrescentados e misturados. Os materiais tratados são então transportados para a área de despejo.

Num processo de batelada acrescenta-se quantidades fixas de resíduo e reagentes para mistura durante tempo pré-determinado para o contato. Num processo contínuo, resíduo e reagentes são colocados em contato durante o tempo necessário para a obtenção da mistura. As características do equipamento são definidas na fase de projeto após ensaios de tratabilidade considerando a alimentação e mistura. Estes processos fornecem um maior controle das proporções de mistura e perfeição do processo. O equipamento usado pode incluir marombas (amassadores de argila) ou misturadores convencionais.

Após a mistura o material é descarregado e transportado para o despejo. Normalmente este material é recolocado no local de origem para a cura, após tomadas algumas medidas para a impermeabilização do local. Estes processos permitem controlar a quantidade de reagentes e resíduo e asseguram uma mistura mais homogênea em relação às técnicas in situ. Apesar disso, mesmo com mistura por batelada, pode ser difícil assegurar que o material tratado esteja totalmente misturado com os reagentes e que torrões permaneçam na batelada. A verificação da eficácia da mistura é feita por controle e amostragem. A mistura in plant pode ser aplicada na própria indústria ou no local de disposição (no caso da remediação de áreas contaminadas), empregando-se equipamento transportável.

2.2.6. Testes Físico-químicos no produto tratado

Em relação às propriedades químicas do material encapsulado, alguns testes foram desenvolvidos pela EPA para determinar sua durabilidade. Estes testes também permitem avaliar se o material, após tratamento, poderá ser disposto em um ambiente quimicamente agressivo como os aterros sanitários, sem contudo perder as características que puderam reclassificá-lo como resíduo inerte.

Os testes feitos pela EPA para avaliação das características químicas do resíduo tratado referem-se à probabilidade de lixiviação de poluentes, utilizando para tanto, inicialmente os métodos de extração ou EP - Extraction Procedure e também o MPE - Multiple Extraction Procedure, uma modificação do EP (CFR - 40/86 - Code of Federal Register, edição de 1983 e 1986). Os problemas surgidos inicialmente com estes dois métodos, ambos concernentes à acidificação e redução de partículas previamente ao teste de lixiviação, levaram a uma modificação na legislação e o método utilizado atualmente, tanto para extração como para lixiviação é o TCLP - Toxicity Characteristics Leaching Procedure, elaborado para acomodar resíduos encapsulados contendo compostos orgânicos (CFR - Code of Federal Register, edição de 1993).

Os testes físico-químicos no produto final devem levar em conta dois requisitos básicos: 1) Se o resíduo solidificado exibe alguma característica definida pelo RCRA - Resource Conservation Recovery Act como tóxica ou pode ser reclassificado; e 2) O comportamento a longo prazo do material tratado no local de disposição final.

a) Extração e Testes de Lixiviação

A primeira e mais importante razão para selecionar o encapsulamento como técnica de gerenciamento de resíduo perigoso é, na maioria dos casos, a redução da velocidade com que os poluentes podem migrar para o ambiente. Quando o resíduo é disposto em um ambiente natural, a

água da chuva pode se infiltrar no resíduo estabilizado e os poluentes migrarem da massa estabilizada para a água (o meio de transporte).

Existem diferentes testes que poderão ser aplicados ao resíduo tratado para a determinação do potencial para a migração de poluentes. São denominados Testes de lixiviação e estão descritos abaixo. O fluido para o qual os poluentes são lixiviados é chamado **lixivante**. Depois que o lixivante se tornou contaminado ele é chamado **lixiviado**. Os termos **extração** e **lixiviação** são usados de modo intercambiável e são, como definido antes, o processo pelo qual os poluentes são transferidos de um sólido ou matriz estabilizada para o lixivante. Finalmente, a capacidade total de um material estabilizado lixiviar poluentes é chamada **lixiviabilidade**.

Segundo LA GREGA, 1995, os testes de lixiviação possuem diferentes propósitos e pode ser realizado como um **teste regulatório**, para fornecer a base de um processo de decisão consistente e uniforme. Neste caso, é necessário um protocolo para teste que possa ser reproduzido e que os resultados possam ser comparados com padrões predeterminados. O material encapsulado é aprovado ou reprovado.

Entretanto, um teste de lixiviação também pode representar, um **teste de previsão** feito para gerar dados que poderão ser usados para modelar a migração do contaminante em condições reais. Neste caso, os dados poderão ser empregados para a análise de riscos em relação à destinação final e também para análise de alternativas de transporte. Ensaio de tratabilidade também poderão ser feitos para estudar os mecanismos encapsulantes, fatores de interferência e os princípios inerentes à tecnologia de encapsulamento.

Cada teste possui um objetivo e os métodos de teste analisados demonstram haver uma evolução gradativa de acordo com cada objetivo. Assim, muitos testes sofrem determinadas modificações, que representam adaptações do método original visando uma performance mais realista ou um resultado mais coerente com os objetivos.

A principal preocupação em relação à disposição de resíduos no solo refere-se aos processos de migração de poluentes da massa estabilizada para o meio circundante. Quando o meio lixivante passa através e em volta dessa massa os poluentes da amostra são dissolvidos no lixivante, lavados da superfície do material estabilizado, ou difundem-se de dentro da massa estabilizada para o lixivante. Assim, a lixiviabilidade depende das propriedades físicas e químicas, tanto do material estabilizado como do lixivante. Diversos estudos têm mostrado que os principais fatores que afetam a lixiviabilidade são a alcalinidade do produto estabilizado, a proporção entre a superfície e o volume do resíduo e as rotas de difusão.

Os mecanismos de lixiviação que deverão ser considerados na seleção e na avaliação dos métodos de testes de lixiviação são os seguintes:

- proporção de lixivante para resíduo
- área superficial do resíduo (p. ex., moendo a massa estabilizada em pequenas partículas)
- tipo de lixivante (p. ex., água destilada, ácido acético, chuva ácida simulada)
- pH do lixivante
- tempo de contato
- duração da agitação
- número de reposições de meio lixivante fresco
- equipamento utilizado para a extração
- temperatura

Apresenta-se a seguir dez testes que permitem controlar a migração de poluentes presentes no resíduo após seu tratamento:

a.1.) Teste de filtro de tinta

A disposição de resíduos perigosos líquidos em aterros é proibida tanto no Brasil como nos Estados Unidos. O teste de filtro de tinta é utilizado nos EUA para avaliar a ausência ou presença de líquidos livres em resíduos perigosos, estejam eles a granel ou em embalagem. Este teste é rápido, econômico, fácil de realizar, e fácil de avaliar. Nele, os resíduos são colocados em um filtro padrão de tinta e se o líquido for drenado por gravidade através do filtro dentro de 5 minutos, então o resíduo perigoso é considerado contendo líquidos livres e precisa ser tratado antes de ser enviado para o aterro. O teste pode também ser usado depois do encapsulamento para determinar se o processo de estabilização foi eficaz na eliminação de líquidos livres do resíduo perigoso.

Segundo LA GREGA, 1995, uma interpretação mais estrita do teste de filtro de tinta revela que o mesmo não constitui um teste de lixiviação, uma vez que não é adicionado um meio lixiviante ao sistema. O teste pode, contudo, produzir um lixiviado. O teste de filtro de tinta fornece resultados quanto a exigências mínimas para a “estabilização” do resíduo perigoso. Ele é adequado para avaliar a presença de líquidos livres em materiais antes do lançamento num aterro, contudo, não é adequado para avaliar a eficácia da estabilização por outras aplicações, tais como a recuperação de áreas contaminadas. Sua inadequação decorre dos fatos dos esforços aplicados ao resíduo para provocar um fluxo de líquidos serem muito pequenos e não simularem os esforços a longo prazo esperados num aterro.

a.2.) Teste de Liberação de Líquidos

O teste de liberação de líquidos determina se um líquido solidificado é adequado para aterro. Os processos foram desenvolvidos para evitar o uso de absorventes tais como serragem para “solidificar” os resíduos líquidos. Neste teste, um esforço de “consolidação” é aplicado para testar a rapidez com que um lixiviado pode ser espremido de uma massa solidificada.

a.3.) Processo de extração para determinação de toxicidade

O Teste EP de toxicidade constitui um antigo teste regulatório utilizado nos Estados Unidos. Pode ser usado para gerar um extrato líquido de resíduos sólidos. Um resíduo em particular é considerado tóxico se seu extrato possui concentrações maiores do que os “padrões” previamente especificados nos regulamentos federais de quaisquer um dos oito metais regulamentados ou dos seis pesticidas. Neste teste, o bloco monolítico solidificado é moído para passar numa peneira de 9,5 milímetros ou a massa encapsulada é pulverizada para passar através da peneira. Uma solução 0,04M de ácido acético (pH = 5) lixiviante é usada numa proporção líquido para sólido de 16:1. A extração ocorre durante um período de 14 horas com agitação. O extrato líquido é analisado para determinação de componentes químicos específicos. Para uma massa estabilizada, o líquido extrator (lixiviante) é uma mistura de água deionizada e ácido acético de modo que o pH especificado seja atingido. As análises químicas do extrato filtrado são então realizadas para determinação da concentração dos componentes orgânicos e inorgânicos especificados.

No Brasil o Teste EP de Toxicidade corresponde ao teste de Lixiviação previsto na Norma ABNT 10.005, e tem sido usado extensivamente para classificar materiais como perigosos e não perigosos. Neste sentido ele é considerado um teste regulamentar. Não é um teste de projeto, pois não há modo realista de aplicar os resultados a qualquer tipo de transporte, destinação ou análise de risco. As concentrações químicas medidas são simples simulações utilizadas no processo de teste. Por exemplo, se o pH é mudado, as concentrações químicas mudarão. De modo semelhante, se a proporção de líquidos para sólidos for mudada, a concentração química irá mudar. O processo de teste permite que os poluentes orgânicos voláteis sejam liberados durante o período de extração de 14 horas. Por isso, um teste deste tipo não é adequado para avaliar resíduos com componente orgânico volátil em quantidade significativa. A tabela 4 a seguir apresenta os padrões de concentrações máximas para poluentes no extrato lixiviado:

Tabela 4- Características EP de Toxicidade, Padrões de Concentração Máxima de Poluentes

EPA número do resíduo perigoso	Contaminante	Padrão mg/l
D004	Arsênico	5,0
D005	Bário	100,0
D006	Cádmio	1,0
D007	Cromo	5,0
D008	Chumbo	5,0
D009	Mercúrio	0,2
D010	Selênio	1,0
D011	Prata	5,0
D012	Endrin (1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,7-epoxy- 1,4,4a,5,6,7,8, 8a-octaédro-1,4-endo-5,8-dimetato-naftaleno)	0,02
D013	Lindane (1,2,3,4,5,6-hexa-clorocicloexano, gama isômero)	0,4
D014	Metoxicloro (1,1,1-tricloro-2,2-bis [p-metoxifenil-etano)	10,0
D015	Toxafeno (C ₁₀ H ₁₀ Cl ₈ , canfeno tecnicamente clorado, 67-69% cloro	0,5
D016	2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético)	10,0
D017	2,4,5-TP Silvex (ácido 2,4,5-triclorofenoxipropiônico)	1,0

Fonte: U. S. Environmental Protection Agency

a.4.) Processo de Lixiviação de Características Totais de Toxicidade (TCLP)

O Processo de Lixiviação de Características Totais de Toxicidade (Total Characteristics Leaching Procedure -TCLP) foi adotado em 7 de novembro de 1986, pela U. S. EPA sob as emendas de 1984 de Resíduos Sólidos. Este teste, regulamentar, foi adotado em substituição ao Teste EP de Toxicidade para determinar se um determinado resíduo tratado com base em tecnologia aplicável atende aos padrões de tratamento para poder ser despejado em aterro. O TCLP é também amplamente utilizado para avaliar a eficácia da estabilização.

Neste método de teste, o material estabilizado é moído em partículas menores que 9,5 milímetros. O material moído é misturado com um líquido de extração fraco contendo ácido acético, numa proporção em peso de líquido para sólido de 20:1, e agitado em um extrator rotatório totalmente vedado (*zero head space vessel*) durante um período de 18 horas a 20 RPM e 22° C. Depois de 18 horas de agitação, a amostra é filtrada através de filtro de fibra de vidro de 0,6-0,8 micrômetros e o filtrado é definido como o extrato TCLP. Este extrato TCLP é analisado por uma variedade de componentes do resíduo perigoso incluindo orgânicos voláteis e semi-voláteis, metais e pesticidas constantes da Tabela 5 abaixo:

Tabela 5- Padrões de Concentração Máxima de Poluentes no extrato obtido através do TCLP

Composto	CAS ⁵ n°	TCLP- limite em mg/L
Benzeno	71-43-2	0,5
Clorobenzeno	108-90-7	100,0
Clorofórmio	67-66-3	8,0
1,2-Dicloroetano	107-06-2	0,5
1,1-Dicloroetileno	75-35-4	0,7
Metil-etil-cetona (MEK)	78-93-3	200,0
Tetracloretileno	127-18-4	0,7
Cloroeto vinílico	75-01-04	0,2

Fonte: U. S. Environmental Protection Agency

No TCLP, procedimentos especiais são utilizados para testar na amostra a presença de componentes orgânicos voláteis dentro do extrato. Estes procedimentos especiais utilizam um aparelho de extração com vedação especial composto por uma vasilha cilíndrica com um selo hermético em

⁵ CAS - Chemical Abstracts Number

cada extremidade. A extração em extrator de espaço zero hermeticamente fechado, mantém a concentração dos orgânicos voláteis dentro do fluido a ser testado.

O TCLP tem sido alvo de crítica com respeito a seu uso para avaliação da eficácia da estabilização, principalmente em tecnologias que utilizam o cimento como agente encapsulante. Primeiro, porque a massa monolítica estabilizada tem que ser pulverizada para passar numa peneira de 9,5 milímetros, reduzindo assim os efeitos benéficos relacionados com o macro-encapsulamento e micro-encapsulamento. Tem sido demonstrado por diversos estudos que quando o tamanho da partícula se reduz, a lixiviabilidade aumenta. Além disso, o ambiente de baixo pH durante a extração pode não ser representativo das condições de campo em condições reais, ainda que possa ser representativo num aterro contendo lixo doméstico. Como resultado, os críticos argumentam que aqueles passos severos produzem resultados conservadores. Contudo, um material estabilizado com alta alcalinidade, tal como estabilização à base de cimento, pode rapidamente aumentar o pH do lixiviante e, com efeito, resultar em lixiviação sob condições básicas e não ácidas. A despeito destas críticas, o TCLP é particularmente útil na comparação da eficácia de uma tecnologia de tratamento com outra, ou uma mistura de estabilização ou processo com outra.

É importante notar que o Teste EP de Toxicidade e o Teste TCLP produzem concentrações para componentes específicos. Estes dados são algumas vezes comparados com 100 vezes o padrão de água potável para determinar se uma amostra “passou” ou “não passou” no TCLP. O fator 100 é para responder pela diluição no ambiente. Estes testes não produzem dados sobre a quantidade de tempo necessário para que os poluentes sejam lixiviados para o ambiente. Eles simplesmente produzem uma concentração que pode ser comparada com padrões ou concentrações de lixiviados obtidas usando técnicas e misturas de estabilização alternativas. Neste aspecto, o TCLP é também um teste regulamentar.

a.5.) Teste de Lixiviação da Sociedade Nuclear Americana (ANS 16-1)

O Teste de Lixiviação ANS 16.1, também denominado Teste Uniforme de Lixiviação (semelhante ao teste de lixiviação padrão do Órgão Internacional de Energia Atômica), foi desenvolvido para determinar a lixiviabilidade de resíduos radioativos solidificados. Este teste foi designado para uso em um bloco sólido de material e, como resultado, não pode ser aplicado a produtos semelhantes a solo. O teste requer um cálculo acurado da área superficial de modo que a difusibilidade possa ser determinada, e então a velocidade de perda de poluentes para quantidades maiores do resíduo possa ser prevista. No teste ANS 16.1, uma amostra de resíduo solidificado é enxaguado num meio lixiviante de água desmineralizada aerada. Seguindo-se ao enxágüe de 30 segundos, a amostra é deixada em repouso numa vasilha não reativa (usualmente vidro) por intervalos de tempo específicos. O meio lixiviante é removido e substituído a vários intervalos de tempo por um período de 14 dias. O teste produz um número denominado **índice de lixiviabilidade** que pode ser relacionado com o coeficiente de difusão. Os valores de difusibilidade deverão ser usados com cuidado, e a extensão da análise para o transporte precisa levar em conta a quantidade de resíduo despejado, a infiltração líquida anual de água ou movimento da água do subsolo através do aterro, os fatores que afetam a lixiviação do resíduo, as interações possíveis entre o resíduo e o lixiviado, e o destino do lixiviado depois que passou pelo resíduo no aterro.

a.6.) Teste de Máxima Concentração Possível

O Teste de Máxima Concentração Possível, usado originalmente nos Laboratórios Harwell, do Reino Unido, é um teste de agitação que tenta determinar a solubilidade dos poluentes presentes no material da amostra desenvolvendo uma condição de saturação. Neste teste, água destilada é agitada com uma amostra pulverizada seca, e concentrações de determinados poluentes são medidos. Este teste “rápido” pode ser usado numa fase de triagem de estudos em escala laboratorial, para prover comparações rápidas de misturas estabilizadas.

a.7.) Teste de Equilíbrio de Lixiviação

O Teste de Equilíbrio de Lixiviação é um processo de extração por batelada que utiliza água destilada como fluido de extração. Neste teste, uma amostra seca, moída para passar através de uma peneira nº 100 ASTM, é misturada com quatro vezes a sua massa de água destilada (proporção 4:1 de líquido para sólido). A mistura é agitada durante sete dias, e o extrato filtrado é analisado pelos sólidos totais dissolvidos. Determinações analíticas específicas para determinação de cada contaminante são também executadas no extrato filtrado.

a.8.) Teste Dinâmico de Lixiviação

O Teste Dinâmico de Lixiviação é semelhante ao processo de múltipla extração. As concentrações obtidas de todos os testes de lixiviação mencionados anteriormente, exceto o Teste de Lixiviação ANS 16.1, são valores de “equilíbrio” ou “estáticos” e, portanto, não fornecem qualquer informação quanto à quantidade de liberação ou sua dependência do tempo. Para vencer esta deficiência, são executados os Testes Dinâmicos de Lixiviação. O Teste Dinâmico de Lixiviação, adaptado do Teste (ANS) 16.1 da Sociedade Nuclear Americana, é um verdadeiro teste de lixiviação usado para determinar a mobilidade dos poluentes através de uma matriz, medindo a quantidade lixiviada. Neste teste, uma amostra de resíduo solidificado monolítico é imerso em água destilada a uma proporção específica de volume para área superficial. A amostra é colocada num dispositivo de malha de nylon, enxaguada e suspensa em vasilhas com de água destilada. Agentes de lixiviação frescos são usados depois que algum tempo de contato líquido com sólido; o sólido e o lixiviado são separados. Durante um período de nove dias, o lixiviante é renovado a intervalos calculados de acordo com um modelo de difusão. As amostras podem ser analisadas para orgânicos e/ou inorgânicos, e o pH do lixiviante é medido depois de cada transferência. A quantidade lixiviada em cada intervalo, relativa à quantidade total de contaminante inicialmente presente, é determinada e a difusão aparente pode ser calculada. Com este tipo de dados disponíveis, o comportamento relacionado com o tempo, ou transporte difusivo, podem ser avaliados e usados para predição a longo prazo sobre a velocidade de lixiviação.

a.9.) Teste Sequencial de Lixiviação (Extração Química Sequencial)

Este teste tenta avaliar a lixiviabilidade de metais de um material sólido. Cinco extrações químicas sucessivas de agressividade crescente (pH variando de neutro a muito ácido) são executadas para separar os poluentes em cinco frações: a fração de íon intercambiável, os íons de óxido de superfície e de carbonato ligados com metal, os íons de metal ligados aos óxidos de ferro e de manganês, os íons de metal ligados com matéria orgânica e sulfetos e os íons de metal residual. As três primeiras frações são classificadas como sendo “disponíveis para lixiviação a curto e médio prazo,” e as duas últimas frações são “indisponíveis para lixiviação.” Neste teste, a amostra é seca em um forno a 60° C e moída para passar através de uma peneira nº 325 ASTM. Então, uma amostra de 0,5 gramas é colocada num tubo centrífugo de polisulfona e submetido a uma série de cinco processos de extração sucessivos, cada um adequado para a extração de uma fração específica de metais. Em cada extração separada, o fluido específico de extração é acrescentado à mistura e agitado e/ou aquecido durante um período de tempo específico antes de ser centrifugado para separar as porções sólidas e líquidas. Análises químicas são executadas na parte líquida, e a parte sólida é enxaguada com água destilada, centrifugada e isolada para uso no próximo processo de extração. O processo é ligeiramente modificado quando se executa uma extração total, na qual uma nova amostra é usada para cada extração em vez de usar o material da extração anterior.

a.10) Processo de Extração Múltipla

O Processo de Extração Múltipla da U. S. EPA foi inicialmente considerado pelo *Registro Federal* em 22 de novembro de 1982, e foi exigido pela EPA para petições de exclusão ou retirada da lista de resíduos perigosos. Foi posteriormente revisado e o texto tenta duplicar as condições de lixiviação a que um resíduo seria submetido pelo contato repetitivo com chuva ácida em um aterro sanitário imprópriamente projetado. O teste é aplicável para resíduos tratados que serão colocados em um

aterro sanitário por simular condições severas para a avaliação da eficácia de uma técnica particular de tratamento.

Inicialmente os processos são os mesmos do Teste EP de Toxicidade. Contudo, a parte sólida restante é re-extraída nove vezes adicionais com um fluido de extração simulando uma chuva ácida sintética, consistindo de uma mistura de 60/40 de ácidos sulfúrico e nítrico, com um pH de 3,0. Em cada uma das nove extrações adicionais, a mistura é agitada durante 24 horas e separada. A análise do extrato é a mesma especificada para o Teste EP de Toxicidade. Se as concentrações de contaminante nos extratos aumentarem além da sétima e oitava extrações, as extrações devem continuar além da nona repetição, até que as concentrações no extrato não aumentem.

Como no caso de outros testes, estes resultados não deverão ser aplicados diretamente a condições reais de campo. Estes resultados foram determinados para poluentes liberados sob condições controladas de laboratório, que não são diretamente comparáveis com as condições de um local específico. Em alguns casos, os resultados de laboratório representam a pior condição e são conservadores, enquanto em outros casos, a quantidade prevista de lixiviação no laboratório pode ser menor do que poderia ocorrer no campo.

A Tabela 6 a continuação, sintetiza as principais características desses testes de lixiviação anteriormente descritos:

Tabela 6- Principais características de testes de lixiviação

Teste	Meio de extração e características	Objetivo	Referência
Teste de filtro de tinta	não tem	Verificar a existência de líquido livre no resíduo tratado	FR vol. 50 no. 83, p18370 de 30 de abril de 1985
Teste de liberação de líquidos	não tem	Verificar a possibilidade de liberação de líquido quando colocado sob pressão	40 FR vol. 51 no. 247, p 448244, dezembro de 1986
Processo de extração características de toxicidade (EPTox)	Massa pulverizada, água, pH 5,0, 24h, com agitação, razão entre água e resíduo = 16:1	Verificar a concentração de poluentes no extrato	40 CFR , parte 261, Subparte C, Sec. 261-24, julho de 1982
Procedimento de lixiviação característica de toxicidade (TCLP)	Massa pulverizada, água, pH 5,0, 18h, com agitação, razão entre água e resíduo = 20:1	Verificar a concentração de poluentes voláteis no extrato	40 CFR vol. 51, no. 286, apêndice 2, parte 268, p. 40643, novembro de 1986
Processo modificado do processo uniforme de lixiviação (ANS 16.1)	água destilada com renovação do meio durante nove dias	índice de lixiviabilidade	ANSI/ANS 16.1 - 1986
Teste de equilíbrio de lixiviação	água destilada, razão entre água e resíduo 4:1 durante sete dias	sólidos totais dissolvidos e poluentes no extrato	Environment Canada e Alberta Environmental Center "Test Methods for Solidified Waste Characterization"
Teste dinâmico de lixiviação	diferentes meios de extração e com renovação durante nove dias	índice de lixiviabilidade	COTE et al, 1984
Teste de lixiviação seqüencial (Extração química seqüencial)	diferentes meios de extração (pH decrescentes) amostra pulverizada	concentração de poluentes no extrato	STEGEMANN, 1987
Processo de extração múltipla	extração seqüencial, pH = 3,00, por 9 meios de extração, durante 24 horas cada	representa uma série de condições extremadas do ambiente em termos de agressividade.	40 CFR 261, Apêndice II, jan. 1989

b) Testes físicos

Segundo os critérios da EPA,

... "para ser considerado efetivo, o tratamento de resíduos deve produzir um uma mistura final cujas propriedades físicas são tais que a sua disposição na natureza não irá inutilizar permanentemente a área para usos futuros, tais como construção ou mesmo para agricultura". EPA, 1986

Para medir as propriedades físico-químicas do resíduo após tratamento, foram estabelecidos vários testes, simulando condições extremas do ambiente para verificar a sua durabilidade e segurança de modo a permitir uma nova forma de disposição. A tabela 7 abaixo relaciona estes testes para a determinação de características físicas do resíduo encapsulado e, também as Normas Técnicas segundo as quais estes testes deverão ser realizados.

Tabela 7 -Testes físicos

Teste	Fonte
Peso específico em base seca	Apêndice II do EM 1110-2- 1906*
Resistência à compressão em espaço não confinado	Apêndice XI do EM 1110-2- 1906 e ASTM Method D2166-66**
Permeabilidade	Apêndice VII do EM 1110-2 de 1906**
Durabilidade	ASTM Method D559-57**
Resistência ao Congelamento/Descongelo***	ASTM Method D560-57**

Fonte: "Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste". EPA Publication

* Engineering Manual of the US Department of the Army.

** American Society for Testing Materials.

*** Os testes de Congelamento e Descongelo são utilizados em países de clima temperado, cujas condições climáticas podem levar a uma alteração das características físicas do material.

O detalhamento desses testes encontra-se à disposição para consultas sendo que alguns deles já foram estabelecidos pela normatização Brasileira através de normas da ABNT.

As propriedades físicas referem-se ao comportamento do material encapsulado para direcionar o projeto de aterro, sendo que os testes de **Peso Específico em Base Seca** fornecem informações sobre a densidade e, indiretamente sobre o volume do resíduo encapsulado; os testes de **Compressão** fornecem os dados necessários à estabilidade de taludes construídos à partir de resíduos encapsulados. A maioria dos testes para avaliação das propriedades físicas de resíduos após tratamento envolvem as mesmas normas que são utilizadas para avaliação de estruturas de concreto, e servem para determinação de integridade estrutural e durabilidade.

Os testes exigidos pela EPA também fornecem dados sobre a pressão exercida em contenções em torno do material encapsulado. Os testes de **Permeabilidade** permitem definir a habilidade do resíduo para conduzir água ou outro líquido qualquer quando colocado em um gradiente hidráulico. Os testes de **Durabilidade e Congelamento e Descongelo** são utilizados para demonstrar a resistência do material encapsulado às condições extremadas de stress climático.

c) Testes de campo

Para uma avaliação da eficácia da tecnologia de encapsulamento os testes anteriormente descritos demonstram basicamente se os poluentes presentes no resíduo original encontram-se imobilizados na matriz encapsulada, e, portanto, indisponíveis para a lixiviação. Esses testes, muitas vezes, simulam as condições encontradas mesmo em ambientes agressivos, como aquele existente em aterro para resíduos sólidos de origem doméstica cujo chorume apresenta pH ligeiramente ácido.

Esses testes no entanto, são realizados em laboratório e necessitam de no mínimo 24 horas para os ensaios de lixiviação e sete dias para os ensaios de solubilização, de acordo com os métodos descritos nas Normas ABNT 10.005 e 10.006, respectivamente. Estes períodos referem-se apenas ao processo de extração, devendo ser considerado ainda um tempo adicional para as determinações analíticas no extrato lixiviado e no extrato solubilizado.

Por isso, foi então elaborada uma adaptação dos testes de retorta que são realizados como rotina nos processos de prospecção de petróleo, estendendo sua aplicação à tecnologia de encapsulamento. A retorta consiste em um aparelho extrator portátil, que por meio de elevação da temperatura e posterior condensação, separa a água e o óleo contido no resíduo. Este fracionamento é normalmente feito submetendo um volume conhecido do resíduo a uma temperatura entre 350 a 550°C, por aproximadamente uma hora. Além da determinação do conteúdo de água e óleo no

resíduo (em termos de porcentagem), a retorta também é utilizada para a determinação de sólidos pela diferença entre o peso inicial do resíduo no cadinho e seu peso após a calcinação.

A adaptação feita no teste de retorta para uma verificação imediata do processo de encapsulamento consistiu em diminuir a temperatura para 300°F (175°C) e submeter o resíduo a esta temperatura durante 45 minutos. Os testes de retorta e os testes de lixiviação não podem ser considerados comparativamente, uma vez que utilizam métodos bastante diferentes. Apesar de não constituir um teste regulatório, pois as determinações na retorta referem-se apenas à porcentagem de óleo extraída do resíduo encapsulado, na prática verificou-se que o teste de retorta pode servir como uma triagem para os testes de lixiviação, ou seja, o fato do resíduo apresentar óleo no teste de retorta indica uma probabilidade do mesmo apresentar concentrações de óleos e graxas acima dos limites estabelecidos para os testes de lixiviação.

d) Testes de toxicidade

Embora a utilização de testes de toxicidade com indicadores biológicos seja mais comumente utilizada para efluentes finais líquidos e não estejam registrados em literatura o uso desses testes para a tecnologia de encapsulamento ou de qualquer outra tecnologia desenvolvida para o tratamento de resíduos sólidos, futuramente poderão ser desenvolvidas adaptações entre os testes de lixiviação para utilização como ensaios de toxicidade e dessa forma permitir também o monitoramento biológico de locais onde esteja sendo utilizada a tecnologia de encapsulamento.

Capítulo 3 - Fundamentos Teóricos Aplicados à Tecnologia de encapsulamento

3.1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de encapsulamento tem sua principal aplicação no tratamento de resíduos industriais perigosos antes de sua disposição no solo. Os fundamentos teóricos necessários ao entendimento dos processos envolvidos nessa tecnologia encontram-se nos livros de MC BRIDE, 1994: "Environmental Chemistry of Soils", SPARKS, 1995: "Environmental Soil Chemistry", SPOSITO, 1989: "Chemistry of Soils" e SANTOS, 1992: "Ciência e tecnologia de Argilas" e referem-se: a) aos mecanismos de dispersão e ao comportamento de poluentes no solo; b) aos processos de adsorção envolvidos nos mecanismos de ação desses complexos argilominerais e c) aos mecanismos de Troca Iônica em Argilominerais para a preparação de agentes encapsulantes e mecanismos de adsorção.

3.2. POLUENTES INORGÂNICOS NO SOLO

Segundo MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, os solos férteis suprem as plantas com todos os elementos essenciais para o seu crescimento. Acredita-se serem estes elementos o Ferro - Fe, Manganês - Mn, o Zinco - Zn, o Boro - B, o Cobre - Cu, o Molibdênio, Mo e o Cloro - Cl. Esses elementos são denominados micronutrientes, indicando que pequenas quantidades são requeridas pelas plantas mas não necessariamente nas concentrações encontradas no solo. Deficiências podem ocorrer porque os solos podem conter concentrações extremamente baixas, ou por estarem presentes em formas insolúveis e, portanto, indisponíveis para as plantas.

Contrariamente, muitos desses elementos encontrados em níveis de traços, incluindo os micronutrientes no solo, podem atingir concentrações tóxicas às plantas e microorganismos. Os mais tóxicos são o Mercúrio - Hg, o Chumbo - Pb, o Cádmio - Cd, o Níquel - Ni e o Cobalto - Co. Os três primeiros são particularmente tóxicos para os animais superiores e os três últimos são mais tóxicos para as plantas, e por isso são também denominados fitotóxicos.

Do ponto de vista do potencial de risco à saúde humana foi estabelecida uma lista de "metais poluentes prioritários", que inclui o Arsênio - As, o Berílio - Be, o Antimônio - Sb, o Cádmio - Cd, o Cromo - Cr, o Cobre - Cu, o Chumbo - Pb, o Mercúrio - Hg, o Níquel - Ni, o Selênio - Se, a Prata - Ag, o Titânio - Ti e o Zinco - Zn.

3.2.1. Elementos no solo - Micronutrientes e Elementos Tóxicos

De acordo com MC BRIDE, 1994, se um determinado elemento encontra-se presente em grandes concentrações, que excedem particularmente àquelas esperadas para aquele tipo de solo, isto pode ser sinal de poluição por atividades antrópicas, ou um acúmulo por processos biogeoquímicos naturais.

Quer um elemento esteja presente naturalmente no solo, quer tenha sido introduzido por poluição, a estimativa de sua disponibilidade é para muitos propósitos, uma medida mais útil do que a determinação do conteúdo total, uma vez que esta propriedade pode ser relacionada com a mobilidade e retirada pelas plantas, e capacidade de extração por tratamento químico. Testes químicos no solo são geralmente projetados para extrair uma quantidade do elemento da fração de sólidos do solo, que o relaciona estatisticamente ao tamanho do "pool" ou do reservatório disponível no solo, definida pela quantidade do elemento absorvida pelas plantas. Assim, os testes de solo são apenas empíricos, proporcionando pouca compreensão sobre os processos químicos que controlam a disponibilidade. Eles indicam o potencial para toxicidade (ou deficiência) para plantas e animais. Entretanto, segundo o mesmo autor, a capacidade de extração de diferentes elementos depende de suas propriedades.

São influentes as tendências para:

1. Formação de complexos com a matéria orgânica;
2. Absorção química em minerais;
3. Precipitação com sulfetos insolúveis, carbonatos, fosfatos ou óxidos;
4. Co-precipitação em outros minerais.

Consequentemente, alguns elementos são, pelo menos parcialmente, extraídos de vários tipos de solo com a ação de solventes como a água ou soluções salinas, enquanto outros, podem resistir à extração mesmo com a utilização de soluções quimicamente agressivas tais como ácidos concentrados ou poderosos agentes quelantes⁶.

Segundo MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, nem a quantidade total do elemento no solo, nem a quantidade extraída por reagentes agressivos, está diretamente relacionada com o reservatório ou "pool" disponível para as plantas. A concentração do elemento (em qualquer tempo) presente na solução do solo parece ser sempre a melhor medida de sua disponibilidade. Entretanto, concentrações de elementos-traço em "soluções naturais do solo" comumente estão na faixa de 1 a 1000µg/L, com alguns elementos na faixa abaixo de 1µg/L. Consequentemente, a concentração da solução está quase sempre abaixo dos limites de detecção dos métodos analíticos comuns. Além disso, a concentração da solução revela apenas parte da situação em relação à disponibilidade, contribuindo pouco para o entendimento sobre um equilíbrio bastante dinâmico e complexo.

3.2.2. Mecanismos de controle para a retirada de um elemento do solo

Para entender os mecanismos de retirada de um elemento do solo pelas plantas, e portanto o risco potencial que apresentam em termos de toxicidade, segundo MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, devem ser considerados cinco passos:

1. Desorção ou dissolução;
2. Difusão e convecção;
3. Adsorção em novos sítios;
4. Absorção pelas raízes;
5. Translocação das raízes para o topo.

O primeiro passo representa a **desorção** ou **dissolução** do elemento da fração sólida do solo e portanto pode ser um fator limitante condicionado por seu grau de solubilidade.

O segundo passo, representa a **difusão e convecção** do elemento. A **difusão** pode ser um processo muito demorado para elementos-traço por sua concentração baixa na solução; como resultado apenas pequenas quantidades de íons movem-se por difusão; a **convecção** é processo importante para elementos abundantes no solo em níveis maiores do que traços, como o cálcio, que tende a ser encontrado em concentrações altas em soluções de solo; as plantas transpiram água para criar um fluxo de água nos poros do solo em direção às raízes, e dessa maneira "arrastando" quantidades desses elementos para o seu crescimento.

O terceiro passo representa a **adsorção** ou a **precipitação em novos sítios** onde o elemento, depois de dissolvido, tem alguma possibilidade de ser reabsorvido antes de chegar à raiz. Isto pode limitar bastante o movimento de certas formas elementares em solos com altos teores de húmus ou argilas. Por exemplo, íons fosfato se movem extremamente devagar através de solos (oxidantes) porque, mesmo quando esses ânions dissolvem-se de superfícies oxidadas, é bastante alta a probabilidade de adsorção em sítios vizinhos. Em contraste, íons como o cádmio podem mover-se rapidamente através da matriz do solo, porque tendem a ser adsorvidos em formas mais "intercambiáveis".

⁶ Do inglês *chelate* (quelato) que significa pertencente a um anel heterocíclico contendo um íon metálico preso por ligações coordenadas a pelo menos dois íons não metálicos na mesma molécula. *Chelation* ou quelação é a formação de um composto cíclico pela junção de um agente quelante a um metal.

O quarto passo representa a **absorção do elemento pelas raízes**, que pode ser passiva ou ativa, mas em ambos os casos a retirada depende da concentração do elemento na solução do solo próximo à raiz. A raiz por sua vez, pode modificar as propriedades químicas dessa zona criando o “efeito rizosfera”, mudando localmente em torno da raiz as propriedades do solo, como o pH e o potencial redox. Esse efeito pode ser útil para as plantas por diminuir a disponibilidade de elementos tóxicos ou aumentar a disponibilidade de elementos deficientes. Entretanto, alguns metais tóxicos como o chumbo podem se tornar mais solúveis na rizosfera. Uma das maneiras pela qual as plantas criam esse efeito é pela exudação de prótons e agentes quelantes orgânicos, que tendem a aumentar a solubilidade e a retirada pelas plantas. Isto ocorre apesar dos agentes quelantes diminuírem a concentração de cátions metálicos livres, que não formaram complexos na solução; as raízes das plantas podem tanto absorver os metais “quelados” como extrair os metais do agente quelante.

O quinto e último passo na disponibilização de um elemento é a **translocação das raízes para o topo**, um processo biológico que estaria fora do controle químico do solo. Um número de elementos-traço, especialmente aqueles que tomam a forma de cátions no solo, não são prontamente translocados ao topo das plantas. Dessa forma é comum para alguns metais como o cobre, chumbo e cádmio, depois de absorvidos pela planta, permanecerem acumulados em suas raízes. A translocação através da planta envolve processos bastante complexos e ainda não totalmente entendidos para muitos dos elementos de interesse ambiental, mas fatores químicos do solo como a alcalinidade, teor de fosfatos, concentração de cátions, etc., e fatores ambientais, podem influenciar a movimentação de elementos através das partes aéreas da planta.

Os três primeiros passos segundo MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, combinam-se para descrever a **mobilidade** do elemento no solo, uma propriedade do solo que pode estar diretamente relacionada à disponibilidade para a planta, pelo menos enquanto a raiz da planta não complicar a situação futura pela alteração química provocada pela rizosfera. Uma série de testes deverá ser conduzida para medir a mobilidade e, talvez, possam também medir a disponibilidade.

Desse delineamento de fatores que determinam a disponibilidade pode-se dizer que o solo controla a disponibilidade do elemento na medida em que limita sua mobilidade. Pode também influenciar a absorção pelas raízes, porque exerce algum controle sobre as formas químicas que o elemento forma na solução, processo denominado **especiação**.

O solo pode ainda afetar a translocação de elementos dentro da planta, uma vez que existem evidências de que a mobilidade de elementos nas plantas está relacionada com a forma química específica do elemento absorvido da solução do solo. Por exemplo, parece que o ferro absorvido da solução do solo como bicarbonato permanece imóvel na raiz, não sendo translocado através da planta. Outro exemplo é a imobilidade do zinco e do chumbo em raízes de plantas que foram supridas com fosfato. Uma hipótese razoável é que as reações de precipitação química dentro ou sobre a raiz estejam limitando a translocação.

3.2.3. Especiação e mobilidade de elementos no solo

Todos os elementos, metálicos ou não metálicos, podem ocorrer em diversos estados de oxidação e formas como componentes de complexos formados com diferentes ligantes orgânicos ou inorgânicos. A descrição sobre a forma química que o elemento adquire na solução, como vimos, é denominada **especiação**. Cada elemento possui tendência específica para esta especiação. A solução do solo proporciona grande oportunidade para a variabilidade na especiação, uma vez que eles contêm ligantes orgânicos como o ácido fúlvico, HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , e muitos outros ânions que são capazes de formar complexos solúveis com cátions metálicos. Os “ligantes” orgânicos em particular, aumentam a “capacidade de carregamento” de soluções do solo para complexos formados por ligações fortes com metais, tais como o Cu^{2+} , aumentando a solubilidade total do elemento.

Complexos ligantes solúveis geralmente aumentam a mobilidade do metal, influenciando pelo menos os primeiros quatro passos anteriormente descritos para o acúmulo de certos elementos no tecido das plantas.

A concentração de hidroxila dissolvida (OH^-), HCO_3^- , CO_3^{2-} e de matéria orgânica aumentam com o aumento do pH. Ao mesmo tempo, a adsorção de cátions metálicos na superfície mineral e orgânica é favorecida pela elevação do pH. Consequentemente, a solubilidade total de metais em soluções do solo geralmente obedece uma tendência em dois estágios, decrescendo em pH 6 ou 7, mas aumentando novamente em pH mais altos à medida que os ligantes solúveis trazem metais para a solução. Esta tendência pode ser melhor evidenciada no comportamento típico de cátions metálicos como o cobre, que formam complexos estáveis e solúveis com hidroxilas, carbonatos ou com o ácido fúlvico.

Esse comportamento de especiação no solo afeta profundamente sua biodisponibilidade. Às vezes isto não é evidente até que alguma propriedade do solo seja alterada. Por exemplo, a absorção de íons metálicos tais como o Cu^{+2} e Cd^{+2} pelas raízes de plantas está relacionada à concentração de íons livres na solução do solo. Uma vez que grandes quantidades de matéria orgânica forem adicionadas ao solo, entretanto, uma maior absorção de Cu^{+2} pelas raízes irá ocorrer em qualquer concentração de cobre livre (que não na forma de complexo). É necessário ressaltar que pelo menos para o cobre, a matéria orgânica solúvel age como um “carreador de cátions”, facilitando a difusão de metal de partículas do solo para as raízes das plantas.

As observações de MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, sugerem que tanto a atividade do metal livre, ou concentração, representando um fator de intensidade, como a concentração sustentada de metal solúvel, representando um fator de capacidade, ou tampão, são importantes para os sistemas biológicos. Para **cátions metálicos** no solo, segundo MC BRIDE, 1994, as seguintes regras gerais relacionam a biodisponibilidade à especiação:

“A toxicidade a curto prazo para plantas e microorganismos está mais relacionada às concentrações de cátions metálicos livres na solução.”

“A absorção de metais a longo prazo depende em grande parte da concentração total do metal na solução e na habilidade do solo em manter tal concentração”.

3.2.4. Mobilidade de elementos no solo

O movimento de elementos adsorvidos ao solo geralmente requer uma sequência de processos, iniciada com a dissolução e seguida da difusão ou convecção. A reabsorção ou precipitação pode então mobilizar o elemento em outra localidade do solo. A mobilidade relativa de elementos depende de vários fatores importantes incluindo a natureza química do elemento, a natureza química e mineralógica do solo e o ambiente físico e biológico do solo.

a) A natureza química do elemento

A maior parte dos cátions metálicos de elementos-traço possuem baixa mobilidade no solo devido a sua alta afinidade na adsorção à partículas minerais e matéria orgânica, ou em formar precipitados insolúveis como os óxidos, carbonatos e sulfetos. Alguns elementos que tomam a forma de ânions no solo, tais como o boro, são relativamente móveis. Outros ânions, como o fósforo, são considerados imóveis porque formam precipitados insolúveis e se fixam fortemente à superfície dos minerais. Estes elementos podem ser classificados em quatro grupos:

- 1 - Cátions solúveis fracamente hidratáveis
- 2 - Cátions solúveis fortemente hidratáveis
- 3 - Hidróxidos anfotéricos facilmente precipitáveis

4 - Ânions solúveis

A relação entre a valência e raio iônico, ou o potencial iônico, é um parâmetro chave na determinação de qual dessas quatro formas o elemento irá tomar, quando colocado em solução aquosa. Os grupos acima podem ser utilizados para prever a forma química dos elementos, mas um levantamento da mobilidade do elemento requer também o conhecimento de propriedades do solo. Em termos gerais, a mobilidade dos grupos no solo pode ser classificada, segundo os autores MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, como se segue:

- Grupo 1 - Fortemente direcionadas por argilas e húmus;
- Grupo 2 - Intercambiáveis e de certa forma móveis, excetuando aqueles fortemente quimio-adsorventes tais como Pb^{2+} e Cu^{2+} ;
- Grupo 3 - Imóveis como óxidos insolúveis;
- Grupo 4 - Móveis, excetuando-se aqueles fortemente quimio-adsorventes tais como fosfato.

b) A natureza química e mineralógica do solo

Os elementos são menos móveis em solos que proporcionam grande quantidade de sítios de adsorção, ou ambiente químico favorável à precipitação do elemento. Óxidos de Fe, Al e Mn proporcionam sítios para adsorção química, tanto para formas catiônicas como para as formas aniônicas dos elementos. Minerais formados por camadas de silicatos promovem locais para troca com cátions e, em menor proporção, em locais periféricos, vértices, etc. para cátions e ânions. Alúmino-silicatos não cristalinos alófanos possuem grandes quantidades de locais para a adsorção química para cátions e ânions. A matéria orgânica do solo é a principal envolvida em adsorção de cátions metálicos, apesar de ânions borato, e diversos outros ânions possam estabelecer ligações covalentes com a fração orgânica da matéria. Sobre tudo, em solos com altos teores de argila, óxidos ou húmus, é grande a retenção da maior parte desses metais traço. (MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989).

As condições químicas no solo também podem ser críticas na retenção do elemento. Para cátions metálicos o pH alto favorece a adsorção e a precipitação como óxidos, hidróxidos e carbonatos. Para muitos ânions, tais como molibdatos e selenitos o baixo pH favorece a adsorção e a precipitação. Condições alcalinas do solo estão geralmente associadas a níveis elevados de Na^+ e K^+ em relação ao Ca^{2+} e Mg^{2+} . Devido ao fato de muitos ânions formarem compostos mais solúveis com Na^+ e K^+ do que com Ca^{2+} ou com Mg^{2+} , a alcalinidade do solo é geralmente acompanhada por um alto grau de mobilidade de ânions. Por exemplo, boratos e molibdatos são facilmente lixiviáveis de solos alcalinos de regiões áridas. A alcalinidade pode mobilizar também alguns cátions metálicos como o cobre, por favorecer a formação de complexos metálicos solúveis de matéria orgânica e hidroxilas. A salinidade em solos está geralmente associada com altos teores de íons halídeos, particularmente o cloro, ânion capaz de mobilizar alguns metais pesados pela formação de pares de íons solúveis formados entre o metal e o cloro. O mercúrio - Hg^{2+} , possui especial tendência para a mobilidade induzida com o cloro, mas o Cd e o Pb também são afetados.

O Potencial Redox do solo constitui também fator decisivo para o controle da mobilidade do elemento no solo. Alguns elementos são mais solúveis e móveis em um estado de oxidação do que em outro. Exemplos disso são os elementos Cr, Mn, Se entre outros. Os elementos classificados como calcófilos⁷ ex. Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, As e Se, formando sulfetos minerais insolúveis em ambientes redutores onde o sulfeto $-S^{2-}$, é gerado pela redução do sulfato. A mobilidade para calcófilos é então extremamente baixa a não ser que as condições oxidantes sejam restauradas no solo. Aqueles elementos que na forma de sulfetos possuem os produtos com mais baixa solubilidade, notadamente o mercúrio, cobre, chumbo e cádmio, são os que mais provavelmente irão tornar-se altamente imóveis e indisponíveis em solos reduzidos.

⁷ Calcófilo, traduzido do idioma inglês chalcophiles, que por sua vez deriva do grego *khalkos*, que significa cobre.

c) O ambiente físico e biológico do solo

A alta solubilidade de um elemento não se manifesta necessariamente como migração significativa a não ser que haja movimento de água através do solo. Em climas áridos o movimento de água no solo é para cima e os elementos móveis que são carregados até a superfície tornam-se mais concentrados pela evaporação. Contrariamente, em climas úmidos, os elementos móveis são carregados para baixo à medida em que exista uma drenagem livre. Entretanto, as raízes podem interceptar esses elementos e extrair elementos imóveis, acumulando-os nas plantas. À medida em que o material da planta torna-se húmus (o que retém a seletividade iônica), determinados elementos sofrem uma bioacumulação na superfície do solo. Alguns desses elementos não são utilizados como nutrientes podendo, inclusive, ser fitotóxicos.

A experiência com muitos elementos que foram dispostos no solo como poluentes, advindos de atividades agrícolas ou industriais, sugere que sua mobilidade é tão baixa que a presença de determinados elementos indesejáveis pode ser considerada como virtualmente permanente. Isto pode ser particularmente verdade para metais fortemente absorvíveis tais como o Pb e o Cu. Ambientes agrícolas que foram outrora sujeitos ao uso de arsenato de chumbo e sulfato de cobre, como componentes de pesticidas, mesmo depois de décadas, ainda retêm Pb e Cu na superfície do solo, apesar do arsenato ter se movido, em alguns casos, para baixo, através do solo. Mesmo em climas úmidos, onde o processo de lixiviação é mais ou menos contínuo, a remoção de grandes porções desses elementos menos móveis por processos naturais poderia levar milhares de anos. (MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989)

Dependendo dos fatores que controlam a mobilidade, a composição elementar do solo pode ou não refletir a composição originária do mesmo. Entretanto, de maneira geral observa-se que apesar de todos os outros fatores anteriormente descritos serem igualmente importantes, as seguintes afirmações de MC BRIDE, 1994, sobre o solo podem ser aplicadas:

“ Solos contendo altos teores de argilas minerais (particularmente silicatos e óxidos) tendem a exibir concentrações mais altas da maioria dos elementos traço do que os solos com textura mais grosseira tais como os solos arenosos e solos pedregosos.”

“ Solos ricos em húmus tendem a exibir concentrações mais altas desses elementos traço do que os solos que não os possuem. Esta observação se aplica tanto a comparações entre sítios como entre perfis de um mesmo solo, uma vez que muitos elementos bioacumulam-se no horizonte organicamente enriquecido do solo.”

“ Solos com pH variando de moderado a alto tendem a mostrar concentrações mais altas da maioria dos elementos traço do que os solos que foram acidificados naturalmente (ou de uma outra maneira) por lixiviação ácida.”

3.3. POLUENTES ORGÂNICOS NO SOLO

Os solos agem como filtros químicos e biológicos diminuindo o impacto provocado pelas substâncias orgânicas, introduzidas na natureza acidentalmente ou como resultado de atividades industriais ou agrícolas, formando assim uma primeira barreira contra a migração desses compostos para as águas superficiais, subterrâneas ou ainda para a biosfera.

Os solos impedem a mobilidade de poluentes orgânicos de duas maneiras: Por absorção ou por degradação química ou biológica. Consequentemente, a base para entender o comportamento desses poluentes orgânicos no solo, e para avaliar o risco oferecido por uma substância de atingir o lençol freático passa pelo entendimento da natureza e da extensão desses processos de absorção e degradação. (MC BRIDE, 1994).

A adsorção e desorção de moléculas orgânicas no solo são processos controlados pelas suas propriedades químicas e pelas propriedades da superfície de cada solo. Quanto às propriedades dos compostos orgânicos segundo MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 e SPOSITO, 1989, são consideradas relevantes:

- a) identidade funcional dos grupos ligados à molécula;
- b) acidez ou alcalinidade dos grupos funcionais;
- c) tamanho e formato da molécula;
- d) polaridade e carga da molécula;
- e) capacidade de polarização da molécula.

A superfície mineral e orgânica do solo (ou simplesmente adsorvente), pode adsorver moléculas orgânicas - adsorbatos - de maneira fraca ou forte, dependendo da força de interação entre adsorvente/adsorbato. As interações fortes são indicativas de uma adsorção química ou quimio adsorção, na qual é estabelecida uma ligação covalente ou de curta faixa eletrostática entre a molécula e a superfície. As interações fracas, por outro lado, são características de adsorção física, na qual as interações de ligação não são muito energéticas (tipicamente menores do que 10 Kcal/mol de adsorbato). As propriedades contrastantes entre os dois tipos de interação encontram-se listadas na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Diferenças entre Características de Adsorção Química e Física

Propriedade	Adsorção Física < 10 Kcal/mol	Adsorção Química > 20 Kcal/mol
Calor de adsorção		
Faixa de temperatura de adsorção	Apenas abaixo do ponto de ebulição do adsorbato	Tanto em temperaturas altas como baixas
Curvatura da isoterma de adsorção	Maior em concentrações mais altas do adsorbato	Menor em concentrações mais altas do adsorbato
Dependência das propriedades do adsorvente	Relativamente pequena	Alta
Dependência das propriedades do adsorbato	Alta	Alta
Energia de ativação para a adsorção	Baixa ou nenhuma	Pode ser alta
Numero de camadas de moléculas adsorvidas	Múltipla (na maioria)	Única (na maioria)

Fonte: MC BRIDE, 1994; ECKENFELDER et al, 1970 e SANTOS, 1992

3.3.1. Isotermas de adsorção

A partir dos anos 60, a preocupação com a presença de muitas substâncias orgânicas nocivas em águas naturais, levou ao desenvolvimento de tecnologias para a remoção e tratamento avançado de águas para o abastecimento. A adsorção em carvão ativado constitui uma dessas tecnologias e seu desenvolvimento já permite prever o comportamento dessas substâncias durante o processo de adsorção. Os dados sobre adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção, que é a representação gráfica da quantidade de adsorbato retida, pelo carvão ou pelo solo, em função da concentração desse adsorbato na solução aquosa ou em um veículo gasoso que está em equilíbrio com o sólido. A forma dessa isoterma sugere (mas não confirma) a interação entre o adsorbato e o adsorvente. (ECKENFELDER, et al., 1970; FAUST et al., 1987 e MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 e SPOSITO, 1989).

As isotermas foram classificadas em quatro tipos, diagramados na Figura 3 abaixo:

Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção

Fonte: Mc Bride, 1994; ECKENFELDER et al., 1970 e SANTOS, 1992.

- 1) O **tipo L** (Langmuir) reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorvente e o adsorbato e é usualmente indicativa de quimio adsorção.
- 2) O **tipo S** sugere uma adsorção cooperativa que ocorre se a interação entre adsorbato/adsorbato for mais forte que a interação entre adsorbato/adsorvente. Esta condição favorece um agrupamento de moléculas de adsorbato na superfície, porque estas se ligam mais fortemente umas às outras do que à superfície.
- 3) O **tipo C** (constante de partição) que sugere uma afinidade constante relativa das moléculas do adsorbato pelo adsorvente, é geralmente observada em uma faixa pequena de adsorção. O desvio para a isoterma linear é comum em níveis altos de adsorção, entretanto, devido ao interesse em muitos compostos orgânicos não polares serem adsorvidos pelo solo em concentrações muito baixas, a curva do tipo C é geralmente uma descrição satisfatória do comportamento apresentado.
- 4) O **tipo H** é indicativo de uma adsorção muito forte (quimio adsorção) e é um caso extremo do tipo L. Esta isoterma não é encontrada facilmente com moléculas orgânicas porque muito poucas formam ligações iônicas fortes ou ligações covalente com os colóides do solo. (MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989).

Outros tipos de isotermas são possíveis mas são geralmente consideradas como híbridos dos quatro tipos principais. Note-se que as isotermas não comprovam *per si* o mecanismo de adsorção envolvido, mas podem apontar para um mecanismo que deverá ser confirmado por métodos mais diretos tais como a espectroscopia molecular. (MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, FAUST et al., 1987 e ECKENFELDER et al., 1970)

A isoterma de adsorção não é apenas a forma mais conveniente para a representação de dados experimentais, a uma dada temperatura, mas também é o ponto de partida para o desenvolvimento de conceitos teóricos sobre o equilíbrio de adsorção. Uma das primeiras condições que a teoria sobre

a adsorção deve preencher é descrever satisfatoriamente a isoterma experimental, sendo que esta condição sozinha, não constitui uma validação para a teoria. (ECKENFELDER et al., 1970).

3.3.2. Modelos cinéticos de adsorção

a) Equação de Langmuir

Qualquer modelo químico de adsorção deveria prever uma equação que pudesse descrever acuradamente uma isoterma experimental de adsorção. Em 1918 **Langmuir** desenvolveu um modelo cinético para a adsorção, que descreve a adsorção de vapor numa superfície homogênea. O modelo proposto por Langmuir também é denominado **Modelo Ideal Para a Adsorção em Camada Única**.

No modelo de Langmuir admite-se que a superfície possui certo número de sítios idênticos **S**. Desses, **S_A** são ocupados por moléculas de adsorbato e **S₀** representa os sítios desocupados. A taxa de evaporação das moléculas da superfície é tida como proporcional a **S_{ident}**, porque todas as moléculas são adsorvidas com a mesma intensidade de ligação em sítios idênticos, e assume-se também que as moléculas adsorvidas em sítios adjacentes não interagem. Assim, toda molécula possui uma chance igual de se desprender por desorção da superfície num determinado período.

$$\text{Taxa de evaporação} = k_1 \cdot S_A \quad (3.1)$$

onde **k₁** é a constante da taxa de reação. Já a taxa através da qual as moléculas se condensam na superfície é suposta proporcional tanto ao número de sítios desocupados na superfície, **S₀**, como à pressão de gás do adsorbato, **P**. Assim:

$$\text{Taxa de condensação} = k_2 \cdot P \cdot S_0 \quad (3.2)$$

onde **k₂** é a constante da taxa de condensação. Esta equação baseia-se no argumento de que cada molécula de gás colidindo com a superfície vazia possui uma probabilidade definida e fixa de se “prender” nesse sítio, enquanto que as colisões moleculares em sítios ocupados não exercem nenhum efeito sobre a condensação. Além disso, como a pressão de gás é proporcional ao número de colisões moleculares por unidade de área da superfície, a taxa de condensação deve aumentar de maneira diretamente proporcional à pressão. Em equilíbrio, o estado estacionário é atingido e as taxas de evaporação e condensação são iguais:

$$k_1 S_A = k_2 P S_0 = k_2 P (S - S_A) \quad (3.3)$$

Se θ for definido como a fração de sítios ocupados na superfície, isto é, $\theta = S_A/S$ e a equação 3.3 acima poderá ser rescrita em termos de θ como:

$$\theta = \frac{bP}{(1 + bP)} \quad (3.4)$$

Onde **b = k₂/k₁** é a **constante de ligação**. Esta é a famosa Equação de **Langmuir**, que descreve a fração da superfície coberta por uma camada única (*monolayer*) de adsorbato. Assim, θ , é expresso como função da pressão parcial do adsorbato **P**.

Segundo TCHOBANOGLOUS, 1991, a Isoterma de Langmuir pode igualmente ser obtida utilizando-se as seguinte equações:

$$\frac{x}{m} = \frac{ab C_e}{1 + bC_e} \quad (3.5)$$

onde **x** = quantidade de soluto adsorvido
m = o peso do adsorvente
C_e = a concentração de equilíbrio do soluto

a e b = constantes características do sistema. As constantes na isoterma de Langmuir podem ser obtidas pelo gráfico da função $C/(x/m)$ versus C e a seguinte equação:

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e \quad (3.6)$$

b) A Forma Linear da Equação de Langmuir

O formato genérico da isoterma de Langmuir (equação 3.4) é mostrada na figura 4 a seguir, para vários valores de b. Esta constante pode ser deduzida da mecânica estatística como função da energia de ligação Q:

$$b = b_0 e^{Q/RT} \quad (3.7)$$

Onde

- b** = constante de ligação
- b₀** = constante para qualquer adsorbato em uma determinada temperatura
- Q** = energia de ligação
- R** = constante de gás
- T** = temperatura específica.

Uma forma linear da Equação de Langmuir pode ser obtida se θ , fração de sítios ocupados é igual a relação v/v_m onde:

v_m é o volume máximo de gás adsorvido por unidade de peso do adsorvente representando uma camada única de moléculas adsorvidas, com todos os sítios S ocupados, e

v é o volume do gás medido nas condições normais de pressão e temperatura - CNTP, adsorvido por unidade de peso do adsorvente à uma pressão P.

Sob esta hipótese a equação 3.4 se exprime como:

$$v = \frac{v_m bP}{(1 + bP)} \quad (3.8)$$

Portanto;

$$\frac{P}{v} = \frac{1 + bP}{b \cdot v_m} \quad (3.9)$$

isto é:

$$\frac{P}{v} = \frac{1}{bv_m} + \frac{P}{v_m} \quad (3.10)$$

Figura 4- Isoterma de Langmuir para diferentes valores de b.

Fonte: MC Bride, 1994.

O gráfico de P/v em função de P é um feixe de retas mostrada na Figura 5 permitindo que as duas constantes, b e v_m sejam determinadas a partir do ângulo formado na intersecção da reta com o eixo de origem. O valor de $1/bv_m$ é obtido para P/v tendendo a zero e $1/v_m$ pela inclinação da reta. Comumente a área superficial de sólidos A , é medida pelo valor estimado de v_m usando a equação:

$$A = \left(\frac{v_m}{v_0} \right) N_0 \hat{a} \quad (3.11)$$

Onde A é a área específica do sólido (m^2/g), $\hat{a}$ é a área de um sítio de adsorção, v_0 é o volume de um mol de gás adsorvente (CNTP) e N_0 é o Número de Avogadro. O valor de $\hat{a}$ deve ser estimado de algum modo antes que A seja calculado a partir do valor experimentalmente determinado de v_m . Comumente a estimativa é baseada nas dimensões do modelo atômico do adsorbato, supondo que as moléculas adsorvidas formam quase que uma camada fechada (uma película) na superfície quando $v = v_m$.

c) A Equação BET e a Medida de Área Superficial

A Isoterma de Langmuir geralmente descreve satisfatoriamente a quimio adsorção porque a formação de ligações químicas em átomos da superfície necessitam, em sua maioria, que a adsorção seja limitada a uma camada de adsorção única - "*monolayer*". Por outro lado, esta isoterma não é geralmente apropriada para descrever a adsorção física. Neste caso, é possível a adsorção em camadas múltiplas porque na adsorção física é pequena a energia, Q_1 , da primeira camada de moléculas. Camadas sucessivas geralmente adsorvem com energia comparável a Q_1 tornando possível a adsorção em camadas múltiplas. Esse processo encontra-se ilustrado na Figura 5 A abaixo onde a adsorção em camadas múltiplas tem início antes da adsorção em camada única se completar, formando uma curvatura de isoterma conforme mostra a Figura 5 B. A adsorção em múltiplas camadas pode ser descrita por uma função, desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller, conhecida como Equação BET (ECKENFELDER, et al., 1970; FAUST et al., 1987; MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 e SPOSITO, 1989).

$$BET = \frac{v}{v_m} = \frac{c (P/p_0)}{(1 - P/P_0)[1 + (c - 1) P/P_0]} \quad (3.11)$$

Figura 5- Diagrama de Adsorção de Camadas Múltiplas em uma Superfície A e a Isotherma de Adsorção resultante B - (Isotherma BET).

Fonte: ECKENFELDER, et al., 1970; FAUST et al., 1987; MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 e SPOSITO, 1989.

Na equação (3.11) P/P_0 é a pressão parcial do adsorbato gasoso, c é constante e v e v_m são definidas como antes. Aqui, entretanto, v_m ou o volume de gás adsorvido à camada única, não é o volume máximo adsorvido. Assim como a Equação de Langmuir, a equação BET também pode ser linearizada:

$$\frac{P/P_0}{v(1 - P/P_0)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{(c - 1)(P/P_0)}{cv_m} \quad (3.12)$$

Um gráfico de $P/P_0/[v(1 - P/P_0)]$ em função de P/P_0 é uma reta, a partir da qual v_m e c podem ser obtidos usando os valores da intersecção e o ângulo de inclinação.

A Equação BET descreve uma situação mais geral que a Equação de Langmuir. A constante c , é sensível à relação entre as energias de ligação da primeira camada (Q_1), e das camadas sucessivas ($Q_2, Q_3, \dots Q_n$). Se a energia de c for muito grande (ou seja $Q_1 \gg Q_2, Q_3, \dots Q_n$), a Equação BET se reduz à Equação de Langmuir.

Assim, a Equação do tipo Langmuir parece ser um caso especial de adsorção do tipo BET. Se c for pequena (ou seja $Q_1 \approx Q_2, Q_3, \dots Q_n$), uma isoterma de baixa afinidade (similar à isoterma do tipo S à baixas pressões) deve ser obtida como resultado, como consequência de uma pequena energia de atração da primeira camada para a superfície, em relação às camadas subsequentes. A equação BET é útil na descrição da adsorção de vapor d'água por solos ou argilas. A mesma equação se aplica à adsorção de vapores orgânicos, incluindo pesticidas voláteis, em solo seco e também em argilas ou complexos argilominerais. (ECKENFELDER, et al., 1970; FAUST et al., 1987 e MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989.)

d) Isotermas de adsorção de Freundlich

A equação de Freundlich para a adsorção é o modelo mais utilizado para descrever matematicamente a adsorção em sistemas aquosos. A Equação de Freundlich é:

$$\frac{x}{m} = K C_e^{1/n} \quad (3.13)$$

onde x = quantidade de soluto adsorvido
 m = o peso do adsorvente
 C_e = a concentração de equilíbrio do soluto
 K e $1/n$ = constantes características do sistema

A equação de Freundlich é uma expressão empírica que se adapta à heterogeneidade da superfície e da distribuição exponencial de sítios e energias. Para transformação dos dados em sua forma linear a Equação de Freundlich pode ser escrita em sua forma logarítmica:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.14)$$

Plotando-se o $\log x/m$ versus $\log C_e$ obtém-se uma linha reta com uma inclinação de $1/n$, e o $\log$ de K é o ponto de intercepção de $\log x/m$ em $\log C_e = 0$ ($C_e = 1$). O valor de $1/n$ para a adsorção de muitos compostos orgânicos em carvão ativado é menor do que 1. As inclinações maiores ($1/n$ próximo ao 1) indicam uma alta capacidade adsorptiva em altas concentrações de equilíbrio, que rapidamente diminuem em concentrações de equilíbrio menores cobertas pela isoterma. Inclinações menores, com $1/n$ muito menor do que 1, indicam que a capacidade adsorptiva é apenas ligeiramente reduzida em concentrações de equilíbrio menores. A equação de Freundlich indica que a capacidade adsorptiva ou o fator de carga (usado para o carvão ativado), x/m , é função da concentração de equilíbrio do soluto. Assim, capacidades maiores são obtidas em concentrações de equilíbrio também maiores.

Com a Equação de Freundlich pode-se calcular a quantidade de carvão ativado ou complexo argilomineral para reduzir uma concentração inicial de uma determinada substância presente na solução, até uma concentração final pré-determinada. Substituindo-se x por $C_0 - C_e$ onde C_0 é a concentração inicial e C_e é a concentração final. (FAUST et al., 1987)

$$\log \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.15)$$

3.3.3. O Comportamento de moléculas orgânicas não iônicas e apolares no solo

As formas neutras de moléculas básicas ou ácidas, segundo MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, são adsorvidas por forças físicas fracas em superfícies de partículas do solo. Estas moléculas possuem grupos funcionais polares⁸ as quais permitem que sejam atraídas à superfície por pontes de hidrogênio ou interações íon-dipolo. As aminas ou os álcoois podem ser adsorvidos em argilas minerais pela coordenação direta entre cátions de troca na superfície ou por pontes de hidrogênio com a água de hidratação dos cátions. Entretanto, esses mecanismos não parecem ser efetivos em condições de solo úmido, porque o excesso de água pode facilmente deslocar as moléculas orgânicas fisicamente adsorvidas na superfície. As moléculas de água possuem uma dupla vantagem competitiva: de estarem presentes em maioria e de possuir polaridade maior do que a da maioria das substâncias orgânicas. Assim, mesmo as substâncias orgânicas que podem formar ligações fortes são prontamente carregadas através do solo pela ação da água. Isto acontece, em parte, porque as moléculas polares tendem a ser altamente solúveis na solução do solo.

⁸ Moléculas ou fragmentos moleculares nos quais os centros de suas cargas negativas e positivas não coincidem, são denominadas polares.

Quando considera-se o grupo de moléculas orgânicas classificadas como não iônicas ou apolares⁹, a ligação com materiais do solo é ainda mais fraca do que com moléculas polares não iônicas. Os mecanismos tais como as pontes de hidrogênio ou interações íon-dipolo não são operativas para moléculas apolares. Segundo MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 e SPOSITO, 1989, a adsorção dessas moléculas em uma camada úmida de mineral, silicatos ou óxidos é muito baixa, muitas vezes nem é detectada. A adsorção de moléculas apolares, entretanto, parece ocorrer na matéria orgânica do solo, apesar da controvérsia existente sobre a natureza desse processo que, segundo os mesmos autores, sobre ser mesmo um processo de adsorção ou antes um processo de difusão da molécula em uma fase organofílica do material húmico. Por conta dessa incerteza, a retenção de moléculas orgânicas apolares em materiais do solo é geralmente tratada como “sorção” ao invés de “adsorção”. O termo “*sorption*”, do idioma inglês, inclui também a adsorção (processo bidimensional) assim como o mecanismo de “*partitioning*”, que deve ser mais adequadamente denominado “absorção” ou “dissolução” (um processo tridimensional). De qualquer maneira, MC BRIDE demonstra que o processo de sorção é antes direcionado pela baixa solubilidade da molécula apolar na solução do que por alguma força significativa de atração pela matéria orgânica.

Duas variáveis importantes têm sido utilizadas para caracterizar e prever o comportamento de moléculas orgânicas apolares no solo:

- 1) A constante de partição água/octanol, K_{OW} , uma propriedade do adsorbato (ou do sorbato)
- 2) A fração do solo representada pelo carbono orgânico, f_{OC} , uma propriedade do adsorvente (ou sorvente)

A primeira variável, K_{OW} , é medida permitindo-se que o componente apolar de interesse, R, seja distribuído entre duas fases líquidas imiscíveis, octanol e água, colocadas em contato:

$$R \text{ (água)} \leftrightarrow R \text{ (octanol)} \quad (3.16)$$

O valor de K_{OW} pode ser medido em equilíbrio entre as duas fases líquidas:

$$K_{OW} = \frac{[R]_{\text{octanol}}}{[R]_{\text{água}}} \quad (3.17)$$

Os colchetes representam as concentrações (em $\mu\text{moles/litro}$) nas respectivas fases líquidas. K_{OW} é uma medida da hidrofobicidade¹⁰ do componente R. A utilidade dessa variável pode ser ilustrada pela reação de sorção de substâncias orgânicas apolares, R, descrita por:

$$R_{aq} \leftrightarrow R_s \quad (3.18)$$

onde $_{aq}$ representa a molécula em solução aquosa e $_s$ representa a molécula na fase sólida. O coeficiente de partição para a sorção, K_p , é definido por:

$$K_p = \frac{[R_s]}{[R_{aq}]} \quad (3.19)$$

onde os colchetes representam as unidades de concentração. A magnitude de K_p para a sorção em solos está relacionada com o K_{OW} . Além disso, o K_p está relacionado ao conteúdo de carbono orgânico de sorvente, f_{OC} . Esses sorventes representados incluem os solos, vários sedimentos, e até lodo de tratamento de esgotos. Esta dependência entre o K_p e o f_{OC} pode ser utilizada para todos

⁹ Segundo MC BRIDE, 1994, nesse contexto, apolar refere-se também à moléculas fracamente polares, uma vez que poucas moléculas orgânicas podem ser consideradas estritamente não polares, possuidoras de um momento dipolar igual a zero.

¹⁰ Um composto é considerado hidrófobo quando sua atração molecular pela água é muito menor do que a atração da água por ela mesma, MC BRIDE, 1994.

esses materiais, apesar de suas disparidades químicas, indicando que a adsorção física de moléculas apolares é insensível à natureza específica do sorvente, desde que este possua uma característica organofílica.

3.4. TROCA IÔNICA NO SOLO

3.4.1. Conceito e fontes de Capacidade de Troca Iônica no Solo

A importância das reações de troca iônica para a dinâmica de nutrientes no solo foi reconhecida, em meados do século dezenove. Na verdade, a capacidade de colóides do solo em adsorver reversivelmente cátions de soluções já havia sido entendida como troca iônica, muito antes das estruturas químicas de minerais argilosos e da matéria orgânica do solo estarem suficientemente conhecidas para sugerir a origem da carga negativa do solo. (SANTOS, 1992)

A capacidade de troca em minerais pode ser considerada de dois pontos de vista: a Capacidade de Troca Catiônica - CTC e a Capacidade de Troca Aniônica - CTA. Os Argilominerais podem adsorver cátions e ânions e retê-los numa forma intercambiável. Os íons intercambiáveis normalmente associados com minerais argilosos são: os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ e Al^{3+} e os ânions SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} e NO_3^- , e a Capacidade de Troca pode ser definida como a carga iônica total do complexo de adsorção ativo na adsorção de íons.

A Capacidade de Troca Catiônica - CTC, ou o CEC - (Cation Exchange Capacity), representa a quantidade de cátions que podem ser reversivelmente adsorvidos (expressa em moles de carga positiva) por unidade de peso do mineral. É normalmente medida em pH neutro ($\text{pH} = 7$) e expressa miliequivalentes por 100g (meq/100g). A unidade convencional para a CTC é de centimoles por quilograma (cmoles/Kg), apesar de milimoles por quilograma serem mais aceitáveis no Sistema de Unidade Internacional. (MC BRIDE, 1994 e BAIN, 1994)

SANTOS, 1992, em seu livro "Ciência e Tecnologia de Argilas", apresenta um esquema de classificação internacional para o conjunto dos Argilominerais cristalinos que, segundo o *Comité International pour L'étude des Argiles* (MACKENZIE, 1959 in SANTOS, 1992), recomenda uma subdivisão para os Argilominerais cristalinos em duas classes gerais; a) Silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar (também chamados de silicatos em folha ou "*sheet silicates*" ou ainda filossilicatos) e b) Silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos com estrutura lamelar, podem ainda ser subdivididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos e b) camadas 2:1 ou trifórmicos. Esta última subdivisão deve-se ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilo-mineral.

Existem ainda outras subdivisões, e para fins de processos de troca, que são igualmente importantes;

- a) a distância interplanar basal;
- b) o grau de substituição na camada octaédrica;
- c) a possibilidade de expansão das camadas basais por introdução de moléculas polares;
- d) os tipos de arranjo ao longo do eixo cristalográfico que define as espécies minerais dentro de um mesmo grupo.

Segundo BAIN, 1994, para a maior parte dos Argilominerais a medida do CTC independe do pH de saturação, e os dois métodos mais recentes para sua determinação consistem em: a) o da titulação com Li EDTA ou LiBaEDTA e b) a extração com AgTu (prata - tiourea). Para BAIN, 1994, o CTC expressa a soma de cátions intercambiáveis que um mineral pode adsorver num pH específico (por ex. a medida das cargas negativas presentes no mineral). A presença destas cargas negativas em Argilominerais pode ser devido a:

- substituição isomórfica dentro da estrutura;
- ligações partidas em vértices e na superfície externa;
- dissociação de grupos hidroxila.

As cargas estruturais negativas devido à substituição isomórfica dentro da estrutura mineral são denominadas “cargas permanentes”, e independem das condições de pH ou de atividade iônica, enquanto as demais cargas devido às duas outras causas, são denominadas cargas “variáveis” e “pH-dependentes”. (BAIN, 1994).

Os valores da carga estrutural negativa permanente de argilo-silicatos lamelares¹¹, mostrados na tabela 9 a seguir, variam de zero em minerais que possuem pouca capacidade de substituição isomorfa até valores de 150 cmoles/Kg, em vermiculitas.

Tabela 9- Composição Química e Características de Carga de Argilo - Silicatos Minerais Lamelares

Mineral	Formula química	Carga Por Meia célula		
		Tetraédrica	Octaédrica	carga estrutural cmol(-).kg-1
2:1 Dioctaédrica				
Pirofilita	Si ₄ Al ₂ O ₁₀ (OH) ₂	0	0	0
Montmorillonita	Ca _{0.165} Si ₄ (Al _{1.67} Mg _{0.33})O ₁₀ (OH) ₂	0	-0.33	92
Beidellita	Ca _{0.25} (Si _{3.5} Al _{0.5})Al ₂ O ₁₀ (OH) ₂	-0.5	0	135
Nontronita	Na _{0.50} (Si _{3.5} Al _{0.5})Fe ³⁺ ₂ O ₁₀ (OH) ₂	-0.5	0	117
Moscovita	K _{0.94} (Si _{3.11} Al _{0.89})(Al _{1.95} Mg _{0.05})O ₁₀ (OH) ₂	-0.89	-0.05	237
2:1 Trioctaédrica				
Talco	Si ₄ Mg ₃ O ₁₀ (OH) ₂	0	0	0
Hectorita	Na _{0.33} Si ₄ (Mg _{2.67} Li _{0.33})O ₁₀ (OH) ₂	0	-0.33	89
Saponita	Na _{0.33} (Si _{3.67} Al _{0.33})Mg ₃ O ₁₀ (OH) ₂	-0.33	0	87
Vermiculita	Mg _{0.31} (Si _{3.15} Al _{0.85})(Mg _{2.69} Fe ³⁺ _{0.23} Fe ²⁺ _{0.08})O ₁₀ (OH) ₂	-0.85	+0.23	157
Phlogopita	K(Si ₃ Al)Mg ₃ O ₁₀ (OH) ₂	-1.0	0	240
1:1 Dioctaédrica				
Caulinita	Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄	0	0	0a
1:1 Trioctaédrica				
Serpentita	Si ₂ Mg ₃ O ₅ (OH) ₄	0	0	0

^a existe evidencia que a substituição isomórfica em caulinitas gera = 1.0 cmol (-) kg⁻¹ de carga permanente.
fonte: M.B. McBride. 1994. e SANTOS, 1992.

Entretanto, a densidade de carga superficial é muito menos variada porque a área superficial específica (área por unidade de peso do silicato) tende a crescer proporcionalmente à carga estrutural ou o CTC, como mostra a tabela 9. Uma óbvia exceção pode ser vista no grupo das micas cuja carga estrutural é bastante alta mas a área superficial e o CTC são baixos. Neste caso em particular, os íons K⁺ fixados na região interlamelar previnem a superfície interna do mineral de ficar acessível à solução e ao processo de troca catiônica. É necessário concluir que a carga estrutural e o CTC nem sempre são iguais em magnitude, porque uma parte desta carga pode estar inacessível.

As propriedades de troca catiônica dos minerais argilo-silicatos, com altas densidades de cargas permanentes, como em esmectitas e vermiculitas, são largamente determinadas pela característica das ligações estabelecidas por cátions nos sítios de carga permanente das camadas octaédricas e tetraédricas, descritas na tabela 10. Nesses minerais enquanto os sítios de ligação nas “arestas” das partículas de silicato podem gerar uma carga dependente do pH, a magnitude dessa carga é baixa e de pouca importância para a troca catiônica.

¹¹ Estrutura em camadas.

Tabela 10 - Área superficial e valores do CTC em alguns Argilominerais

	Área superficial específica(m ² /g)	CTC (cmoles/kg)
Caulinita ^a	5-20	1-15
Illita	80-150	10-40
Vermiculita	300-500	100-150
Esmectita	700-800	70-120

^aHá evidências que os altos valores do CTC e da área superficial são devidos às impurezas minerais em Caulinitas.

Fonte: Modificado de L.D. Baver, 1948. *Soil Physics*. New York: Wiley in MC BRIDE, 1994.

Por outro lado, os argilo-silicatos que possuem pouca ou nenhuma carga, como a caulinita ou os óxidos e minerais alófanos, possuem um CTC muito baixo. Para esses minerais, os sítios encontrados nas “arestas”, descritos na Tabela 11, assumem uma importância bem maior.

Tabela 11 - Classificação de Sítios de Adsorção de Superfícies Minerais (M³⁺ = Al, Fe; M²⁺ = Mg, Fe)

Estrutura	Tipo	Afinidade por H ⁺	Ligação metálica	Exemplos
Tetraédrica, permanente	Baixa	Média, eletrostática, não específica	Algumas esmectitas, todas as vermiculitas
Octaédrica, permanente	Baixa	Longa faixa, eletrostática, não específica	Algumas Esmectitas
“arestas” pH-dependente, (terminal OH)	Alta	Parcialmente covalente, bastante específica	óxidos de Fe, óxidos de Al, “arestas” de silicatos lamelares
“arestas” pH-dependente, (terminal O)	Moderada	Altamente electrostática, específica	Sílica, “arestas” de silicatos lamelares alófanos

Fonte: MC BRIDE, 1994

O grupo “silanol” parece ser o grupo de vértice mais indicado para adsorver cátions em valores de pH típicos (< 7), devido à dissociação desse grupo em :

Acredita-se que essa dissociação ocorre em alguma extensão mesmo em pH baixo. Este grupo atrai íons metálicos eletrostaticamente, formando ligação de acordo com a reação:

Os íons metálicos nesses compostos são intercambiáveis. Outros locais de “arestas” comuns estão associados com ligações Fe - OH₂ e - Al - OH₂ que são fracamente ácidos. Nesses casos, a dissociação para a formação de sítios de troca ocorre apenas em pH alto:

Esses sítios parecem não contribuir significativamente para a troca catiônica na maioria dos solos; entretanto, eles estão aptos a formar complexos com metais através de ligações covalentes:

A reação acima é denominada “*inner-sphere*” ou esfera interna, descrevendo uma ligação de coordenação porque o íon metálico é ligado diretamente à superfície sem a intervenção das moléculas de água. As ligações dessa natureza possuem características bem diferentes em sítios de carga permanente; elas são mais específicas, dependentes da identidade do íon metálico e do grupo de superfície, são direcionais, e menos reversíveis. Em resumo, elas possuem características de ligações covalentes. Este tipo de ligação não representa processo de troca catiônica, mas recai na categoria mais ampla de adsorção forte (ou quimio adsorção).

3.4.2. Troca catiônica em silicatos com carga permanente

a) Equações da Teoria de Troca e Seletividade Iônica

Apesar da troca iônica não ser considerada como reação química, no sentido usual do termo, as ligações partidas e formadas são ligações de longa faixa eletrostática e de baixa energia. O processo de troca é geralmente escrito com o formalismo de uma reação química. De acordo com MC BRIDE, 1994 e SPARKS, 1995, a troca de íons Mg^{2+} de uma superfície lamelar de silicato pelo CaCl_2 é expressa como:

onde o (aq) e o (s) referem-se as fases aquosa e sólida do trocador, respectivamente, e Cl^- e X^- referem-se ao ânion aquoso cloro e ao sítio de troca negativamente carregado. A constante de equilíbrio de troca iônica, K_{eq} pode ser expressa como:

$$K_{\text{eq}} = \frac{(\text{Mg Cl}_2) \cdot (\text{Ca X}_2)}{(\text{Ca Cl}_2) \cdot (\text{Mg X}_2)} \quad (3.25)$$

onde os parêntesis denotam a atividade química. Se as fases sólidas MgX_2 e CaX_2 forem tratadas como puramente sólidos, suas atividades químicas podem assumir valores unitários, por convenção; Isto simplifica a expressão de equilíbrio para:

$$K_{\text{eq}} = \frac{(\text{Mg Cl}_2)}{(\text{Ca Cl}_2)} \quad (3.26)$$

Esse resultado significa que, enquanto houver íons Mg^{2+} ou Ca^{2+} presentes em sítios de troca, a razão entre a atividade do MgCl_2 e do CaCl_2 permanece constante na solução. Experimentos anteriores com silicatos revelaram que este não era o caso, mas que a atividade, ou a “massa ativa” de MgX_2 e CaX_2 dependia da quantidade de Mg^{2+} e Ca^{2+} adsorvida no silicato. Assim, a equação 3.25. foi vista como a forma apropriada para a equação de troca, mas a questão surgida imediatamente após, era como descrever matematicamente e medir as “massas ativas” dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} associados com o trocador, ou seja, uma maneira de medir ou de quantificar o (MgX_2 e o (CaX_2) na equação 3.25.

Uma solução possível abordada por MC BRIDE, 1994, seria considerar a mistura de dois íons, Ca^{2+} e Mg^{2+} , adsorvida no silicato como uma mistura bi-dimensional equivalente à mistura homogênea de dois gases, A e B. Para os gases, a atividade é expressa pela pressão de vapor, P; se a mistura for

“ideal”¹² então a pressão parcial, P_A e P_B dos dois componentes gasosos podem ser consideradas proporcionais às frações molares, X_A e X_B dos componentes na mistura:

$$P_A = X_A P_A^0 \quad P_B = X_B P_B^0 \quad (3.27)$$

Esta é a expressão da Lei de Raoult para mistura ideal de gases perfeitos, onde P_A^0 e P_B^0 são as pressões de vapor dos gases puros (antes da mistura).

Um tipo análogo de expressão das atividades de íons para uma mistura de “sólidos em solução ideal” pode ser adotada. As atividades, a_A dos cátions A e a_B de B no sólido de composição $A_{1-x}B_xY$ (onde Y representa um ânion e $x \leq 1$) podem ser dadas por suas frações molares no sólido¹³:

$$a_A = 1 - x \quad a_B = x \quad (3.28)$$

A relação entre a atividade iônica numa solução de sólidos e a fração molar é mostrada na figura 6 abaixo, onde as linhas sólidas representam o caso ideal e as linhas quebradas representam o comportamento não ideal.

Figura 6 - Relação entre a Atividade Iônica e a Fração Molar

Fonte: MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989

Em resumo, o modelo de gases ou sólidos em solução ideal, aplicados a uma mistura de troca catiônica convertem a equação 3.25 em equação de troca iônica com a forma:

$$K_s = \frac{(MgCl_2) \cdot M_{Ca}}{(CaCl_2) \cdot M_{Mg}} \quad (3.29)$$

onde M_{Ca} simboliza a fração molar dos cátions intercambiáveis, definida em termos de quantidades molares de íons adsorvidos, $[CaX_2]$ e $[MgX_2]$:

¹² A mistura ideal de gases é aquela na qual as moléculas não interagem suficientemente de modo a produzir um desvio significativo na Lei dos Gases Perfeitos ($PV = nRT$). As soluções aquosas ideais são aquelas onde os íons dissolvidos interagem tão fracamente que as concentrações iônicas podem ser igualadas à atividade iônica.

¹³ Em misturas sólidas ideais, a proporcionalidade linear da atividade em relação fração molar é consequência direta do fato de que a entropia da mistura, S_M , é dada por uma expressão cuja forma, $S_M = x \ln x + (1-x) \ln (1-x)$, que reflete o número de maneiras de incorporar x moles do íon B e $(1-x)$ moles do íon A na matriz sólida, ou seja, o grau de desordem dos componentes iônicos no sólido. MC BRIDE, 1994.

$$M_{Ca} = \frac{[CaX_2]}{[MgX_2] + [CaX_2]} \quad (3.30)$$

$$M_{Mg} = \frac{[MgX_2]}{[MgX_2] + [CaX_2]} \quad (3.31)$$

Esta forma de equação de troca, que relaciona a "massa ativa" de cátions adsorvidos à fração molar desses cátions nos sítios de troca, é referenciada na literatura de química do solo como a Equação de Vanselow. As equações de troca iônica, dessa forma, representam a expressão matemática de uma hipótese importante para a troca iônica, que segundo MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, e FAUST, 1987, significa:

*A massa ativa, ou a atividade intercambiável de íons é medida, não pela quantidade desses íons no estado adsorvido, mas sim pela fração dos sítios de troca que ocupam*¹⁴

O ânion solúvel não é considerado geralmente nas equações de troca catiônica, porque a atividade dos eletrólitos pode ser expressa em termos das atividades de seus íons constituintes, ou seja:

$$(MgCl_2) = (Mg^{2+}) (Cl^-)^2 \quad (3.32)$$

$$(CaCl_2) = (Ca^{2+}) (Cl^-)^2 \quad (3.33)$$

Quando estas expressões são substituídas na equação 3.29, a atividade do Cl^- na solução é cancelada.

Este modelo simples de equilíbrio de troca descrito pela equação 3.29 provê uma descrição razoavelmente apurada da troca entre íons de carga igual (ex. troca entre $A^{n+} - B^{n+}$ onde $n = 1, 2$ ou 3). Mesmo nesses casos, pode ser observado um comportamento não ideal devido a inconstância do valor do K_s na equação 3.29. O valor do K_s tende a variar como função da fração dos sítios de troca ocupados pelo íon A ou B, comportamento equivalente na solução de sólidos, por analogia, ao aparecimento de uma entropia adicional ou termos de energia que surgem devido a inabilidade dos íons A e B de se substituírem completamente no sólido sem a introdução de alguma tensão estrutural ou seletividade pelo sítio. Apenas em íons com carga e raio iônico bastante semelhantes este comportamento ideal poderia ser esperado. Consequentemente, as soluções de sólidos reais possuem funções de atividade iônica mais parecidas com as linhas quebradas(- - - -) mostradas na figura 6. De maneira similar, poucos sistemas de troca catiônica são verdadeiramente ideais se a adesão à equação 3.29 for utilizada como critério de idealidade. O comportamento não ideal é então adicionado para definir as atividades de cátions adsorvidos em termos de frações molares corrigidas:

$$(CaX_2) = f_{Ca} M_{Ca} \quad (MgX_2) = f_{Mg} M_{Mg} \quad (3.34)$$

onde os fatores de correção, f_i , podem ser considerados como análogos ao coeficiente de atividade utilizado para corrigir as concentrações iônicas para atividades em soluções de sólidos não ideais. O valor do K_s na equação 3.29 é então conhecido como *coeficiente de seletividade*, que não é constante para diferentes valores do M_{Ca} . A introdução de fatores de correção produz a expressão:

$$K_E = \frac{(MgCl_2) \cdot f_{Ca} M_{Ca}}{(CaCl_2) \cdot f_{Mg} M_{Mg}} = K_s \cdot \frac{f_{Ca}}{f_{Mg}} \quad (3.35)$$

¹⁴ Uma consequência dessa hipótese é que o equilíbrio de troca iônica deveria permanecer insensível à concentração do trocador (silicato) na suspensão. Isto ainda não foi claramente estabelecido pela experimentação mas é amplamente aceito. MC BRIDE, 1994.

Assim, por definição, K_E é uma constante equivalente ao K_{eq}^{15} na equação 3.25. A não idealidade é expressa através da razão entre os fatores de correção f_{Ca}/f_{Mg} .

Geralmente os valores de f_i são expressos em função da composição catiônica do trocador. Do ponto de vista do modelo de sólido em solução ideal, a variação de f_i quantifica os fatores que contribuem para o comportamento não ideal. Estas podem ser formadas pela repulsão cátion-cátion, segregação de cátions ou qualquer outra contribuição de energia ou entropia não considerada na descrição das soluções ideais. Intuitivamente, poderia ser esperado que a troca entre cátions com propriedades similares iria mostrar um comportamento de troca próximo ao ideal, enquanto aqueles com diferentes propriedades deveriam distanciar-se dessa idealidade. Essa expectativa é confirmada pelo valor de f_i e do coeficiente de seletividade K_S serem quase constantes e próximos a unidade na troca iônica entre $Li^+ - Na^+$, cátions que apresentam estas similaridades, em esmectita numa faixa de composição de cátions intercambiáveis. Para maiores detalhes ver em MC BRIDE, 1994.

De maneira análoga, quando analisamos a troca entre dois cátions com propriedades diferentes, o Na^+ e o Rb^+ no mesmo silicato, verifica-se um valor de K_S maior indicando uma preferência mais forte para o Rb^+ sobre o Na^+ e uma clara tendência na diminuição dessa preferência em níveis mais altos de Rb^+ nos sítios de troca. Os valores de f plotados em função da composição dos íons de troca mostram que o valor de f de Rb^+ adsorvido nos sítios de troca do silicato em pequenas concentrações ($M_{Rb} < 0,1$) é bem menor que 1,0, aumentando em direção ao 1,0 em concentrações mais altas. Um padrão similar é visto para o valor de f para o Na^+ adsorvido. O fato de tanto o f_{Rb} e o f_{Na} estarem próximos de 1,0 em silicatos saturados com Rb^+ e Na^+ não é mera coincidência; ele deriva da escolha arbitrária dessas configurações terminais como estados referenciais, com a adoção do valor de f igual a 1,0. Sem esta convenção o coeficiente de seletividade não poderia ser interpretado em termos de variabilidade em f_{Rb} e f_{Na} independentemente, mas apenas em termos da atividade da razão entre f_{Rb}/f_{Na} . Assim, os valores absolutos de f quando plotados, são arbitrários. Não obstante, a variação relativa e a assimetria dessas funções do valor de f proporcionam uma interpretação instrutiva da variação no K_S . A maior seletividade em níveis mais baixos de Rb^+ nos sítios de troca favorece a adsorção de Rb^+ , e isto é interpretado como um "coeficiente de atividade" diminuída dos íons de Rb^+ adsorvidos quando esses íons ocupam uma pequena fração dos sítios de troca. O verdadeiro mecanismo que produz esse comportamento não ideal não é conhecido, mas pode envolver uma entropia da mistura não ideal dos íons de Rb^+ e Na^+ , dois íons com diferenças acentuadas em termos de raio iônico e energia de hidratação.

A troca de Na^+ por Li^+ , por outro lado revela um comportamento mais próximo do ideal, com um K_S perto da unidade que varia relativamente pouco com a mudança na quantidade de íons. Como resultado, os valores de f_{Na} e de f_{Li} , calculados a partir da equação 3.35 estão próximos da unidade e bastante indiferentes às mudanças na composição do trocador (superfície argilosa). Na^+ e Li^+ são íons pequenos com energias de hidratação bem altas e por isso seu comportamento de troca próximo ao ideal pode ser o reflexo das suas similaridades assim como a tendência que apresentam de formar ligações eletrostáticas fracas (outer-sphere) com a superfície do silicato.

Essa discussão, segundo MC BRIDE, 1994 e SPARKS, 1995, aponta para uma segunda hipótese sobre a troca iônica que qualifica a primeira:

"A massa ativa de cátions intercambiáveis fortemente adsorvidos em silicatos com cargas permanentes é menor do que aquela estimada sobre a fração molar desses cátions nos sítios de troca quando se admite um comportamento ideal".

Este princípio torna-se importante quando se reflete sobre quais os fatores que podem limitar a absorção de íons metálicos pelas raízes das plantas ou a lixiviação desses íons através dos solos.

Geralmente são os cátions com raio iônico maiores e energias menores de hidratação que são adsorvidos mais fortemente em sítios de carga permanente em minerais argilosos. Este princípio pode ser claramente verificado pelos resultados da troca na tabela 12. A preferência pelos cátions

¹⁵ Experimentalmente, f_{Ca} e f_{Mg} não podem ser quantificados separadamente sem a adoção de valores arbitrários sobre as atividades dos estados de referência dos cátions adsorvidos.

adsorventes torna-se particularmente forte quando a diferença entre a energia de hidratação de dois cátions intercambiáveis é maior que 20 kcal/mol.

Tabela 12 - Resultados da Troca Iônica com substituição de Na^+ por outros metais alcalinos em esmectitas

Ion de substituição (M^+)	Raio iônico (Å)	Energia de hidratação (kcal/mol)	K_s^a	calor de reação (ΔH) (kcal/mol)
Li^+	0,60	1224	0,71	+0,019
K^+	1,33	77	2,9	-1,16
Rb^+	1,48	72	7,1	-1,92
Cs^+	1,69	66	29	-2,65

^a $K_s = [(Na^+) \cdot M_{Na+}] / [(M^+) \cdot M_{Na+}]$ e o valor de K refere-se à uma concentração fixa do trocador de $M_{Na+} = 0,5$.

Fonte: GAST, R.G. "Standard free energies of exchange for alkali metal cations on Wyoming bentonite". Soil sci. Soc. Am. Proc. 33:37-41, 1969. e GAST, R.G. "Alkali metal exchange on Chambers montmorillonite" Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36:14-19, 1972 in MC BRIDE, 1994.

b) Limitações quanto à generalização da Equação de Troca Ideal

Enquanto os íons envolvidos na troca possuírem a mesma carga pode-se esperar adequadamente uma equação de troca similar à equação 3.29, que descreve o comportamento ideal da ação de massas. Por exemplo, o comportamento aproximadamente ideal pode ser observado na troca iônica entre Ca^{2+} e Mg^{2+} em esmectitas, como é esperado pelas similaridades entre as propriedades químicas desses dois íons. Em outras palavras, a equação 3.29 possui um valor quase constante do K_s próximo da unidade, não importando a fração de sítios ocupados por Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Este comportamento é esperado nos casos de troca entre íons de carga igual se estes tiverem seus raios iônicos também semelhantes (ou próximos). Entretanto, deve-se tomar o cuidado no estender esta equação simples para descrever o comportamento de silicatos com expansibilidade limitada, porque em silicatos como illitas e vermiculitas, cátions como o K^+ , Cs^+ ou NH_4^+ podem ser capturados, mas o valor aparente de K_s encontra-se afastado da unidade. O colapso das regiões intermediárias desses íons fracamente hidratáveis pode produzir uma alta seletividade favorecendo sua adsorção¹⁶. O íon K^+ ajusta-se apertadamente na cavidade hexagonal formada na superfície de silicatos lamelares e torna-se "presa" numa forma não intercambiável. As equações de troca iônica não podem quantificar adequadamente este tipo de comportamento.

Até a troca entre Mg^{2+} e Ca^{2+} em vermiculitas pode ser considerada anômala em relação à troca iônica "normal". O valor do K_s próximo à unidade em pequenas concentrações de Mg^{2+} em Ca^{2+} -vermiculitas aumenta acentuadamente em níveis maiores da adsorção de Mg^{2+} ($M_{mg} > 0,5$). A forte preferência pelo Mg^{2+} pode estar relacionada com os diferentes eixos de espaçamento para vermiculitas úmidas saturadas com Ca^{2+} e Mg^{2+} , que são de 15,4 e 14,6 Å, respectivamente. Quando os sítios de troca iônica possuem dimensões aproximadamente folgadas em relação ao tamanho dos íons de troca hidratados, os íons podem ser excluídos com base em seus tamanhos após a hidratação, e poderão ser obtidos valores extremos do coeficiente de seletividade.

c) Interpretação da Troca Catiônica segundo a Mecânica Estatística

O grau de sucesso do modelo de troca da "mistura iônica ideal", que permite interpretar o comportamento não ideal pela introdução dos coeficientes de atividade para íons individuais, da maneira como as atividades dos íons numa solução aquosa podem ser ajustadas para a não idealidade, depende da extensão em que os íons adsorvidos podem ser ligados em soluções homogêneas ou em uma matriz sólida. Cátions adsorvidos muito próximos à superfície da argila

¹⁶ Entretanto, se a concentração de K^+ estiver presente na solução para ocupar uma fração significativa de sítios de troca e iniciar este colapso, pode-se então observar uma baixa afinidade de K^+ para a vermiculita expandida.

estão sujeitos à uma força eletrostática anisotrópica. O modelo de “mistura ideal” fornece por um lado o formalismo para expressar os dados da troca catiônica em termos de “coeficientes de atividades” (valores do f), mas por outro lado não fornece elementos para explicar as causas físicas desse desvio perceptível da não idealidade.

Outra explicação para a troca iônica, segundo MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 E SPOSITO, 1989, usando os princípios da termodinâmica estatística, permite uma análise do comportamento de troca “ideal”. Assim como os íons intercambiáveis estão direcionados para as proximidades da superfície, a entropia diminui de acordo com essa localização, e a numeração dos cátions pode ser fatorizada dentro do modelo de troca. Esse termo da entropia, denominado *entropia configuracional*, pode ser calculado para casos extremos de moléculas confinadas em sítios discretos ou possuindo uma mobilidade lateral livre ao longo da superfície. A equação de Adamson, que descreve as diferenças de entropia com base na configuração molar, pode ser igualmente utilizada para estes dois casos:

$$S_l = -R \ln \left(\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \right) \quad (3.36)$$

$$S_m = -R \ln \theta_i \quad (3.37)$$

Onde l e m simbolizam íons “móveis” e “localizados”, R é a constante do gás e θ é a fração dos sítios de troca ocupada pelos íons i . Estas equações se aplicam apenas para a troca entre íons monovalentes, porque os íons multivalentes possuem capacidade de ocupar sítios de troca de mais uma maneira.

A dedução da equação 3.36 para a entropia diferencial é a seguinte: Considera-se os sítios de troca S nos quais estão localizados N_A íons de A^+ e N_B íons de B^+ . Num sistema de troca de dois íons, é necessário que $N_A + N_B = S$, supondo que todos os sítios disponíveis estejam ocupados. O número total das diferentes maneiras que S íons podem ser arranjados nos sítios é igual a $S!$. Entretanto, desses arranjos, muitos correspondem a intercâmbios de íons A^+ com A^+ e de íons B^+ com B^+ . Esses arranjos porém, não são distinguíveis e portanto não devem ser contados, e uma vez que existem $N_A!$ possibilidades de arranjos de A^+ e $N_B!$ arranjos de B^+ , o número P de possibilidades distintas, de arranjo de todos os íons nos sítios de troca é igual a:

$$P = \frac{S!}{N_A! N_B!} \quad (3.37)$$

A entropia da mistura (entropia configuracional) é função do P :

$$\Delta S_{mix} = k \ln P \quad (3.38)$$

onde K é a constante de Boltzmann. Tem-se:

$$\Delta S_{mix} = k \ln \left\{ \frac{S!}{N_A! N_B!} \right\} = k \ln S! - k \ln N_A! - k \ln N_B! \quad (3.39)$$

Para números grandes pode-se usar a aproximação de Stirling ($\ln x! = x \ln x - x$) para a eliminação dos fatoriais:

$$\Delta S_{mix} = kS \ln S - kS - (kN_A \ln N_A - kN_A) - (kN_B \ln N_B - kN_B) \quad (3.40)$$

Como $S = N_A + N_B$, esta expressão pode ser simplificada como:

$$\Delta S_{mix} = kS \ln S - kN_A \ln N_A - kN_B \ln N_B \quad (3.41)$$

ou por:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{mix}} &= k(N_A + N_B) \ln S - kN_A - kN_B \\
 &= -k N_A \ln \frac{N_A}{S} - kN_B \ln \frac{N_B}{S} \\
 &= -\frac{(kS)N_A}{S} \ln \frac{N_A}{S} - \frac{(kS) N_B}{S} \ln \frac{N_B}{S}
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

Se for considerado 1 mol de sítios de troca, então S é igual ao número de Avogrado, e a constante de gás R pode substituir o kS para fornecer a entropia molar da mistura.

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R\theta_A \ln \theta_A - R\theta_B \ln \theta_B \tag{3.43}$$

Onde θ_i simboliza a fração molar dos íons A^+ e B^+ (ex. $\theta_A = N_A/S$, $\theta_B = N_B/S$). A variação da entropia da mistura relativamente à variação de sítios ocupados θ_A (o analogamente a θ_B) é obtida diferenciando-se a 3.43.

$$\frac{\partial(\Delta S_{\text{mix}})}{\partial \theta_A} = R \ln \left\{ \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} \right\} \tag{3.44}$$

Esta é a origem da derivada apresentada na equação 3.44 mostrando como se comporta a entropia configuracional à medida em que muda a composição iônica na superfície.

Se os íons de troca não estão localizados na superfície, a dedução da entropia configuracional é um pouco diferente. Neste caso, o posicionamento de um íon em um sítio de troca não reduz os sítios disponíveis aos íons subsequentes, e cada um dos íons de N_A e N_B pode ser posicionado de S maneiras. Consequentemente:

$$P = \frac{S^{N_A} S^{N_B}}{N_A! N_B!} \tag{3.45}$$

$$P = \frac{S^S}{N_A! N_B!} \tag{3.46}$$

Utilizando-se procedimento análogo ao anterior, a entropia da mistura será:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R - R\theta_A \ln \theta_A - R\theta_B \ln \theta_B \tag{3.47}$$

A 3.47, que é equivalente à equação 3.43 para íons localizados exceto pela entropia adicional R , uma medida do maior grau de liberdade de movimento para íons não localizados (delocalized). Entretanto, a derivada da entropia para íons deslocalizados, $\partial(\Delta S_{\text{mix}})/\partial \theta_A$, é idêntica àquela dada pela equação 3.44 para íons localizados já que R é uma constante. Esta equação difere de uma equação mais geral, aplicável à adsorção molecular, porque a troca iônica é um caso especial de adsorção, exigindo que todos os sítios de adsorção sejam ocupados. Parece então, que o deslocamento de cátions na superfície não influencia o equilíbrio de troca iônica, se *ambos compostos iônicos tiverem o mesmo grau de mobilidade superficial*.

d) Modelo Geral da Troca Catiônica com base na Mecânica Estatística

Para se analisar como a energia e a entropia influenciam o processo de troca e a seletividade de cátions com base no modelo de mistura ideal, quando se considera o caso da troca simples entre Na^+ e K^+ numa argila com carga permanente, a expressão para o equilíbrio de troca é:

$$K_E = \frac{M_{K^+} \cdot (\text{Na}^+)}{M_{\text{Na}^+} \cdot (\text{K}^+)} \quad (3.48)$$

onde M_i simboliza a quantidade de moles de íons adsorvidos. A forma dessa equação pode ser confirmada conforme a dedução subsequente. O termo para a variação da entropia para os íons K^+ localizados nos sítios de troca é dado por:

$$S_{K^+} = -R \ln \left\{ \frac{M_{K^+}}{1 - M_{K^+}} \right\} \quad (3.49)$$

Se a mudança na energia de ligação por mol de K^+ adsorvido (energia molar diferencial) é dada pelo símbolo E_{K^+} , então a mudança em energia livre da argila por mol de K^+ adsorvido, G_c é:

$$G_c = E_{K^+} - TS_{K^+} = E_{K^+} + RT \ln \left\{ \frac{M_{K^+}}{1 - M_{K^+}} \right\} \quad (3.50)$$

Uma expressão para a mudança na energia livre na solução, G_s , como resultado da adsorção de K^+ pode ser obtida pelo reconhecimento de que a mudança na energia livre por mol de eletrólito dissolvido é, por definição, o potencial químico, μ , do eletrólito. Por exemplo, para o KCl tem-se:

$$G_{KCl} = \mu_{KCl} = \mu_{KCl}^0 + RT \ln (KCl) \quad (3.51)$$

Nessa equação, o μ_{KCl}^0 é o potencial químico do KCl dissolvido no estado normal. As atividades dos dois eletrólitos na solução (NaCl e KCl) mudam à medida em que o K^+ é trocado pelo Na^+ , e a atividade do NaCl aumenta enquanto diminui a atividade do KCl na solução. A mudança geral na energia livre na solução por mol de K^+ adsorvido é:

$$G_s = \mu_{NaCl} - \mu_{KCl} \quad (3.52)$$

Pela aplicação da equação 3.51 e pelo princípio de que as atividades dos eletrólitos pode ser expressa como o produto das atividades de seus íons componentes, a equação 3.52 pode ser re-expressa numa forma independente do ânion Cl^- não adsorvível:

$$G_s = \mu_{Na^+} - \mu_{K^+} \quad (3.53)$$

No equilíbrio, a mudança na energia livre da solução deve ser balanceada pela mudança na energia livre da argila, ou seja, a variação na energia livre do sistema deverá ser nula:

$$G_c + G_s = 0 \quad (3.54)$$

Substituindo-se as expressões para o G_c e para o G_s a condição para o equilíbrio de troca resulta:

$$\mu_{K^+} - \mu_{Na^+} = E_{K^+} + RT \ln \left\{ \frac{M_{K^+}}{1 - M_{K^+}} \right\} \quad (3.55)$$

Estendendo-se as definições de “potencial químico” (equação 3.51) para os cátions $(\mu_{A^+} = \mu_{A^+}^0 + RT \ln(A^+))$ e escrevendo a equação 3.55 na forma exponencial, resulta para o equilíbrio:

$$e^{\Delta\mu^0/RT} e^{-E_K/RT} = \frac{M_K \cdot (Na^+)}{(1 - M_K) \cdot (K^+)} \quad (3.56)$$

Onde $\Delta\mu^0$ é igual a $\mu_{K^+}^0 - \mu_{Na^+}^0$, e o lado esquerdo da equação 3.56 é uma constante para qualquer sistema de troca a determinada temperatura. Isto equivale exatamente à equação de troca 3.48, que é deduzida do modelo de “mistura ideal”. Agora, entretanto, a natureza da constante de equilíbrio K_E é revelada em termos do potencial químico no estado normal dos cátions em solução ($\mu_{K^+}^0 - \mu_{Na^+}^0$) e da diferença na energia de ligação superficial, E_{K^+} , entre K^+ e Na^+ . Este termo da energia é negativo quando o K^+ substitui o Na^+ nos sítios de troca.

Fica claro que a equação 3.56 é a forma mais conhecida da equação de troca iônica; ela ocorre apenas para uma mistura ideal de íons na superfície, com a entropia ideal de mistura como consequência dos dois cátions de troca, podendo ser igualmente localizados nos sítios. Em tal processo simétrico e incomum de troca, a entropia molar e a energia são funções simétricas de M_{A^+} onde o A^+ é o cátion preferencial, conforme ilustrado pela Figura 7 a seguir. Enquanto a energia ganha pela troca tende a direcionar a reação para a saturação dos sítios de troca com o K^+ ($M_{K^+} = 1$) a entropia da mistura é decrescente (a variação da entropia é negativa) uma vez que o M_{K^+} excede 0,5. O resultado líquido destes dois fatores opostos é que a saturação completa dos sítios de troca por um determinado cátion, mesmo por um cátion com acentuada preferência, como o K^+ , não pode ser facilmente alcançada.

Figura 7 - Mudanças na Entropia (TS) e na Energia (E_{K^+}) da fase sólida (argila) por mol de K^+ adsorvido, em função da fração de moles de K^+ em sítios de troca, M_{K^+} .

RT= Um RT(Room Temperature) equivale a 2,5 Kjoules de energia livre

e) Realidade do Comportamento de Troca Não Ideal

É prática comum em experimentos com troca iônica, manter-se a concentração de um dos cátions intercambiáveis em um nível suficientemente alto, para que sua atividade na solução não varie significativamente durante a reação de troca. Considerando-se novamente o sistema de troca $K^+ - Na^+$, se a atividade de um desses cátions na solução, por exemplo, do Na^+ é mantida quase constante por uma concentração alta de suporte do eletrólito (ex. NaCl), então a equação 3.48 pode ser simplificada para;

$$(K^+) = A \cdot \left(\frac{M_{K^+}}{M_{Na^+}} \right) \quad (3.57)$$

onde A é uma constante para qualquer concentração dada do eletrólito. Mas $M_{Na^+} = 1 - M_{K^+}$ neste sistema de dois cátions, admitindo-se uma quantidade fixa de sítios de troca. A equação 3.57 é então equivalente à;

$$(K^+) = A \cdot \frac{M_{K^+}}{1 - M_{K^+}} \quad (3.58)$$

Quando um dos cátions de troca estiver sendo mantido constante através de um “banho” de eletrólito, a equação 3.58 é tão válida quanto a equação 3.48 na previsão do estado de equilíbrio. Esta equação possui a mesma forma da Equação de Langmuir para a adsorção, largamente utilizada para descrever processos de adsorção química. Entretanto, a obediência ao comportamento de troca na equação 3.58 não é prova de que o modelo de “mistura ideal” de íons adsorvidos é adequado. Um teste para a equação 3.48 e a constância do coeficiente de troca (K_E) requer que a atividade de ambos o Na^+ e o K^+ na solução sejam amplamente variadas.

Tais testes tem mostrado que a troca entre íons de mesma carga e raio iônico próximo conforma-se da maneira descrita pela equação 3.48.

Certos padrões de comportamento Não Ideal tornam-se aparentes quando cátions cujas propriedades não são similares estão envolvidos na troca iônica. Uma dessas regras ou padrões diz que:

“O valor do K_s que define o grau de seletividade para um cátion monovalente sobre outro tende a decrescer conforme aumenta a adsorção do íon preferencial. Este decréscimo é mais notável quando os dois cátions possuem raios iônicos bem diferentes” MC BRIDE, 1994; SPARKS, 1995 e SPOSITO, 1989

Parece que este “desvio” de comportamento está ligado à redução da liberdade de movimento (baixa entropia) de cátions fracamente hidratáveis na superfície do trocador. Apesar desse modelo ser amplamente utilizado em química de solo, sua falha na previsão do comportamento de troca entre Cd^{2+} e Na^+ em esmectitas, levou a adoção de um coeficiente de seletividade definido para cada concentração específica. Entretanto, uma padronização geral desse comportamento foi sumarizada por MC BRIDE, 1994, como se segue;

“A troca entre cátions com alta carga de Argilo silicatos com carga permanente pelo aumento da concentração de cátions com baixas cargas é superestimada pela equação da mistura ideal”

De maneira similar se for utilizada a medida do K_s na troca em baixas concentrações do eletrólito para prever o comportamento quando a concentração for alta, a equação de troca irá superestimar a capacidade de cátions como o Na^+ e o K^+ de substituir metais com carga alta (ex. Ni^{2+} e Al^{3+}) da argila. Uma questão particularmente problemática tem sido a superestimativa da troca pelo Al^{3+} de argilas pela adição de Ca^{2+} .

A causa do comportamento não ideal de cátions possuindo cargas diferentes poderia ser devido as funções de entropia da mistura (cátions multivalentes podem ocupar sítios de troca de maneiras diferentes), a energia de repulsão cátion-cátion, ou mesmo mudanças na configuração geométrica dos sítios na argila. Esse último fator parece ser a fonte desse comportamento não ideal em esmectitas, à medida em que concentrações mais altas de eletrólitos, condição que favorece a adsorção de cátions multivalentes em relação a cátions monovalentes, devido ao colapso do espaçamento entre as lamelas da argila e pela formação dos “quasi cristais”.

f) Taxas de Reação de Troca

As reações de troca iônica em sítios superficiais expostos à uma solução são extremamente rápidas. De fato, a medida da cinética da troca iônica não está acessível pelos métodos convencionais. A troca iônica em argilas sem um espaçamento estreito (ex. caulinitas, ou esmectitas com dispersão total) parece ser imediata. Por outro lado, a troca em argilas tais como a Vermiculita e esmectita parcialmente dispersa parece ser bastante lenta, limitada pela difusão catiônica através do estreito espaçamento interlamelar. Em princípio, a agitação vigorosa do sistema argilo-solução deveria eliminar a difusão por esta película como fator limitante, deixando a difusão de partículas como processo de controle. A difusão de partículas torna-se o fator predominante em argilas com partículas maiores, porque a rota de difusão até o sítio de troca é maior. À medida em que a temperatura aumenta, a troca limitada pela difusão torna-se mais rápida porque o processo de difusão é regido pelo movimento randômico dos íons e moléculas, que tornam-se mais vigorosas em altas temperaturas.

A adsorção do NH_4^+ em esmectitas saturadas com Mg^{2+} produz uma isoterma descrita por um valor particular do coeficiente de seletividade, o K_s . A reação reversa, ou a adsorção de Mg^{2+} em argila saturada com NH_4^+ pode ser descrita por um valor do K_s diferente. De fato, o valor do K_s indica uma preferência maior pelo Mg^{2+} quando o início é a partir da argila saturada com Mg^{2+} do que quando o início é a partir da argila saturada com NH_4^+ . Esta visível diferença entre dois estados de equilíbrio, ambos aparentemente estáveis, é denominada *histerese*. Parece que a reação de troca é mais lenta em uma direção do que em outra pela disposição física das partículas da argila nas formas de saturação com Mg^{2+} e NH_4^+ . A forma saturada com o Mg^{2+} representa o “quasi cristal” e por ser limitante da difusão pelo estreitamento dos espaços interlamelares, pode inibir a troca do Mg^{2+} pelo NH_4^+ , criando seletividade bastante acentuada pelo Mg^{2+} . Se esta for a explicação correta, a troca catiônica não é completamente irreversível. Em termos práticos, entretanto, é necessário tratar esta reação de troca como tendo estados de “equilíbrio” diferentes, dependendo da direção da reação, porque o tempo requerido para o verdadeiro equilíbrio é bastante longo (na escala geológica).

3.4.3. Carga pH-dependente na matéria orgânica

a) Dissociação de ácidos orgânicos fracos

Os grupos funcionais predominantes na matéria orgânica do solo contém átomos de oxigênio, com grupos carboxílicos e fenólicos, constituindo a maior parte da acidez titulável em húmus. Esses ácidos orgânicos são dissociados com a reação com uma base;

Criando uma carga negativa na superfície orgânica que deve ser então balanceada por cátions (tais como Na^+ mostrado na reação acima). Entretanto, devido ao fato dos ácidos carboxílicos serem ácidos mais fortes do que os fenóis, os grupos carboxílicos são os principais responsáveis pela criação do CTC atribuído à matéria orgânica em solos.

Um modelo “monocórdico” simples de dissociação pode ser utilizado para descrever a carga dependente do pH em húmus, onde o ácido orgânico, HA, forma o ânion, A^- :

e a constante de dissociação, K_a , pode ser definida por:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (3.62)$$

A equação 3.62 expressa em termos de concentrações (colchetes), pode ser rescrita então em sua forma logarítmica:

$$pK_a = -\log K_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (3.63)$$

Se alfa for definido como o grau de dissociação do grupo funcional ácido, então:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} \quad (3.64)$$

e as equações 3.63 e 3.64 podem ser combinadas para obter;

$$pH = pK_a + \log \{\alpha/1-\alpha\} \quad (3.65)$$

Esta equação descreve corretamente a curva de titulação dos ácidos monopróticos *solúveis* tais como o ácido acético. Solos orgânico ácidos são entretanto muito mais complexos. Eles estão geralmente na forma sólida ou coloidal e não estão dissolvidos na água. São heterogêneos, com uma gama de grupos funcionais diferentes, possuindo diferentes valores de pK_a . Finalmente, são poliméricos e provavelmente polipróticos (possuindo mais de um grupo ácido por molécula). Por essas razões, a equação 3.65 parece não descrever o comportamento de dissociação de substâncias húmicas. Não obstante, há uma versão generalizada dessa equação, denominada Equação de Henderson-Hasselbach;

$$pH = pK_a + n \log \left\{ \frac{\alpha}{1-\alpha} \right\} \quad (3.66)$$

que difere da equação 3.65 pela introdução de uma constante empírica n , o pK_a nessa equação é definido como “ pK_a aparente” para a substância húmica e não constitui uma verdadeira constante de dissociação ácida.

O significado do parâmetro pK_a na equação 3.65 deve ser interpretado com cautela. Como o verdadeiro pK_a de um ácido solúvel monoprótico, ele é numericamente igual ao pH no qual 50% do ácido orgânico é dissociado. Entretanto, em valores de pH mais altos do que este valor do pK_a os modelos eletrostáticos prevêm a construção de carga no polímero orgânico durante a dissociação, o que irá inibir uma futura dissociação. Modelos baseados na probabilidade similarmente indicam que a remoção sucessiva de prótons de uma simples molécula torna-se improvável. Esta previsão ganhou credibilidade a partir da titulação de ácido policarboxílico sintético no qual todos os grupos funcionais ácidos são quimicamente idênticos. Mesmo nesses ácidos fracos homogêneos, a dissociação de uma fração dos grupos ácidos enfraquece a acidez aparente dos grupos remanescentes. Este fenômeno explica, pelo menos em parte, a baixa dissociação de ácido húmico em pH alto, em comparação com a dissociação de um simples ácido monoprótico.

O resultado desse efeito de “carregamento” na inibição da dissociação é que o “ pK_a aparente” de ácidos polipróticos orgânicos pode apenas ser comparado diretamente com o pK_a de ácidos monopróticos orgânicos, quando o ácido poliprótico não está dissociado ($\alpha = 0$). Assim, o valor do pK_a quando $\alpha = 0$ é denominado o valor intrínseco do pK_a do material húmico. A relação entre o pK_a aparente e o pK_a intrínseco é dada por:

$$pK_a \text{ (aparente)} = pK_a \text{ (intrínseca)} + W N \alpha \quad (3.67)$$

Nessa equação N é o número de grupos ácidos carboxílicos por molécula, e o W é uma constante atribuída à energia de interação eletrostática.

Mesmo quando o efeito “carregador” é considerado, o pK_a da matéria orgânica do solo, diferentemente do pK_a do ácido monoprótico, tende a decrescer à medida em que aumenta a força iônica (concentração do sal) da solução do solo. Isto significa que a matéria orgânica do solo parece ser mais ácida em soluções salinas mais concentradas. Ácidos policarboxílicos sintéticos também exibem este comportamento. Torna-se claro que o uso de conceitos aplicáveis a soluções, tais como o pK_a , apresenta inúmeras armadilhas quando se quer utilizá-los para complexos poliméricos sólidos com carga,

Os dois parâmetros, pK_a e N , podem variar para atender às curvas de titulação da matéria orgânica do solo na equação 3.66. Quando isto é feito, o valor de n geralmente encontra-se em torno de 2. Os dois parâmetros podem ser determinados a partir do gráfico obtido do pH como uma função de $\log\{\alpha / (1 - \alpha)\}$. Uma linha reta é obtida com uma inclinação N e ponto de intercepção igual ao pK_a . Quando analisamos a relação entre o pH da solução e o grau de dissociação de dois grupos ácidos representados pelo ácido húmico e um simples ácido monoprótico, ambos com pK_a igual a 5,0 verifica-se que o ácido húmico claramente dissocia-se em um menor grau e de maneira mais linear em resposta ao aumento do pH do que o ácido sozinho. De fato, a matéria orgânica encontrada nos solos dissocia-se mais ou menos numa proporção linear com o pH. Uma vez que esta dissociação cria sítios de troca, o α está relacionado com a capacidade de troca catiônica - CTC da matéria orgânica pela equação:

$$\alpha = \frac{CTC \text{ (atual)}}{CTC \text{ (potencial)}} \quad (3.68)$$

onde a capacidade de troca catiônica - CTC (potencial) é a soma total dos grupos funcionais ácidos na matéria orgânica do solo. De maneira análoga, uma relação entre o α e o pH pode ser utilizada para a estimativa da capacidade de troca catiônica - CTC da matéria orgânica em qualquer pH. Por exemplo, no pH 7, a capacidade de troca catiônica - CTC pode ser obtido por:

$$CTC \text{ (pH 7)} = \alpha \text{ (pH 7)} \times \{ \text{conteúdo total de ácido orgânico} \} \quad (3.69)$$

A quantidade de ácido orgânico na matéria orgânica pode ser então determinada por titulação com uma base. Em solos, entretanto, a titulação neutraliza tanto a acidez orgânica como a mineral: assim, não é possível obter-se uma estimativa real do conteúdo orgânico ácido. Não obstante, uma estimativa da contribuição da matéria orgânica do solo para a capacidade de troca catiônica - CTC pode ser feita a partir de uma relação empírica:

$$CTC \text{ (mmoles/kg)} = - 600 + 500pH \quad (3.70)$$

Para solos com pH quase neutro, segundo MC BRIDE, 1994, isto significa que uma “regra prática” pode ser aplicada: cada porcentagem em peso de matéria orgânica contribui com aproximadamente 30 mmoles/Kg da capacidade de troca catiônica - CTC .

A matéria orgânica do solo torna-se mais solúvel em pH mais alto à medida em que a dissociação aumenta a carga negativa superficial de partículas individuais ou de moléculas. Acredita-se que a repulsão eletrostática inter e intramolecular seja responsável por este aumento de solubilidade, apesar de serem igualmente importantes a carga de hidratação de sítios e as forças osmóticas. No modelo do **novelo aleatório** para substâncias húmicas, as forças repulsivas causam um desdobramento e uma expansão que são associadas à dispersão e à dissolução de substâncias orgânicas. As formas floculadas e dispersas de polímeros orgânicos são mostradas esquematicamente na figura 8. Orgânicos solúveis podem elevar a solubilidade de cátions naturais e poluentes, quando ligados à moléculas orgânicas, e podem também servir para mobilizar poluentes orgânicos adsorvidos em substâncias húmicas.

Figura 8 - Modelo do “novelo aleatório” para substâncias húmicas no solo

Fonte: Adaptado de Mc BRIDE, 1994.

b) Troca catiônica de metais na matéria orgânica

A matéria orgânica, limita a solubilidade de certos cátions metálicos nos solos pela formação de complexos coordenados com os mesmos. Esses complexos envolvem tipicamente alguma covalência e a força da ligação formada depende das propriedades químicas do metal assim como do grupo orgânico de coordenação. Entretanto, a superfície negativamente carregada da matéria orgânica também funciona como um trocador de “campo fraco”; ou seja, a adsorção pode ocorrer por forças eletrostáticas não seletivas. Para este tipo de adsorção, a carga e o raio do íon metálico são os fatores mais críticos no controle da seletividade. Em geral, cátions maiores deslocam preferencialmente íons menores, com a ordem de seletividade para metais alcalinos e alcalinos terrosos sendo igual a:

Esta ordem é uma evidencia de que cátions fortemente hidratáveis tais como o Li^+ e o Mg^{2+} retêm suas **camadas** de hidratação quando adsorvidos em sítios orgânicos.

Cátions metálicos trivalentes, como o Fe^{3+} e o Al^{3+} formam complexos altamente estáveis com a matéria orgânica, cada metal ligando-se a dois ou mais grupos funcionais. Alguns complexos formados entre o Fe^{3+} e o ácido húmico são tão estáveis, cinética e termodinamicamente, que resistem à dissociação numa faixa de pH de 3 a 10. De fato, tanto o Fe^{3+} como o Al^{3+} bloqueiam potenciais sítios de troca na matéria orgânica, reduzindo a capacidade de troca catiônica - CTC. Não é incomum então, que a matéria orgânica estável encontrada em solos minerais bastante ácidos, onde o Al^{3+} é solúvel, contribua muito pouco com a capacidade de troca catiônica - CTC do solo.

3.4.4. Troca iônica como método para retardar o movimento de íons no solo

Atribui-se freqüentemente aos solos a capacidade de atenuar a migração de potenciais poluentes metálicos até as águas subterrâneas ou águas superficiais. Para metais catiônicos este retardamento de movimento é facilmente entendido como devido à troca em colóides do solo negativamente carregados. Na lixiviação de um poluente radioativo, como o Césio 137, de um local de disposição de rejeitos radioativos, se o elemento não fosse adsorvido em sítios de troca, ele iria mover-se com a mesma velocidade, v , da água. Como ele é adsorvido, sua velocidade, v_{Cs} , é *menor do que* v . Imaginando-se que o Cs^+ move-se para baixo no solo, pode-se estimar a taxa de penetração dessa frente a partir da equação:

$$v_{Cs} = \frac{v}{1 + (\rho_B/\phi)K_d} \quad (3.71)$$

Onde ρ_B representa a densidade **massiva** do solo, e K_d é o coeficiente de distribuição para a adsorção do íon Cs^+ no solo.

O K_d está relacionado ao K_s previamente discutido na troca catiônica. A forma geral da equação para a adsorção do Cs^+ , admitindo que os sítios de troca do solo encontram-se ocupados principalmente por Ca^{2+} , é:

$$K_s = \frac{(N_{Cs})^2 \cdot [Ca^{2+}]}{(N_{Ca}) \cdot [Cs^+]^2} \quad (3.72)$$

Uma vez que o N_{Cs} e o N_{Ca} representam as frações de sítios de troca ocupados pelo Cs^+ e pelo Ca^{2+} , eles podem ser representados como m_{Cs}/CTC e m_{Ca}/CTC , as quantidades de sítios de troca ocupados pelo Cs^+ e Ca^{2+} divididos pela quantidade total de sítios de troca. Mas nesse sistema de dois cátions, o $m_{Ca} = CTC - m_{Cs}$, então a equação torna-se:

$$K_s = \frac{(m_{Cs}/CTC)^2 \cdot [Ca^{2+}]}{(CTC - m_{Cs}) \cdot [Cs^+]^2} \quad (3.73)$$

Admitindo-se que o cátion predominante na solução do solo é o Ca^{2+} , $[Ca^{2+}]$ pode ser substituído na equação 3.72 por $N - [Cs^+]$, onde o N representa a normalidade total da solução. Admitindo-se o Cs^+ é o íon minoritário tanto na solução como nos sítios de troca, $N - [Cs^+] \approx n$ e $CTC - m_{Cs} \approx CTC$. A equação 3.73 pode então ser simplificada:

$$K_s = \frac{(m_{Cs})^2 \cdot N}{(CTC)^2 \cdot [Cs^+]^2} \quad (3.74)$$

Rearranjando seus termos pode-se então obter uma expressão para a quantidade de Cs^+ adsorvido:

$$m_{Cs} = CTC \sqrt{K_s/N [Cs^+]} \quad (3.75)$$

Com a definição do coeficiente de distribuição K_d tal que $K_d = CTC \sqrt{K_s/N}$, pode-se finalmente obter uma relação simples entre a quantidade de Cs^+ adsorvido em sólidos do solo (mmoles/Kg) e a concentração do Cs^+ na solução (mmoles/Kg).

$$m_{Cs} = K_d [Cs^+] \quad (3.76)$$

Deve-se notar que o K_d depende da capacidade de troca catiônica - CTC do solo, da seletividade dos sítios de troca e da concentração de sais na solução. O K_d é uma propriedade do solo e da solução do solo no sítio do metal em movimento, e deve ser medida experimentalmente.

A magnitude de $1 + (\rho_B/\phi)K_d$ constitui o *fator de retardamento*, estimando o grau em que o movimento do cátion é reduzido. O K_d é simplesmente a razão entre moles de Cs^+ adsorvidos e moles na solução, e deve ser determinado por um experimento usando o solo do local de interesse. O K_d pode ter um valor de 100 ou mais para o Cs^+ .

A utilização da equação 3.71 está limitada às situações onde:

1. O K_d permanece quase constante dentro da faixa de adsorção considerada;
2. A troca iônica é rápida e reversível;
3. A concentração do Cs^+ ou mesmo de outro metal poluente no solo, pode ser considerada baixa relativamente a de outros cátions.

Para os solos contendo vermiculitas ou outros minerais do grupo das micas, a reversibilidade do processo de troca pode não ocorrer. Esses minerais “fixam” o Cs^+ entre suas camadas de maneira que a desorção é bem mais lenta do que a adsorção.

Fatores de “retardamento” maiores podem significar que a lixiviação da superfície em direção ao subsolo é lenta, mesmo admitindo-se que a adsorção do metal seja feita por processo de troca apenas. Como será visto mais adiante, muitos metais são adsorvidos por processos envolvendo forças intensas, e esta forma de retenção de metais em solos torna-se praticamente irreversível, levando a uma imobilização a longo prazo.

3.4.5. Modelo da camada de difusão dupla para cátions trocáveis

A distribuição espacial desses íons com carga oposta à da superfície não pode ser facilmente determinada por experimentação. As evidências sobre diferentes modelos para a distribuição desses íons na interface mineral-solução são geralmente indiretas. As propriedades coloidais da argila, tais como a dispersão, floculação e “inchamento” são influenciadas pela distribuição desses íons. A “*mobilidade eletroforética*” de partículas coloidais, é determinada pela aplicação de um campo elétrico para partículas dispersas e acredita-se que as medidas da direção e da velocidade de migração das partículas fornecem alguma indicação sobre a posição média dos cátions intercambiáveis na superfície da partícula. Se tais íons estiverem em média separados por alguma distância da superfície, então a carga da partícula não é compensada perto da superfície e a partícula se move através do campo de força criado em direção ao eletrodo com carga oposta à da partícula.

Um modelo comumente utilizado para descrever a distribuição de *counterions*¹⁷ numa superfície carregada está baseado na teoria de Gouy-Chapman da dupla camada difusa ou DDL. Este modelo, segundo MC BRIDE, 1994 e SPARKS, 1995, admite que a superfície pode ser visualizada como um plano desestruturado com distribuição aleatória de cargas, enquanto os *counterions* são considerados como cargas pontuais num *contínuum* líquido uniforme. Neste modelo simples, o equilíbrio de distribuição dos counterions é descrito pela equação de Boltzmann:

$$n(x) = n_o e^{-ze\psi(x)/kT} \quad (3.77)$$

¹⁷ Counterion do inglês counter ion que significa contra-íon ou o íon com carga oposta.

onde $n(x)$ e $\psi(x)$ são respectivamente a concentração local de *counterions* e o potencial elétrico a distância x , da superfície.; n_0 é a concentração dos *counterions* na solução “**bulk**” ou “**massiva**” (ex. Em $x = \infty$);
 é a unidade da carga do elétron; k é a constante de Boltzmann; T é a temperatura (K) e z é a carga do *counterion*.

A equação 3.77 prevê uma maior concentração local de cátions mais perto da superfície negativamente carregada da superfície da argila do que na solução **massiva**, e uma concentração menor de ânions perto da superfície do que a solução. A interpretação dessa região interfacial com base na estatística mecânica prevê que os efeitos dessa relação íon-íon (eletrostática) deve causar um desvio da visualização clássica, tais como a adsorção positiva de ânions em distâncias intermediárias da superfície quando o cátion é bivalente ou multivalente. Esses modelos para a distribuição de íons na interface mineral-solução revelam que a visualização clássica da distribuição de *counterions* é provavelmente válida apenas para íons monovalentes.

De acordo com o modelo clássico da difusão em camada dupla, o potencial elétrico $\psi(x)$ se desenvolve à medida em que a energia térmica dos *counterions* os leva a difundirem-se para longe da superfície. O grau de difusão da camada dupla aumenta em altas temperaturas. Pela combinação da equação de Boltzmann com outras equações clássicas, que estabelecem relações entre potenciais elétricos, balanceamento local de cargas e densidade superficial de carga, pode-se obter uma equação que descreve a diminuição do potencial elétrico relacionada à distância da superfície carregada. Para superfícies com densidades de cargas baixas, e admitindo-se que o eletrólito na solução consiste de cátions e ânions monovalentes ($z_+ = z_-$) uma solução aproximada é:

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-kx} \quad (3.78)$$

onde ψ_0 é o potencial da superfície ($x = 0$). O parâmetro k é o inverso da espessura da camada dupla, ou seja, a extensão da difusão a partir da superfície. Esta espessura da camada dupla pode ser controlada, de acordo com a teoria, por certas variáveis no sistema argila-solução como descrito pela equação:

$$k = A \cdot z \left(\frac{n_0}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (3.79)$$

onde o A é constante, z é a carga do *counterion*, n_0 é a concentração do eletrólito e ϵ é a constante dielétrica do solvente. Dessa forma, cátions intercambiáveis com pouca carga (ex. Na^+), soluções com pouca concentração de sal e solventes com altas constantes dielétricas (ex. água) devem expandir a camada dupla de argilas negativamente carregadas. A expansão da camada dupla significa que o potencial elétrico negativo se estende para mais longe da superfície e, a repulsão eletrostática entre partículas torna-se mais provável, aumentando a tendência das partículas de permanecerem suspensas na água como uma dispersão coloidal estável.

Apesar da teoria do DDL (diffuse double layer) ter sido inicialmente aplicada a argilas com carga permanente ela foi mais tarde utilizada para descrever o potencial elétrico em superfícies com carga variável (ex. óxidos). Esta aplicação requer que seja inicialmente utilizada a Equação de Nerst (in MC BRIDE, 1994) para a determinação do potencial elétrico da superfície, ψ_0 como uma função do pH da solução:

$$\psi_0 = -\frac{2.303 RT}{F} (\text{pH} - \text{PZC}) \quad (3.80)$$

Onde F é a constante de Faraday e R é a constante de gás ideal. Entretanto este modelo de desenvolvimento de carga em superfícies prevê que a carga superficial deve crescer exponencialmente à medida em que o pH é ajustado para longe do ponto de carga zero, o PZC.

Existem boas razões para acreditar que a aplicação da Equação de Nerst e do modelo do DDL não sejam apropriados para superfícies minerais com carga variável e para óxidos. Primeiramente, porque cátions e ânions são adsorvidos em óxidos por coordenação direta com o grupo da superfície carregada. Mesmo para cátions e ânions monovalentes acredita-se que boa porcentagem das ligações com a superfície de óxidos seja do tipo "*esfera interna*". Consequentemente, a seletividade de íons metálicos por óxido de Fe segue a ordem de preferência: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Esta ordem é oposta àquela esperada para cátions intercambiáveis que estão separados da superfície por água de hidratação, sugerindo que os *counterions* estão muito próximos à superfície em média.

Uma objeção feita à descrição de Nerst-DDL para superfícies com carga variável baseia-se no fato de que a atividade do H^+ na superfície não muda com o pH. Uma vez que o íon H^+ é adsorvido quimicamente em óxidos, esta objeção pode ser considerada indubitavelmente falaciosa. Segundo MC BRIDE, 1994, os óxidos parecem comportar-se de maneira não Nersteniana.

Capítulo 4 - Descrição dos Experimentos

4.1. APRESENTAÇÃO DO CAPÍTULO

A fase experimental do trabalho foi desenvolvida no período entre outubro de 1995 e março de 1998 e pode ser dividida em duas etapas: a) aplicação da tecnologia de encapsulamento com CAM importado no mercado internacional e b) obtenção e fabricação de complexos argilominerais formulados pela autora e colaboradores, e sua aplicação.

Durante a primeira etapa as informações iniciais sobre a tecnologia eram escassas, e as referências bibliográficas mais antigas referiam-se principalmente à utilização do cimento Portland e cimento Pozolânico como agente encapsulante. O produto utilizado para esta primeira fase era importado e chegou ao mercado brasileiro por meio de uma representação comercial. As informações sobre sua natureza eram bastante limitadas e a parte experimental foi sendo desenvolvida apenas para testar sua aplicação em diferentes tipos de resíduos.

Foram usados diversos resíduos da indústria química e petroquímica. Nesta primeira etapa procurou-se testar a tecnologia apenas em função de seus resultados, sendo esta aplicação bastante empírica. Dispunha-se apenas de um produto encapsulante cuja natureza química era desconhecida, a tecnologia era então testada aleatoriamente, variando apenas a proporção utilizada do agente encapsulante em relação ao resíduo. Os resultados, pela incipiência desta aplicação, mostraram-se inconclusivos.

Paralelamente, outras empresas que trabalhavam com tecnologia similar foram contatadas, sendo que várias delas se propuseram a enviar amostras de seus produtos encapsulantes, para estabelecer uma comparação entre os resultados obtidos. Várias empresas enviaram seus produtos, mas da mesma forma, as informações sobre sua natureza também eram limitadas, visto serem igualmente propriedades comerciais. Nesta fase foram testados diversos produtos e pode-se então estabelecer as diferenças no comportamento desses durante o encapsulamento. A primeira etapa foi conduzida até julho de 1997.

Na segunda etapa, iniciada em janeiro de 1997 a pesquisa bibliográfica apontava para o desenvolvimento de novos agentes encapsulantes e dentre estes, estavam os complexos Argilominerais. Nesta fase foi possível pesquisar os métodos para a obtenção desses produtos, reproduzi-los em escala laboratorial e comercial, e testá-los comparativamente às formulações importadas.

Na fase final dessa segunda etapa do trabalho foi possível identificar os fundamentos teóricos envolvidos no comportamento desses complexos durante o encapsulamento, e a partir disso, estabelecer as bases teóricas para o desenvolvimento de formulações de inúmeros complexos Argilominerais, com diferentes propriedades, que combinassem custo e comportamento desejáveis para sua aplicação.

Neste capítulo encontra-se aplicação do método adaptado à utilização de complexos Argilominerais. A descrição da metodologia proposta para a aplicação da tecnologia de encapsulamento encontra-se descrita na revisão bibliográfica, no item 2.2.

4.2. APLICAÇÃO DO MÉTODO

4.2.1. Escolha do resíduo

Para a fase experimental do trabalho foram considerados como material de experimentação os resíduos classificados como fundos de tanque, resíduos provenientes da estocagem do petróleo antes do processo de refinamento, comumente denominadas borras oleosas, e também os fluidos de lubrificação geotérmicos ou mais comumente chamados de lamas de perfuração. São resíduos gerados pela indústria petrolífera no processo de prospecção. Não estão classificados como resíduos tóxicos mais por seu alto conteúdo orgânico, principalmente em teores de óleos e graxas que variam de 5 a 30%, são considerados perigosos, e sua disposição no meio ambiente sem tratamento prévio pode resultar em contaminação de águas superficiais, e também de águas subterrâneas. Além disso, são gerados em grandes quantidades, e as alternativas disponíveis para tratamento, como por exemplo a incineração, por seu alto custo, tornam-se praticamente inviáveis.

4.2.2. Escolha dos agentes encapsulantes

A modificação química em argilominerais com pouca matéria orgânica, solos e materiais do aquífero que possuem pouca capacidade de adsorção para poluentes de águas subterrâneas provoca o deslocamento de íons trocáveis naturais, e resulta em um aumento significativo do conteúdo orgânico, e aumento substancial das propriedades adsorptivas para solutos orgânicos não iônicos. Esta simples modificação do solo pode ser utilizada para melhorar a capacidade de contenção de solos pobres em matéria orgânica, e também de materiais do aquífero, e também para aumentar a capacidade de contenção de camadas impermeabilizantes em aterros.

Os complexos argilominerais foram produzidos a partir de minerais naturais organicamente modificados. O processo de modificação foi conseguido através da substituição de cátions inorgânicos dentro da estrutura mineralógica cristalina dentro do argilomineral por cátions orgânicos. Depois deste processo de substituição, as moléculas orgânicas podem então ser adsorvidas dentro da estrutura cristalina do complexo argilomineral, que então incha na presença de poluentes orgânicos.

A estrutura do mineral utilizado compreende uma camada tetraédrica de cada lado de uma camada octaédrica. Os componentes desta estrutura 2:1 são ligados estreitamente por laços covalentes. Contudo, como resultado de substituições isomorfas, o Argilomineral tem uma carga negativa líquida que é equilibrada pelos cátions intercambiáveis na região inter-cristalina.

Na produção do complexo argilomineral os cátions inorgânicos intercambiáveis na região inter-cristalina foram substituídos por cátions orgânicos. O resultado foi a formação de um complexo argilomineral - CAM, com estrutura quase idêntica ao mineral original, onde cátions orgânicos ocupam a região inter-cristalina. Neste novo Complexo, os íons orgânicos aderidos ao mineral adsorvem prontamente outras espécies orgânicas. A eficácia dos complexos argilomineralminerais na estabilização de resíduos contendo orgânicos é devida à adsorção de poluentes orgânicos.

Os complexos argilominerais utilizados no trabalho foram produzidos a partir de minerais (argilo-silicatos naturais), organicamente modificados com cátions orgânicos mais especificamente com sais quaternários de amônio que após a reação de troca, confere ao argilomineral uma característica notadamente organofílica. Esta característica está em contraste com sua natureza original hidrófila. A modificação foi conseguida através da substituição de cátions inorgânicos dentro da estrutura mineralógica cristalina, por cátions orgânicos, através de um processo de troca iônica. Depois deste processo de substituição, as moléculas orgânicas foram adsorvidas dentro da estrutura cristalina do mineral, que a partir de então, possui capacidade para aumentar seu espaçamento basal e portanto, incha na presença de poluentes orgânicos.

No trabalho foram utilizados agentes encapsulantes conhecidos como complexos argilominerais - CAMs através de metodologia específica, modificando os processos anteriormente descritos por

CHIOU em 1979 , e MORTLAND e BOYD em 1986, cujos resultados foram testados em função das propriedades do resíduo após o tratamento.
As modificações feitas pela autora na metodologia descrita por CHIOU em 1979 e MORTLAND e BOYD em 1986 e por LEE, 1990, referem-se a:

a) Tipo de argilomineral utilizado como base para a troca

Nos métodos descritos por CHIOU em 1979 e MORTLAND e BOYD em 1986, utilizou-se a esmectita do Wyoming ou mais popularmente conhecida como a "esmectitas que incham". Durante o desenvolvimento da pesquisa foram utilizadas esmectitas sódicas, cuja metodologia para transformação (de esmectita para esmectita sódica), encontra-se detalhada em SANTOS, 1992.

Além das características acima mencionadas, os argilominerais utilizados para promover a troca de apresentavam as seguintes características adicionais:

Código do CAM	Família	Formula química	carga estrutural cmol(-)kg-1	Procedência
S/158/97	2:1 Dioctaédrica	$Ca_{0.185}Si_4(Al_{1.67}Mg_{0.33})O_{10}(OH)_2$	92	SP
S/159/97	2:1 Dioctaédrica	$Ca_{0.185}Si_4(Al_{1.67}Mg_{0.33})O_{10}(OH)_2$	92	SP
S/160/97	2:1 Dioctaédrica	$Ca_{0.185}Si_4(Al_{1.67}Mg_{0.33})O_{10}(OH)_2$	135	PB
S/161/97	2:1 Dioctaédrica	$Ca_{0.185}Si_4(Al_{1.67}Mg_{0.33})O_{10}(OH)_2$	135	PB

b) Tipo de cátion utilizado para a troca

Nos métodos anteriormente descritos os cátions utilizados para promover a troca referiam-se basicamente aos sais quaternários de amônia, mais especificamente no HDTMA (hexadeciltrimetilamônia). Durante o desenvolvimento da pesquisa foram utilizadas, além do HDTMA, espécies diferentes de amônia quaternária, conforme detalhado na tabela a seguir:

Código do CAM	nome	Formula química *	abreviação	% de troca
S/158/97	hexadeciltrimetilamônia	$[(CH_3)_3 NR]^+$	HDTMA	100
S/159/97	dodecilamônia	$[(CH_3)_3 NR]^+$	DDA	100
S/160/97	dodecildiamônia	$[(CH_3)_3 NR]^+$	DDDA	100
S/161/97	trimetilfenilamônia	$[(CH_3)_3 NR]^+$	TMPA	100

* R é um grupo alquil (trimetil ou diamônia) ou um hidrocarboneto aromático (fenil)

c) Metodologia utilizada para a troca

Quanto à metodologia descrita para promover a troca, aforam utilizados os mesmos métodos anteriormente por CHIOU em 1979 e MORTLAND e BOYD em 1986 para a obtenção de amostras em laboratório. Esta metodologia consiste na adição de 1 parte de argilomineral em 10 partes de água bi-destilada e promoção da homogeneização por meio de agitador mecânico durante 30 minutos. A esta mistura foi então adicionada uma solução 1:1 de etanol contendo porções de um dos cátions (hexadeciltrimetilamônia; dodecilamônia; dodecildiamônia e trimetilfenilamônia) equivalentes à capacidade de troca catiônica - CTC do argilomineral. A mistura foi então colocada sob agitação mecânica durante 24h à temperatura ambiente , e colocada para secar em estufa a 80°C até peso constante. Após a secagem o material foi novamente triturado e transformado em pó com a utilização de almofariz. Durante a preparação das amostras vários ensaios foram feitos com o objetivo de estabelecer o melhor pH para a promoção da troca, o que pode se evidenciado em faixa de pH de 3,5 a 5,5. (ver capítulo 3 carga pH dependente em argilo-silicatos)

Na preparação dos complexos argilominerais em escala industrial, entretanto, foram utilizados outros processos, denominados "processos a seco". Neles, o argilomineral seco é misturado diretamente com o cátion orgânico, formando uma pasta. Esta pasta então é seca e extrudada e

levada ao moinho de bolas para a pulverização. Este processo mostra-se mais econômico pois não necessita gastos extras em energia para promoção da secagem, barateando o produto final.

A estrutura mineral de um argilo-silicato, mostrada na figura 9 abaixo, retrata o mineral como uma camada tetraédrica de cada lado de uma camada octaédrica. Os componentes desta estrutura 2:1 são ligados estreitamente por laços covalentes. Contudo, como resultado de substituições isomorfas (mesma forma), o mineral tem uma carga negativa líquida que é equilibrada pelos cátions intercambiáveis na região intercrystalina. Esta carga, como visto anteriormente é denominada Capacidade de Troca Catiônica ou simplesmente CTC.

Figura 9- Estrutura do complexo argilomineral antes e depois da troca

Fonte: Adaptado de BOYD et al, 1991

Na produção dos complexos argilominerais, os cátions inorgânicos intercambiáveis mostrados na região intercrystalina foram substituídos por cátions orgânicos. O resultado é a obtenção de uma estrutura mineral quase idêntica, onde cátions orgânicos ocupam a região intercrystalina. Estes íons orgânicos aderidos ao mineral adsorvem prontamente outras espécies orgânicas. A eficácia dos complexos argilominerais na estabilização de resíduos contendo orgânicos é devida à adsorção de poluentes orgânicos ao complexo.

Em determinados resíduos, os complexos argilominerais são acrescentados ao resíduo primeiro, e deixados aí para interagir com os componentes orgânicos. Agentes tradicionais podem ser acrescentados depois para fornecer uma resistência ao cisalhamento, e solidificar o material numa massa monolítica. Para alguns resíduos (como os radioativos), as normas legais exigem a formação de uma massa monolítica visando facilitar o transporte, e também seu manuseio.

Além dos complexos argilominerais produzidos pela autora, foram utilizados vários complexos argilominerais encapsulantes disponíveis atualmente no mercado, e alguns agentes especialmente elaborados para o encapsulamento de borras oleosas. Os agentes utilizados - CAMs encontram-se listados na tabela 13 a seguir.

Os cinco primeiros são produtos importados sendo que alguns deles já possuem empresas representantes no Brasil. Os quatro últimos foram especialmente elaborados pela autora e colaboradores para a pesquisa e constituem produto nacional também disponível no mercado. Os produtos, embora sejam todos formados por complexos argilominerais diferem entre si tanto pela

proporção e pelo tipo de conteúdo orgânico utilizado para a troca, como também pelo mineral utilizado como base do produto.

Tabela 13- Relação de Agentes Encapsulantes CAMs, Importados e Nacionais - utilizados para a preparação de amostras

Nome Comercial	Empresa ou propriedade
Importado	Importado
Claytone	Southern Clay Inc.
Terra Fuller	Nacional
Petroset II	Fluid Tech Inc.
Petrolock	Fluid Tech Inc.
S/158/97	Nacional
S/159/97	Nacional
S/160/97	Nacional
S/161/97	Nacional

4.2.3. Obtenção das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se o método descrito por BOYD et al., 1991, modificado para óleos e graxas (substituição do método analítico por CG para gravimétrico), onde foi pesada uma quantidade fixa de CAM em 25 tubos Corex para centrifugação. Os tubos foram então completados com solução aquosa contendo diferentes concentrações de óleos e graxas. Os tubos foram fechados e colocados sob agitação durante uma noite. As fases sólida e líquida foram então separadas por centrifugação e a porção aquosa foi analisada para determinação de óleos e graxas com o método Soxlet de extração em hexano.

Em relação ao método Soxlet de extração pode-se observar que não constitui método cuja precisão possa ser considerada como absoluta. No entanto, por se tratar de um únicos métodos disponíveis para determinação de Óleos e Graxas optou-se por sua utilização, que mesmo que imprecisa, fornece parâmetros para análise sobre a eficácia da tecnologia. Outros métodos mais sofisticados poderão ser utilizados posteriormente, como por exemplo a cromatografia a gás e espectrofotometria de massa.

4.2.4. Determinação da Porcentagem de CAM

Para o teste de campo considerou-se que o resíduo oleoso estava disposto em solo argiloso saturado, contaminado com óleos e graxas devendo ser estabilizado pelo emprego de um complexo argilomineral. As condições consideradas do solo saturado incluíam uma porosidade de 20% e uma densidade úmida de 1,6 g/cm³. A concentração de óleos e graxas verificada foi de 63.800 mg/L no solo saturado (determinação média feita em laboratório com a utilização do método Soxlet de extração em hexano).¹⁸

Para calcular a quantidade de complexo argilomineral a ser adicionada à mistura de estabilização por tonelada de solo contaminado para adsorver todo o contaminante foi utilizada o seguinte processo:

Pela isoterma obtida, a quantidade de CAM exigida para adsorver o conteúdo de óleos e graxas (x/m) encontrado no solo contaminado a 63.800 mg/L é:

Quantidade de CAM = 260 miligramas de óleos e graxas adsorvida por g de CAM. Para calcular a massa de óleos e graxas por tonelada de solo contaminado. O diagrama de fase seguinte descreve o sistema de solo em duas fases. Para o cálculo da quantidade de CAM necessária para adsorver os óleos e graxas usou-se a seguinte simbologia e valores:

¹⁸ Para as determinações de óleos e graxas no extrato lixiviado e no resíduo bruto foram utilizados os métodos de extração a e b, respectivamente do SM 19ª ed.

onde V_T = volume total
 V_v = volume de vazios
 V_s = volume de partículas de solo
 M_w = massa de água incluindo contaminante em fase aquosa
 M_s = massa de partículas de solo
 M_T = massa total
 r = densidade da massa úmida

A densidade da massa, r , e o volume total por grama de solo V_t poderá ser calculado a partir de:

$$r = M_T/V_T \text{ isto é } M_T = V_T / r$$

4.2.5. Encapsulamento dos corpos de prova

Os processos de estabilização/solidificação por encapsulamento não são em absoluto, tecnologias prontas para uso, e são comuns algumas modificações específicas nos aditivos utilizados para um resíduo específico. Por esta razão, são necessários testes piloto para estabelecer o melhor reagente para cada tipo de resíduo, visando a característica do produto final.

Mesmo obtendo-se a capacidade de adsorção de cada CAM para óleos e graxas pela análise das isotermas de adsorção, as impurezas presentes no resíduo bruto ou a presença de mais de um contaminante com efeito sinérgico na adsorção impedem que os resultados das isotermas sejam extrapolados para o resíduo sem que haja uma verificação dos resultados. Durante a pesquisa, os corpos de prova foram preparados no laboratório e no campo, utilizando-se diferentes proporções de agente encapsulante para determinação da dosagem requerida para a imobilização de poluentes conforme tabela 14 a seguir:

Tabela 14- Agentes encapsulantes e porcentagens utilizadas na preparação de corpos de prova para estabelecimento da dosagem a ser utilizada no campo

AMOSTRA - No	Razão entre resíduo e complexo argilomineral	Produto	Encapsulado em
1	1: 0,10	OBM importado	20/08/97
2	1: 0,15	OBM importado	20/08/97
3	1: 0,20	OBM importado	20/08/97
4	1: 0,20	OBM importado	06/10/97
5	1: 0,20	OBM importado	06/10/97
6	1: 0,20	OBM importado	06/10/97
7	1: 0,20	OBM importado	06/10/97
8	1: 0,20	OBM importado	06/10/97
9	1: 0,20	Claytone	14/10/97
10	1: 0,20	Terra Fuller	14/10/97
11	1: 0,20	Petroset II	14/10/97
12	1: 0,20	OBM importado	15/10/97
13	1: 0,05	Petroset II	15/10/97
14	1: 0,05	Terra Fuller	15/10/97
15	1: 0,05	Claytone	15/10/97
16	1: 0,05	Claytone	22/10/97
17	1: 0,10	Claytone	22/10/97
18	1: 0,15	Claytone	22/10/97
19	1: 0,05	Petrolock	22/10/97
20	1: 0,10	Petrolock	22/10/97
21	1: 0,15	Petrolock	22/10/97
22	1: 0,25	importado OBM	23/10/97
23	1: 0,30	Nacional	07/11/97
24	1: 0,20	Nacional	07/11/97
25	1: 0,40	Nacional	07/11/97
26	1: 0,20	Importado OBM	07/11/97
27	1: 0,15	Nacional	25/11/97
28	1: 0,20	Nacional	25/11/97
29	1: 0,25	Nacional	25/11/97

continua na próxima página

continuação da página anterior			
30	1: 0,15	Nacional - réplica	25/11/97
31	1: 0,20	Nacional - réplica	25/11/97
32	1: 0,25	Nacional - réplica	25/11/97
33	1: 0,25	S/158/97 BF	05/12/97
34	1: 0,25	S/159/97 BF	05/12/97
35	1: 0,21	Importado - OBM	11/12/97
36	1: 0,20	Importado - OBM	11/12/97
37	1: 0,20	S/158/97 BF	12/12/97
38	1: 0,20	S/159/BF	12/12/97
39	1: 0,05	Claytone	12/12/97

* Tipo de resíduo - Borra oleosa

4.2.6.. Metodologia utilizada nos testes de campo

A dosagem correta para a imobilização dos poluentes presentes no resíduo bruto foi inicialmente estabelecida em laboratório após testes de lixiviação e testes de retorta para verificação. Após esta etapa foi realizado um teste de campo onde foram tratadas aproximadamente 420 toneladas de borra oleosa. Os testes de campo foram realizados utilizando-se equipamento apropriado para a obtenção de uma mistura perfeita, com capacidade útil de $\frac{1}{2} \text{ m}^3$, com motor elétrico. A denominação usual para este tipo de misturador é de *Ribbon Blend* e o processo é feito por bateladas. A figura 10 abaixo mostra o tipo de misturador utilizado para os testes de campo.

Figura 10 - misturador utilizado em testes de campo

Para a alimentação do misturador foi utilizada uma retroescavadeira. Para movimentação do resíduo até o local da cura foi utilizada uma esteira para transporte e cada batelada foi numerada e colocada para curar por um período de sete dias em pilhas separadas. Após esse período foram colhidas amostras simples de cada pilha, segundo a Norma ABNT 10.007, para amostragem de resíduos e preparadas amostras compostas de cada dez pilhas.

Como já abordado anteriormente no capítulo sobre os processos de troca iônica, a água é necessária tanto para promover o contato entre

resíduo e agente encapsulante, como também para controle de torque do motor e da temperatura dentro do misturador. Para adicionar a água necessária ao processo de mistura foi feita uma adaptação para aspergir água diretamente no resíduo bruto, dentro do misturador. O controle foi feito cronometrando-se o tempo em que esta permanecia aspergindo, o que durava, em média, cinco minutos. Este equipamento aspersor foi desenvolvido no campo e para tanto, foram utilizados materiais simples e disponíveis e portanto, não foi possível avaliar, com precisão, a quantidade de água utilizada.

4.2.7. Bateladas e Amostragem

O processo em batelada consiste em processar uma quantidade definida de resíduo a cada vez e o tamanho de cada batelada depende da capacidade do equipamento, neste caso, do misturador. A capacidade do misturador utilizado foi de $0,8 \text{ m}^3$, considerando-se a densidade do resíduo bruto de $1,6 \text{ g/cm}^3$. O tempo requerido para a obtenção de uma mistura perfeita entre resíduo e CAM foi de 15 minutos sendo que a operação total, considerando-se a carga e descarga, era de 25 minutos. Este

tempo de 15 minutos foi testado empiricamente com a utilização de corante, até que uma coloração uniforme fosse obtida.

Para maior controle do processo, visto que tratava-se de uma demonstração de campo, cada batelada tratada foi disposta em uma pilha separada e numerada para permanecer isolada durante o processo de cura do material. Após o período de cura (estabelecido para este tipo de resíduo em sete dias), foi feita uma amostragem de cada uma das pilhas, seguindo a Norma 10.007 da ABNT para amostragem de resíduos.

A amostragem foi realizada segundo os seguintes parâmetros: Foi retirada uma amostra simples de cada pilha. De cada três pilhas foi feita uma amostra composta, seguindo o método de quarteamento, previsto também na Norma 10.007 da ABNT.

Como resultado da amostragem foram obtidas 140 amostras, sendo que deste universo, 120 foram testadas em retorta e 9 amostras foram escolhidas aleatoriamente para serem testadas em laboratório. Os resultados dos testes de retorta e das análises laboratoriais encontram-se expressos no próximo capítulo.

4.2.8. Testes de lixiviação e solubilização

A dificuldade em relação aos procedimentos analíticos direcionou o trabalho para uma pesquisa inicial sobre a imobilização de conteúdo orgânico do resíduo após o encapsulamento. Originalmente o conteúdo de óleos e graxas nesses resíduos situa-se na faixa de 3 a 15% (30.000 a 150.000 ppm). Sabe-se que a maioria dos poluentes orgânicos encontra-se dissolvida nessa matriz oleosa, possuindo um alto valor do coeficiente de partição água/octanol (K_{ow}), e em condições normais num solo pobre em matéria orgânica, as interações dipolares entre a superfície mineral e a água impedem que substâncias orgânicas não iônicas interajam com esta fração do solo. O mesmo princípio se aplica ao cimento Portland resultando desse conceito, sua indicação quase que exclusiva para resíduos com poluentes iônicos como por exemplo os metais pesados. A pesquisa analítica sobre a remoção de óleos e graxas do resíduo, por sua vez, não implica em análises sofisticadas e, mesmo que não seja o método mais preciso conforme abordado anteriormente, pode indiretamente, caso não seja possível nem viável a utilização de métodos de detecção mais sofisticados, indicar também a remoção de outros poluentes.

Durante os testes de campo, os ensaios de lixiviação e solubilização foram executados em laboratórios cadastrados pelos órgãos ambientais (Laboratório Engequímica em Salvador - BA e Ambiental Laboratórios em SP) deu-se portanto, preferência aos testes feitos rotineiramente para a caracterização de resíduos segundo as normas brasileiras (NBR 10.004, 10.005, 10.006 - Caracterização de Resíduos Sólidos, Ensaios de Lixiviação e Solubilização respectivamente). os resultados e comentários encontram-se no capítulo 5, a seguir.

Capítulo 5 - Resultados e Discussão

5.1. RESULTADO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Durante o desenvolvimento do trabalho, vários tipos de CAMs foram utilizados. Alguns deles são formulações comerciais encontradas no mercado internacional e, embora estejam classificados como complexos argilominerais, tanto o tipo de amônia quaternária utilizado para a troca como o substrato mineral na qual ela foi procedida não foram revelados e constituem propriedade comercial. Mesmo desconhecendo-se os detalhes da composição química de cada um deles a avaliação de seu desempenho é importante, tanto para estabelecer o comportamento, dessas substâncias para a tecnologia de tratamento de resíduos sólidos por encapsulamento como também para estabelecer dados comparativos após a obtenção de produtos semelhantes, com composição química e métodos de obtenção bem conhecidos.

Para esses produtos não foram procedidos os ensaios para a elaboração das isotermas de adsorção o que poderá ser feito futuramente e que sem dúvida irá contribuir sobremaneira no desenvolvimento de diferentes modelos cinéticos para o emprego desses materiais em diferentes tipos de poluentes, a exemplo do que tem sido feito para a tecnologia de tratamento de água para abastecimento ou águas residuárias com a utilização de carvão ativado para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Na construção da isoterma de adsorção para óleos e graxas pelo CAM de fabricação nacional foram utilizados os seguintes dados obtidos através de experimentação, cujos objetivos já foram anteriormente descritos no capítulo 2, a metodologia para obtenção encontra-se descrita no capítulo 4 e fundamentação teórica encontra-se descrita no capítulo 3 :

Tabela 15- Dados experimentais obtidos para a adsorção de óleos e graxas em 1g de CAM de fabricação nacional (T158-BF)

Número da Amostra	Concentração de óleos e graxas na solução inicial (em mg)	Concentração de óleos e graxas na solução aquosa final (mg/L)	Quantidade adsorvida
1	0	0	0
2	25	0	25
3	50	0	50
4	75	0	75
5	100	1	100
6	125	1	124
7	150	1	149
8	175	1	174
9	200	1	199
10	225	2	224
11	250	2	248
12	275	25	250
13	300	43	257
14	325	73	252
15	350	95	255
16	375	120	255
17	400	146	255
18	425	177	248
19	450	198	252
20	475	220	255
21	500	245	255
22	525	270	255
23	550	295	255
24	575	347	228
25	600	346	254

Para a determinação da quantidade de óleos e graxas que pode ser adsorvida por unidade de peso de CAM foi utilizada o ângulo de inclinação da isoterma (ver cap. 3) e o x/n provou ser aproximadamente 0,255, ou seja, cada grama de CAM adsorve 255 mg de óleos e graxas. Este resultado entretanto deve ser sempre confirmado no campo, uma vez que para a construção da isoterma foi utilizado o óleo mineral puro, extraído da retorta e no resíduo bruto este conteúdo de

óleos apresenta inúmeros interferentes, indicando, inclusive, que já houve alguma interação com o solo argiloso onde o mesmo se encontrava disposto.

Figura 11- Isoterma de adsorção de Freundlich com CAM nacional - T-158 BF

5.2. CARACTERIZAÇÃO PRÉVIA DO RESÍDUO

A tabela 16 mostra a caracterização prévia do resíduo feita em laboratório cadastrado (Ambiental laboratórios), segundo técnica de amostragem (Norma ABNT 10.007) que no teste de lixiviação apresentou os seguintes valores médios:

Tabela 16- Caracterização do resíduo (valores médios)

Parâmetros	Resultados	Limite CONAMA ou NBR 10.004/87 acima dos quais o resíduo é considerado Classe I (lixiviado)
Óleos e graxas ¹⁹	15%	20 mg/L
Arsênio	4,80/μg/L	5,0 mg/L
Bário	0,40/μg/L	100,0 mg/L
Cádmio	20/μg/L	0,5 mg/L
Cromo total	< 0,2/μg/L	5,0 mg/L
Chumbo	< 0,50/μg/L	5,0 mg/L
Mercúrio	< 1,0/μg/L	0,1 mg/L

Comparando-se os valores encontrados com os parâmetros encontrados na legislação pode-se concluir que o resíduo em questão pode ser definido como perigoso por apresentar em seu extrato lixiviado, concentrações de óleos e graxas acima do estabelecido pela legislação.

5.3. DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE CAM

¹⁹ Este parâmetro representa o conteúdo total de óleos e graxas presente na massa bruta determinado pelo método Soxhlet de extração com hexano. (Standard Methods for examination of Water and Wastewater, 19a ed.)

Para a determinação da quantidade de óleos e graxas que pode ser adsorvida por unidade de peso de CAM foi utilizada o ângulo de inclinação da isoterma. Este resultado entretanto deve ser sempre confirmado no campo, uma vez que para a construção da isoterma foi utilizado o óleo mineral puro, extraído da retorta e no resíduo bruto este conteúdo de óleos apresenta inúmeros interferentes, indicando, inclusive, que já houve alguma interação com o solo argiloso onde o mesmo se encontrava disposto.

Para a obtenção da Isoterma de Freundlich após a utilização da Equação abaixo:

$$\frac{x}{m} = KC_e^{1/n}$$

onde x = quantidade de soluto adsorvido
 m = o peso do adsorvente
 C_e = a concentração de equilíbrio do soluto
 K e $1/n$ = constantes características do sistema

Para o teste de campo considerou-se que o resíduo oleoso estava disposto em solo argiloso saturado, contaminado com óleos e graxas devendo ser estabilizado pelo emprego de um complexo argilomineral. As condições consideradas do solo saturado incluíam uma porosidade de 20% e uma densidade úmida de $1,6 \text{ g/cm}^3$. A concentração de óleos e graxas verificada foi de 63.800 mg/L no solo saturado (determinação média feita em laboratório com a utilização do método Soxhlet de extração em hexano).

Para calcular a quantidade de complexo argilomineral a ser adicionada à mistura de estabilização por tonelada de solo contaminado para adsorver todo o contaminante foi utilizada o seguinte processo:

Pela isoterma obtida, a quantidade de CAM exigida para adsorver o conteúdo de óleos e graxas (x/m) encontrado no solo contaminado a 63.800 mg/L é:

$$VT = \frac{1 \text{ ton} \times 1600 \text{ lb./ton} \times 454 \text{ g/lb.}}{1,6 \text{ g/cm}^3}$$

$$VT = 4,54 \times 10^5 \text{ cm}^3 = 4,54 \times 10^5 \text{ ml}$$

Desde que se sabe que a porosidade é 20%, o volume dos vazios pode ser calculado por:

$$n = \frac{V_v}{VT}$$

onde:

n = porosidade
 V_v = volume de vazios
 VT volume total

Substituindo, tem-se:

$$V_v = n \times VT = 0,2 \times 4,54 \times 10^5 \text{ ml} = 0,91 \times 10^5 \text{ ml} = 0,91 \times 10^2 \text{ L}$$

Sabendo-se que o solo está saturado, resulta em:

$$V_v = Mw = 0,91 \times 10^5 \text{ ml para cada ton de solo}$$

O solo está contaminado com óleos e graxas numa concentração (C) de 63.800 mg/L

$$M_{\text{óleos e Graxas}} = C \times Mw = 63.800 \text{ mg/L} \times 0,91 \times 10^2 \text{ L}$$

$$M_{\text{óleos e Graxas}} = 58,06 \times 10^6 \text{ mg}$$

A quantidade de CAM pode ser agora computada:

$$\text{CAM} = \frac{58,06 \times 10^6 \text{ mg}}{260 \text{ mg/g CAM}} = \underline{220} \text{ Kg de CAM}$$

As quantidades de CAM a serem utilizadas devem ser calculadas por tonelada de solo contaminado, porque MT foi acertado como tonelada. Para converter a massa de CAM a % de adição:

$$\% \text{ de CAM} = \frac{\frac{22,0 \times 10^4 \text{ g/ton de solo}}{454 \text{ g/lb.}}}{1600 \text{ lb./ton de solo}} \times 100 = \underline{30,29} \%$$

Esses resultados foram mais tarde comprovados pelos testes de campo, mas a redução para 25% de CAM em relação ao resíduo mostrou-se igualmente eficaz para a remoção do conteúdo de óleos e graxas presentes no solo contaminado. Este ajustamento é sempre necessário uma vez que mesmo seguindo-se a Norma NBR 10.007 para amostragem, o resíduo disposto no solo raramente apresenta características de homogeneidade que permitem utilizar apenas as determinações feitas em corpos de prova. Além disso na determinação da porcentagem de CAM a ser utilizada deve-se adotar sempre a pior condição encontrada durante a amostragem configurando assim uma margem de segurança para a eficácia da tecnologia.

5.3. RESULTADOS EM CORPOS DE PROVA

5.3.1. Resultados da retorta

Conforme anteriormente abordado no capítulo sobre a metodologia, para a execução do teste de retorta para uma verificação imediata do processo de encapsulamento foi feita uma adaptação que consistiu em diminuir a temperatura para 175°C e submeter o resíduo a esta temperatura durante 45 minutos. Os testes de retorta e os testes de lixiviação foram feitos no próprio local onde as amostras estavam sendo preparadas, e durante a realização do teste de campo, foi improvisado um pequeno laboratório para tal finalidade. Apesar de não constituir um teste regulatório, pois as determinações na retorta referem-se apenas à porcentagem de óleo extraída do resíduo encapsulado, na prática verificou-se que o teste de retorta cumpriu seu objetivo de servir como triagem para os testes de lixiviação. Isto significa que se resíduo apresentar óleo no teste de retorta há uma probabilidade do mesmo apresentar concentrações de óleos e graxas acima dos limites estabelecidos nos testes de lixiviação.

A tabela 17 abaixo apresenta os resultados obtidos nos testes de retorta feitos em amostras encapsuladas durante a determinação da porcentagem de complexo argilomineral a ser utilizada e para o delineamento do comportamento de diferentes complexos argilominerais no encapsulamento de borras oleosas.

Das 49 amostras preparadas apenas 39 foram consideradas na experimentação. As demais apresentaram problemas na manutenção de uma temperatura constante ou no tempo proposto para a extração e portanto foram descartadas

Tabela 17- Resultado dos testes de 45 minutos em retorta em corpos de prova encapsulados

Amostra	Tipo de residuo	Porcentagem	Data do Encapsulamento	% Água	Tempo após o encapsulamento	% Óleo	Tempo após o encapsulamento	% Água	% Óleo
1	borra oleosa	10%	20/8/97	Amostra enviada ao laboratório para teste de lixiviação e determinações analíticas					
2	borra oleosa	15%	20/8/97	Amostra enviada ao laboratório para teste de lixiviação e determinações analíticas					
3	borra oleosa	20%	20/8/97	Amostra enviada ao laboratório para teste de lixiviação e determinações analíticas					
4	borra oleosa	20% - Importado	6/10/97	6	14	traço	21	3	ausente
5	borra oleosa	20% - Importado	6/10/97	8	14	<1	21	2	traço
6	borra oleosa	20% - Importado	6/10/97	4	14	traço	21	2	traço
7	borra oleosa	20% - Importado	6/10/97	4	14	1	21	3	traço
8	borra oleosa	20% - Importado	6/10/97	4	15	traço	21	3	traço
9	borra oleosa	20% - Claytone	14/10	6	6	1	14	3	ausente
10	borra oleosa	20% - Terra Fuller	14/10	18	7	2	14	5	1
11	borra oleosa	20% - Fluid Tech Petroset II	14/10	4	6	traço	14	1	traço
12	borra oleosa	Borra	15/10/97	10	7	traço	14	2	1
13	borra oleosa	Petroset 5%	15/10/97	18	8	2	13	2	traço
14	borra oleosa	Terra Fuller 5%	15/10/97	5	8	traço	13	1	traço
15	borra oleosa	Claytone 5%	15/10/97	5	6	1	13	1	traço
16	borra oleosa	Claytone 5%	22/10	30	2	4	12	4	1
1	borra oleosa	Claytone 10%	22/10	8	2	2	12	10	1
2	borra oleosa	Claytone 15%	22/10	14	2	1	12	2	ausente
3	borra oleosa	Petrolock 5%	22/10	18	2	2	12	2	ausente
4	borra oleosa	Petrolock 10%	22/10	22	2	2	12	22	ausente
5	borra oleosa	Petrolock 15%	22/10	6	2	traço	12	1	0,5
6	borra oleosa	25% Importado	23/10	6	10	0,5	21	2	ausente
7	borra oleosa	30% Nacional	7/11/97	14	3 dias	0,5	6 dias	12	0,10
8	borra oleosa	20% Nacional	7/11/97	11	3 dias	traço	6 dias	8	0,10
9	borra oleosa	40% Nacional	7/11/97	14	3 dias	traço	6 dias	14	0,25
10	borra oleosa	20% importado	7/11/97	14	3 dias	0,5	6 dias	14	0,50
11	borra oleosa	15% nacional	25/11/97	34	1 dia	1,00	3 dias	5	0,15
12	borra oleosa	20% nacional	25/11/97	26	1 dia	0,25	3 dias	8	0,20
13	borra oleosa	25% nacional	25/11/97	28	1 dia	0,15	3 dias	22	ausente
14	borra oleosa	15% nacional -	25/11/97	35	1 dia	1	3 dias	40	0,10
15	borra oleosa	20% nacional-	25/11/97	30	1 dia	0,5	3 dias	20	ausente
16	borra oleosa	25% nacional-	25/11/97	27	1 dia	0,15	3 dias	20	0,10
17	borra oleosa	15% S/158/97	05/12/97	40	7 dias	0,5	3 dias	30	traço
18	borra oleosa	15% S/159/97	05/12/97	32	1dia	0,5	3 dias	15	ausente
19	borra oleosa	21% Importado	11/12/97	30	1dia	0,5	3 dias	20	ausente
20	borra oleosa	20% Importado	11/12/97	25	1dia	traço	3 dias	15	ausente
21	borra oleosa	20% S/158/97	12/12/97	28	1dia	0,5	3 dias	20	ausente
22	borra oleosa	20% S/159/97	12/12/97	20	1dia	1	3 dias	15	ausente
23	borra oleosa	5% Claytone	12/12/97	27	1dia	0,5	3 dias	15	ausente

Os diferentes tipos de CAMs utilizados mostraram uma acentuada diferença durante o processo de encapsulamento, alguns deles indicavam uma característica mais hidrófoba que os outros, chegando a provocar a separação de uma fase aquosa durante o encapsulamento. O teste desta fase aquosa na retorta indicou a inexistência de óleos e graxas.

A retorta serve ainda para a determinação do conteúdo total de óleos e graxas no residuo bruto, e a tabela 18 abaixo apresenta os resultados obtidos nos testes de retorta feitos em amostras brutas de borras oleosas para a determinação do seu conteúdo de óleo.

Tabela 18- Resultado dos testes de retorta em amostras brutas

Amostra	Data do teste	Tempo na retorta	% Água	% Óleo
1	20/10/97	90'	42	12.0
2	20/10/97	180'	21	14.0
3	25/11/97	90	50	7.0
4	25/11/97	90'	46	6.5
5	5/12/97	90'	40	8.5
6	5/12/97	90'	23	6.5
7	5/12/97	90'	45	12.0
8	5/12/97	90'	41	8.0
9	11/12/97	60'	40	6.0
10	11/12/97	60'	23	14.0
11	11/12/97	60'	46	7.5
12	11/12/97	60'	42	12.0
13	12/12/97	90'	47	8.0
14	12/12/97	90'	26	6.5
15	12/12/97	90'	47	10.0
Média				10,73

Da tabela acima pode ser demonstrado que mesmo tomando-se amostras aparentemente homogêneas, estas não apresentam uma uniformidade no conteúdo de óleos e graxas extraído pela retorta, devendo-se portanto considerar a média obtida no resultado de várias amostras testadas.

5.3.2. Resultados obtidos no laboratório

A tabela 19 a seguir apresenta os resultados obtidos no laboratório para corpos de prova encapsulados com diferentes proporções entre resíduo e encapsulante:

Tabela 19 - Resultados dos ensaios de solubilização e lixiviação em amostras de borras oleosas encapsuladas com diferentes proporções entre resíduo e complexo argilomineral

Amostra	tipo de resíduo	Data do envio ao lab	resultados na massa bruta (%)	resultados da lixiviação óleos e graxas (mg/l no extrato)	resultados da solubilização óleos e graxas (mg/l no extrato)
40510	amostra bruta	05/07/96	10	-	-
A	amostra encapsulada - 10%	01/09/97	-	29	3
B	amostra encapsulada - 15%	01/09/97	-	16	15
C	amostra encapsulada - 20%	01/09/97	-	3	10

Da tabela acima pode-se verificar que a porcentagem utilizada de CAM é inversamente proporcional ao conteúdo de óleos e graxas nos extratos solubilizados e lixiviados. A tabela 20 abaixo apresenta os resultados de ensaios de lixiviação em resíduo encapsulado utilizando-se diferentes meios de extração:

Tabela 20 - Resultados dos ensaios de lixiviação em amostras de borras oleosas encapsuladas com diferentes meios de extração

Amostra	tipo de resíduo amostra encapsulada	Data do envio ao lab	meio de extração	óleos e graxas no lixiviado mg/L
A1	- 20%	24/07/96	NBR 10.005	13
A2	- 20%	24/07/96	DIN. 38.414	3
A3	- 20%	24/07/96	Água Marinha - Standard Methods Table 8010 III 19 th ed.	3
B1	- 25%	24/07/96	NBR 10.005	4
B2	- 25%	24/07/96	DIN 38.414	4
B3	- 25	24/07/96	Água Marinha - Standard Methods Table 8010 III 19 th ed.	6

Este ensaio de lixiviação foi realizado visando estabelecer as diferenças entre os meios de lixiviação e o conteúdo final de óleos e graxas no extrato. No caso da água marinha, pode-se verificar que não houve diferença significativa no resultado da lixiviação, o que sugere que mesmo, sob a ação da água do mar, um resíduo tratado não apresenta disponibilidade de óleos e graxas para a lixiviação. A tabela 21 abaixo apresenta os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização obtidos no laboratório para resíduo encapsulado com complexo argilomineral de fabricação nacional.

Tabela 21- Resultados no laboratório para resíduo encapsulado com complexo argilomineral de fabricação nacional.

Amostra	tipo de resíduo	Data do envio ao lab	óleos e graxas no extrato lixiviado mg/L	óleos e graxas no extrato solubilizado mg/L
158A	amostra encapsulada - 15% produto nacional - No. 158	18/12/97	22	108
158B	amostra encapsulada - 25% produto nacional - No. 158	18/12/97	6	10
159A	amostra encapsulada - 15% produto nacional - No. 159	18/12/97	36	43
159B	amostra encapsulada - 25% produto nacional - No. 159	18/12/97	4	3

Do resultado acima pode-se verificar que à semelhança dos produtos importados, a porcentagem utilizada de CAM nacional também apresenta-se inversamente proporcional ao conteúdo de óleo extraído durante a lixiviação. Neste caso seria mais ilustrativo a realização de isotermas comparativas para estabelecer estas diferenças.

5.4. RESULTADOS DOS TESTES DE CAMPO

5.4.1. Resultados dos testes de retorta

Durante a realização dos testes de campo, cada batelada tratada foi separada em pilhas e numerada. Após sete dias foi feita uma amostragem da cada uma das pilhas e a amostra foi testada na retorta. Os dados obtidos durante o teste encontram-se na tabela 22 a seguir e a síntese desses resultados encontram-se na Figura 12:

Tabela 22- Dados do teste de retorta feitos durante o teste de campo

Numero da amostra	tempo de cura em dias	Porcentagem de água após 45' na retorta a 175 ° C	Porcentagem de óleo após 45' na retorta a 175 ° C	Numero da amostra	tempo de cura em dias	Porcentagem de água após 45' na retorta a 175 ° C	Porcentagem de óleo após 45' na retorta a 175 ° C
1	11	40	-	61	5	35	-
2	11	35	-	62	5	35	-
3	13	42	-	63	5	40	traço
4	14	47	traço	64	4	40	traço
5	14	40	-	65	4	40	traço
6	14	41	-	66	4	45	-
7	14	35	-	67	4	45	-
8	14	37	-	68	4	45	-
9	15	30	-	69	5	40	-
10	15	30	-	70	5	40	-
11	13	40	-	71	5	40	-
12	13	29	-	72	5	40	-
13	13	32	-	73	5	40	-
14	13	40	traço	74	5	40	-
15	14	40	traço	75	5	45	-
16	14	40	traço	76	5	45	-
17	13	40	traço	77	5	45	-
18	13	30	-	78	5	35	-
19	13	30	-	79	5	35	-
20	13	30	-	80	5	35	-

Continua na próxima página

Continuação da tabela 22							
21	13	45	-	81	5	45	traço
22	13	45	-	82	4	45	traço
23	13	45	-	83	4	45	traço
24	13	40	-	84	4	42	-
25	13	40	-	85	4	42	-
26	13	40	-	86	4	42	-
27	11	35	traço	87	4	35	-
28	11	35	traço	88	4	35	-
29	9	35	2	89	4	35	-
30	9	37	1	90	5	45	-
31'	9	37	1	91	5	45	-
32	9	37	1	92	5	45	-
33	9	37	1	93	5	40	traço
34	9	37	1	94	5	40	traço
35	9	37	1	95	5	40	traço
36	8	35	1	96	5	35	-
37	8	35	1	97	5	35	-
38	8	35	1	98	5	35	-
39	8	45	-	99	5	45	traço
40	7	45	-	100	5	45	traço
41	7	45	-	101	4	45	traço
42	7	40	-	102	5	42	-
43	7	40	-	103	5	42	-
44	7	40	-	104	5	42	-
45	8	42	-	105	5	50	-
46	8	42	-	106	5	50	-
47	8	42	-	10-7	5	50	-
48	8	45	traço	108	5	40	traço
49	3	45	traço	109	5	40	traço
50	3	45	traço	110	5	40	traço
51	3	48	-	111	4	45	-
52	3	48	-	112	4	45	-
53	3	48	-	113	4	45	-
54	5	45	-	114	4	40	-
55	5	45	-	115	4	40	-
56	5	45	-	116	4	40	-
57	5	40	-	117	4	35	-
58	5	40	-	118	4	35	-
59	5	40	-	119	4	35	-
60	5	35	-	120	4	30	-

Traço: quantificado como menor do que 0,1%

Examinando-se a tabela acima verifica-se que a maior parte das amostras apresentou porcentagem de óleo abaixo do limite de detecção da retorta (abaixo de 0,5%). Este método de detecção não pode ser comparado ao métodos gravimétricos que foram utilizados no laboratório mas fornecem um direcionamento para a utilização da tecnologia no campo, conforme anteriormente abordado no capítulo 4. Nesta faixa estão 110 entre 120 testadas o que representa um porcentagem de 91,67%. Um segundo grupo apresentou porcentagens de óleo na retorta após 45', entre 0,8 e 1%.

Nesta faixa estavam 9 amostras, o que representa um a porcentagem de 7,50% do universo amostrado. Finalmente, uma das amostras apresentou porcentagem de 2% de óleo na retorta. Neste caso, foi tomada uma outra amostra da mesma pilha e enviada ao laboratório para testes de solubilização e lixiviação e posterior pesquisa de óleos e graxas no lixiviado e solubilizado.

Para uma melhor visualização, esses resultados foram plotados em um gráfico, onde cada ponto azul representa o resultado de cada uma das amostras testadas.

Figura 12- Resultados do teste de retorta feitos durante o teste de campo (número de bateladas versus % de óleo após 45' de retorta)

Na figura acima, as amostras colhidas de cada batelada foram testadas na retorta num total de 120 amostras. Algumas amostras apresentaram óleo durante o teste mas este conteúdo não ultrapassou 1%. As amostras que apresentaram alguma concentração de óleo disponível para a lixiviação na retorta a 175° C foram testadas novamente em laboratório e após ensaio de lixiviação ácida o extrato não apresentou concentrações significativas (acima do limite estabelecido pela legislação) de óleos e graxas.

5.4.2. Resultados dos testes de laboratório

Os resíduos tratados foram dispostos em pilhas de aproximadamente 1m³ cada. as amostras compostas foram feitas a cada cinco pilhas ou a cada 5m³ de resíduo tratado. A Tabela 23 abaixo demonstra os resultados obtidos no laboratório.

Tabela 23- Resultados obtidos no laboratório com os resíduos tratados durante o teste de campo

Amostra	tipo de resíduo	Data do envio ao laboratório	resultados na massa bruta (%)	resultados da lixiviação óleos e graxas (mg/l no extrato)	resultados da solubilização óleos e graxas (mg/l no extrato)
Composta (pilhas 1,2,3,5 e7)	amostra encapsulada	21/01/98	6,2	10	4
Simplex bat. 4	amostra encapsulada	21/01/98	8,2	12	6
Composta T-158	amostra encapsulada produto nacional	23/01/98	6,4	10	3
Composta T-158	amostra encapsulada produto nacional	23/01/98	7,2	9	6

Continua na próxima página

Continuação da tabela 23					
simples bat. 29	amostra encapsulada	27/01/98	6,3	6	4
Composta 49 a 58	amostra encapsulada	27/01/98	5,4	10	3
Composta 133 a 137	amostra encapsulada	30/01/98	8,4	6	3
Composta 138 a 142	amostra encapsulada	30/01/98	8,3	9	4
Composta 143 a 147	amostra encapsulada	30/01/98	3,6	4	7
Composta 148 - 153	amostra encapsulada	16/03/98	3,86	3	3
Média			6,38	7,9	4,3

5.5. BASES PARA A DISCUSSÃO SOBRE OS RESULTADOS DO ENCAPSULAMENTO

Embora a maior parte dos conceitos já tenha sido abordada no capítulo 3, convém lembrar que, para podermos comparar os resultados da utilização de diferentes complexos argilominerais torna-se necessária a determinação de algumas variáveis que poderão ser úteis na discussão sobre os resultados da aplicação da tecnologia de encapsulamento, a saber:

5.5.1. Variáveis envolvidas no processo de adsorção

Dos resultados descritos pode-se observar que a atuação de complexos argilominerais na remoção de moléculas orgânicas classificadas como não iônicas ou apolares, como é o caso de óleos minerais é um processo bastante eficiente quando considera-se a redução da concentração de poluentes disponíveis para a lixiviação.

A ligação dessas moléculas com materiais do solo normalmente é ainda mais fraca do que com moléculas polares não iônicas. Os mecanismos de ligação tais como as pontes de hidrogênio ou interações íon-dipolo não são operativas para moléculas apolares. A adsorção dessas moléculas em uma camada úmida de mineral, silicatos ou óxidos é muito baixa, muitas vezes não é nem detectada, especialmente se os solos onde se encontram dispostas for pobre em conteúdo orgânico. A adsorção dessas moléculas apolares parece ocorrer na matéria orgânica do solo ou no caso da pesquisa, na fração orgânica do complexo argilomineral.

Resultados anteriores sobre a capacidade adsorptiva da matéria orgânica do solo para poluentes não iônicos indicavam que o processo de adsorção na matéria orgânica é antes um processo de difusão dos poluentes através de uma fase orgânica do solo, experimentos esses comprovados pelo comportamento de poluentes em diferentes tipos de solo e de sedimento. (ver CHIOU et al. 1979, BOYD et al., 1988 e WERSHAL, 1991).

No caso de óleos e graxas, quatro variáveis importantes utilizadas por MC BRIDE, 1994 e BOYD et al., 1991, para caracterizar e prever o comportamento de moléculas orgânicas apolares no solo parecem estar condizentes com os resultados obtidos tanto em laboratório como nos testes realizados no campo:

- A constante de partição água/octanol, K_{OW} ;
- O coeficiente de partição, K_p ;
- O conteúdo de carbono orgânico do sorvente, f_{oc} ;
- O coeficiente de partição, K_{OM} para a matéria orgânica.

5.5.2. Relação entre as variáveis

A primeira variável, K_{OW} , é a constante de partição água/octanol e representa uma propriedade do adsorbato, que pode ser medida colocando-se o componente apolar de interesse, óleos e graxas, para ser distribuído entre duas fases líquidas imiscíveis, octanol e água. As concentrações do contaminante deverão ser medidas em $\mu\text{moles/litro}$ nas respectivas fases líquidas. Dessa forma, o K_{OW} pode ser utilizado como medida da hidrofobicidade²⁰ do componente R. O valor de K_{OW} pode ser medido em equilíbrio.

O coeficiente de partição, K_p , para a adsorção pelo CAM pode ser definido pela razão entre as concentrações de óleos e graxas em equilíbrio na fase sólida e na fase aquosa durante a determinação da isoterma de adsorção ou seja: $K_p = [OG_s] / [OG_{aq}]$ e os colchetes representam as unidades de concentração. A magnitude de K_p para a sorção em solos está relacionada com o K_{OW} . Além disso, o K_p está relacionado ao conteúdo de carbono orgânico do sorvente, f_{oc} . Esses sorventes representados incluem os solos, vários sedimentos, e até lodo de tratamento de esgotos. Esta relação entre o K_p e o f_{oc} pode ser utilizada para todos esses materiais, apesar de suas disparidades químicas, indicando que a adsorção física de moléculas apolares é insensível à natureza específica do sorvente, desde que este possua uma característica organofílica. BOYD et al., 1991 utiliza ainda uma outra constante para relacionar o K_{ow} com a matéria orgânica presente no CAM, o K_{om} (om = organic matter ou matéria orgânica). Neste trabalho o K_{om} possui valores bem próximos ao K_{ow} para vários tipos de solos.

Em relação à última variável, o K_{om} , o coeficiente de partição, K_p é expresso em unidade de mililitros por grama de solo, mas como o único sorbato com significado para substâncias orgânicas apolares no solo é a matéria orgânica, é prática comum expressar o K_p em unidades de mililitros por grama de matéria orgânica. A partir desse conceito o valor do coeficiente de partição, K_{OM} para a matéria orgânica assume um valor quase constante para diferentes solos para qualquer molécula orgânica apolar. K_{OM} é antes uma propriedade do sorbato orgânico do que do solo. Um coeficiente K_{OM} muito alto (> 1000) é indicativo de adsorção forte e conseqüentemente a imobilização de um sorbato orgânico específico, enquanto um coeficiente K_{OM} baixo (<100) denota a mobilidade do sorbato.

A fração do CAM representada pelo carbono orgânico, f_{oc} , pode também ser utilizada como uma propriedade do adsorbente e também pode ser relacionada com a presença de matéria orgânica no solo. Sua determinação para o CAM indica a formação de uma região interlamelar para a difusão depois da reação de troca com o íon orgânico. Um valor alto do f_{oc} indica a formação de um meio de partição altamente eficaz para a remoção de poluentes não iônicos no processo de encapsulamento.

A relação entre essas três variáveis é fornecida por MC BRIDE, 1994 como sendo:

$$\log K_p = a \log K_{ow} + \log f_{oc} + b$$

Onde **a** e **b** são apenas ligeiramente dependentes do tipo de sorvente orgânico. Esta equação pode ser muito útil para prever o comportamento na sorção entre grupos de orgânicos quimicamente relacionados, tais como benzenos com Cl - substituídos ou hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs). Entretanto, esta relação não pode ser mais aplicada quando uma gama mais ampla de estruturas químicas é incluída como os sorbatos, podendo então prover inadequadamente a estimativa de K_p para determinados tipos de moléculas orgânicas não polares, que não foram empregadas para gerar a equação empírica original.

5.5.3. Comportamento das moléculas orgânicas apolares durante o encapsulamento

O fato das moléculas orgânicas apolares possuírem atração mais forte pela matéria orgânica do que pelo mineral deve-se à existência de uma superfície ou de uma fase hidrofóbica (organofílica) dentro

²⁰ Um composto é considerado hidrófobo quando sua atração molecular pela água é muito menor do que a atração da água por ela mesma, MC BRIDE, 1994.

da matriz orgânica. O fenômeno da “atração hidrofóbica” pode ser definido como o aumento na atração entre a superfície e o sorbato no solvente porque a interação atrativa entre o solvente e o sorbato é mais fraca do que a atração solvente/solvente. Isto explica a “afinidade” de moléculas orgânicas apolares por húmus ou por CAMs. Uma vez que a água é o solvente em solos, a atração hidrofóbica torna-se a principal força que dirige a sorção se o sorbato orgânico possuir menos afinidade pela água do que a afinidade que a água possui por ela mesma. A ruptura da estrutura da água pelas superfícies hidrófobas das moléculas orgânicas dissolvidas, especialmente das moléculas maiores, é energeticamente desfavorável, segundo MC BRIDE, 1994. Consequentemente, as moléculas orgânicas apolares são forçadas a sair da solução para a superfície fracamente hidratada. A ligação entre a molécula orgânica e a superfície adsorvente é tipicamente bem fraca.

A atração entre moléculas orgânicas apolares e a superfície de substâncias húmicas ou pelo conteúdo orgânico do complexo argilomineral pode ser visualizada analógicamente à atração entre duas gotas de óleo imersas na água. Elas coalescem em uma única gota porque isto reduz a área total da interface óleo/água, diminuindo assim a energia do sistema. Apesar das moléculas orgânicas serem muito menores do que essas gotas, elas ocupam um volume específico na solução aquosa, criando uma interface água/orgânico que irrompe o arranjo normal das pontes de hidrogênio das moléculas de água. Devido ao fato das moléculas maiores com maior peso molecular desestabilizarem a solução aquosa em proporção maior do que as moléculas menores, moléculas apolares maiores são mais “empurradas” para fora da solução em direção à superfície, do que as moléculas menores.

A importância do volume molecular direcionando a adsorção hidrofóbica numa comparação entre a sorção de vários hidrocarbonetos clorados por um solo orgânico foi anteriormente descrita por CHIOU et al., 1979 pela equação de Langmuir em sua forma linear, possuindo uma inclinação maior para moléculas maiores, indicando um valor maior de c , a constante de ligação BET. Deste fato pode-se concluir que a área superficial da molécula (ou seu volume) está diretamente relacionada à tendência de moléculas orgânicas apolares serem absorvidas pela matéria orgânica do solo. Assim, moléculas apolares quimicamente similares, tais como o Benzeno, Naftaleno e o Pireno possuem afinidades com a matéria orgânica do solo. Essa afinidade com o peso molecular ocorre devido às diferenças em sua área superficial hidrofóbica.

A solubilidade de moléculas orgânicas na água está inversamente relacionada ao tamanho da molécula, de maneira que uma relação inversamente proporcional é encontrada entre a solubilidade aquosa e a tendência em serem absorvidas pelo solo. Geralmente, quanto mais solúveis em água e pelo menos de uma certa forma havendo interação polar com a solução por forças dipolo-dipolo, menor sua tendência a condensar em superfícies ou interfaces.

As características da adsorção ou de partição de moléculas orgânicas apolares em **solos húmicos** foram sumarizadas por MC BRIDE, 1994, como se segue:

“As isotermas de adsorção são do tipo C (lineares ou difusão constante), ou então do tipo S e adsorção de baixa afinidade (isotermas com pouca declividade) são típicas.”

“Partículas maiores do solo atingem o equilíbrio com um determinado sorvente orgânico mais lentamente do que as partículas menores (devido a difusão lenta através de microporos).”

“Sorbatos mais hidrófobos (aqueles com K_{ow} alto) possuem taxas mais lentas de absorção, assim como também os sorbatos com pesos moleculares mais altos.”

“A temperatura exerce pouco efeito nas taxas de absorção.”

“A sorção é reversível, mas geralmente isto ocorre muito lentamente (devido à lenta difusão através de microporos).”

Em relação às propriedades dos **complexos argilominerais**, na remoção de moléculas orgânicas apolares do solo BOYD et al., 1988, BOYD et al., 1991; CHIOU et al., 1979, LEE et al., 1990, fornecem as seguintes afirmações como se segue:

“A modificação de Argilominerais para a obtenção de complexos argilominerais pode ser utilizada para aumentar as propriedades adsorptivas de solos pobres em matéria orgânica”;

“Os complexos argilominerais demonstram altas capacidades adsorptivas e podem constituir um meio eficaz para retardar a movimentação de poluentes no solo”;

"Os complexos Argilominerais constituem a base de uma tecnologia eficaz, simples e economicamente viável para o tratamento in situ de solos contaminados e pode ser utilizada como resposta imediata à acidentes com derramamento de poluentes, tanto para limitar a extensão da contaminação como para proteger as reservas subterrâneas de água";

"Os valores do K_{OM} em complexos argilominerais é aproximadamente dez vezes maior do que os valores do K_{OM} encontrados naturalmente em solos e a matéria orgânica adicionada na formação do complexo é de dez a trinta vezes mais eficaz na adsorção de NOCs (Non-ionic Organics Contaminants) do que a matéria orgânica natural do solo".

5.6. DISCUSSÃO

5.6.1. Redução da porcentagem de poluentes disponíveis para a lixiviação

Os resultados obtidos por experimentação para medir a capacidade adsorptiva do CAM para óleos e graxas são bastante similares aos resultados obtidos por BOYD et al., 1988, BOYD et al., 1991; CHIOU et al, 1979, LEE et al, 1990, indicando que a modificação de solos com a formação de complexos a exemplo dos complexos argilominerais representa um método eficaz para a remoção de poluentes não iônicos do solo ou seu tratamento para imobilização desses poluentes antes da disposição em aterro.

A discussão a seguir fornece uma interpretação dos resultados analíticos dos testes realizados em resíduo bruto e no resíduo tratado. A avaliação dos resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização foi feita calculando-se a porcentagem de redução de poluentes atingida pelo processo de tratamento. A porcentagem de redução foi então calculada usando a razão aditivo/resíduo para o tratamento, utilizando a seguinte fórmula fornecida pela EPA em seu documento *"Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste"* de 1986:

$$\% \text{ Redução} = [1 - (1 + \text{razão resíduo/aditivo}) \times \frac{\text{Concentração no Resíduo Tratado}}{\text{Concentração no Resíduo Bruto}}] \times 100$$

Aplicando-se a fórmula acima aos resultados obtidos no laboratório a partir das amostras coletadas durante o teste de campo foram obtidas as seguintes porcentagens de redução de conteúdo de óleos e graxas no resíduo após o tratamento:

Tabela 24- % de redução em óleos e graxas obtida após tratamento - teste de campo

Amostra	lixiviação	solubilização
	% redução	% redução
Composta (pilhas 1,2,3,5 e7)	> 99	> 99
Simples bat. 4	> 99	> 99
Composta T-158	> 99	> 99
Composta T-158	> 99	> 99
simples bat. 29	> 99	> 99
Composta 49 a 58	> 99	> 99
Composta 133 a 137	> 99	> 99
Composta 138 a 142	> 99	> 99
Composta 143 a 147	> 99	> 99
Composta 148 - 153	> 99	> 99
Média	>99	>99

Em relação ao complexo argilomineral de fabricação nacional, os resultados sobre as porcentagens de redução da concentração de óleos e graxas disponível para a lixiviação encontram-se expressos na tabela 25 abaixo:

Tabela 25- Porcentagem de redução em óleos e graxas obtida após tratamento com produto nacional

tipo de resíduo	mg/L óleos e graxas - massa bruta (média)	óleos e graxas no extrato lixiviado mg/L	óleos e graxas no extrato solubilizado mg/L	% de redução - lixiviado	% de redução - solubilizado
amostra encapsulada - 15% produto nacional - No. 158	63,860	22	108	<99	<99
amostra encapsulada - 25% produto nacional - No. 158	63,860	6	10	<99	<99
amostra encapsulada - 15% produto nacional - No. 159	63,860	36	43	<99	<99
amostra encapsulada - 25% produto nacional - No. 159	63,860	4	3	<99	<99

5.7. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas no trabalho são:

1. A preparação do complexo argilomineral para utilização na tecnologia de encapsulamento de resíduos industriais se baseia num processo simples, reprodutível em laboratório e pode ser estendido à escala comercial, devido ao fato de tanto a base mineral como o íon orgânico utilizados para a troca serem substâncias comercialmente disponíveis no mercado nacional;
2. Os ensaios procedidos em laboratório e no campo utilizando a tecnologia de encapsulamento para tratamento de resíduos oleosos gerados pela indústria petrolífera com a utilização de complexo argilomineral proveram ser eficazes na imobilização do conteúdo de óleos e graxas disponível para a lixiviação;
3. O extrato lixiviado e o extrato solubilizado obtidos a partir do resíduo tratado apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela legislação ambiental, indicando portanto uma redução significativa do potencial de risco para a contaminação do ambiente caso sua disposição final seja feita em aterros sanitários;
4. A imobilização de óleos e graxas no resíduo testado indica que a utilização da tecnologia de encapsulamento com a utilização de complexos argilominerais, a exemplo de outras pesquisas em andamento sobre os mesmos agentes encapsulantes, pode ser estendida a outras substâncias orgânicas apolares com propriedades químicas semelhantes abrindo a possibilidade de pesquisa nessa área para confirmação dessa tendência;
5. O presente trabalho abre um leque de possibilidades para futuras pesquisas sobre a utilização desses complexos argilominerais no tratamento de resíduos perigosos, podendo vir a constituir uma tecnologia bastante desenvolvida, com modelos cinéticos que possam prever o comportamento, a interação e a aplicabilidade desses complexos argilominerais para poluentes orgânicos.

6. As possibilidades para as futuras pesquisas nessa área são múltiplas e referem-se principalmente à:

- aplicação da mesma tecnologia e mesmo produto em outros tipos de resíduos orgânicos;
- desenvolvimento de novos produtos encapsulantes para resíduos sólidos;
- desenvolvimento de novas formas para produtos encapsulantes para a remoção de poluentes de águas residuárias e água para o abastecimento;
- desenvolvimento de novos métodos para testar a eficiência dos processos adsorptivos como por exemplo o emprego da microscopia eletrônica ou a difração por raio X para testar novas propriedades no produto encapsulado;

Referências Bibliográficas

- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas** - Série NBR 10004, 10.005, 10.006 e 10.007, Classificação, Solubilização, Lixiviação e Amostragem de Resíduos.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas** NBR 11174, referente ao Armazenamento de Resíduos Sólidos Classes II - Não Inertes e Classe III - Inertes;
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas** NBR 11175, referente à Incineração de Resíduos Perigosos - Padrões de Desempenho.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas** NBR 12235, referente ao Armazenamento de Resíduos Sólidos Perigosos;
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas** NBR 12810, referente à Coleta de Resíduos de Serviço de Saúde ;
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas** NBR 12980, referente à Coleta, Varrição e acondicionamento de Resíduos Sólidos Urbanos;
- AKHTER, H.; BUTLER, L.G.; CARTLEDGE, F.K. and TITTLEBAUN, M.E.** "Immobilization of As,Cd,Cr and Pb -Containing Soils by using Cement or Pozzolanic Fixing Agents" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 145-155.
- BAIN, D.C. & SMITH, B.L.F.** "Chemical Analysis" in *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Editado por M.J. Wilson, ed. Chapman e Hall, Londres 300- 332, 1994.
- BARTH, E.F.** "An overview of the history, present status and future directions of Solidification/Stabilization Technologies for Hazardous Waste Treatment" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 103-109.
- BATCHELOR, B.** "Leach Models: Theory and Application" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 225-266.
- BOYD, S. A.; JAYNES, W. F. E ROSS, B. S.** "Immobilization of Organic Contaminants by Organo-Clays: Aplication to Soil Restoration and Hazardous Waste Containment" in *Organic Substances and Sediments in Water*. Vol 1 - Humics and Soils. Lewis Publishers. 181- 200, 1991.
- BOYD, S.A.; LEE, J.F. e MORTLAND, M.M.** "Attenuating organic contaminant mobility by soil modification". *Nature* 133(26): 345-347, 1988.
- CHAMIE, S.L.** "Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matrizes de cimento". Dissertação apresentada à EP-USP para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. São Paulo, 1994.
- CHENG, K. Y. ; BISHOP, P.L.** "Developing Kinetic Leaching Model for Solidified Stabilized hazardous Wastes" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 213-224.
- CHIOU, C.T.; PETERS, L.J. e FREED, V. H.** "A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds". *Science* 206:831- 832, 1979

CLAUDIO, J.R., "Resíduos Sólidos Perigosos: Solidificação de lamas galvânicas com cimentos" .Dissertação apresentada a EP - USP para obtenção do título de Mestre em Engenharia, São Paulo, 1987

Clean Water Act - CWA, de 1977 (PL 95-217)

CLOOS, P.; BADOT, C. e HERBILLON, A. "Interlayer Formation of Humin Smectites". *Nature* Vol. 289: 391-393, 1981.

COCKE, D.L. "The Binding Chemistry and Leaching Mechanisms of Hazardous Substances in Cementitious Solidification Stabilization Systems" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 231-253.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, "Resíduos Sólidos Industriais - Série Atas VI", São Paulo, CETESB/ASCETESB, 1985.

CONNER, J.R.; LI, A. ; COTTON. S. " Stabilization of Hazardous Waste Landfill Leachate Treatment Residue" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 111-121.

COTE, P.L. e HAMILTON, D.P. "Evaluation of Pollution Release from Solidified Aqueous Wastes Using a Dynamic Leaching Test". in Proc. Hazardous Wastes and Environmental Emergencies Conference, 302-308, 1984.

DAMATO, M. "*Estudo da influência do Nível de Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo na sua Toxicidade, Empregando Diferentes Espécies Indicadoras*". Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Hidráulica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997.

DANIALI, S. "Solidification/Stabilization Of Heavy Metals In Latex Modified Portland Cement Matrices" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 225-230.

DELLAMANA, J. C. "Uso de microsilica como aditivo na imobilização de rejeitos radioativos em cimento" Dissertação de Mestrado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 1995.

EASTMAN, M.P.; HAGERMAN, M.E.; ATTUSO, J.L.; BAIN, E.D. e PORTER, T.L. "Polimerization of Benzene and Aniline on Cu(II)- Exchanged Hectorite Clay Films: A Scanning Force Microscope Study". *Clays and Clays Minerals*, Vol. 44, No 6, 769-773, 1996.

ECKENFELDER, W.W.; FORD, D.; MALINA, J.; DAVIS, E. KRENKEL, P. e WEBER, W.J. "Manual of Treatment Processes" Vol. 1 Environmental Science Corporation - Water Resource Management Series, 1970.

EPA - Publication "*Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste*".1986

EPA - Seminar Publication "*Corrective Action: Technologies and Applications*". 1989

EVANS, J. C.; PANCOSKI, S.E. & ALTHER, G. "Organic Waste Treatment with Organically Modified Clays" *Third International Conference on New Frontiers for Hazardous Waste Management*, Pittsburgh,sept. 10-13. EPA 600/9-89/072, 1989

FAUST, S.D. e ALY, P.M. "Adsorption Processes for Water Treatment" . Butterworth Publishers, 509p, 1987.

Federal Water Pollution Control Act - FWPCA, revisado em 1972 (PL 92-500)

- FOGLER e SRINIVASAN** "Use of Clay Based Adsorbents for the Removal of Chlorinated Dioxins and Bifenyls from Industrial Wastewaters". Proc. 3rd World Congress of Chemical Engineering, Tokyo. 623-627, 1986.
- GAST, R.G.** "Alkali metal exchange on Chambers montmorillonite" Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36:14-19, 1972.
- GAST, R.G.** "Standard free energies of exchange for alkali metal cations on Wyoming Bentonite". Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33:37-41, 1969.
- GILBERT, M. e BLADEL, R.** "Thermodynamics and thermochemistry of the exchange reaction between NH_4^+ and Mn^{2+} in a montmorillonite clay". J. Soil Sci. 21:38-49, 1970
- GILBERT, M. E BLADEL., R.** "Thermodynamics and thermochemistry of the exchange reaction between NH_4^+ and Mn^{2+} in a montmorillonite clay". J. Soil Sci. 21:38-49, 1970.
- GILLIAN, T.M. ; SPENCE, R.D.** "Solidification/ Stabilization of Technetium in Cement-based Grouts". Journal of Hazardous Materials, 24 (1990) 189-197.
- HAMAKER, J.W. ; HAQUE, R. e FREED, V.H.** "Environmental Dynamics of Pesticides" Plenum Ed., New York, 1975.
- HAMAKER, J.W. e THOMPSON, J.M.** "Organic Chemicals in The Soil Environment" . Dekker Ed., New York, 1972.
- HARTLEY, G.S.** "Herbicides and the Soil". E.K. Woodford and G.R. Sagar, Eds. Blackwell, Oxford, p. 63, 1960.
- HOLMES, T.T.** "Comparison of Contaminant Leachability to Quantity of Binder Material" Journal of Hazardous Materials, 24 (1990) 267-276.
- HUTCHEON, A T.** "Thermodynamics of cation exchange on clay: Ca-K-montmorillonite". J. Soil Sci. 17:339-355, 1966
- KELLEY, W.P.** "Cation Exchange in Soils". Reinhold, N.Y.: American Chemical Society, 1948.
- KUSSAMA, A.C.; ROCHA, A.A.; LUTTENBARCK, B.; FERRARI, I. GARCIA, M. e TOMITA, N.Y.** "Interligação Braço do rio Taquacetuba, na Billings, com o Reservatório do Guarapiranga: Alternativas de produção e riscos à Saúde Pública. Revista do Instituto de Engenharia - No. 520: 38-50, 1997.
- LA GREGA, M.D.; BUCKINGHAM, P.L. and EVANS, J.C.** "Hazardous Waste Management - Stabilization and Solidification " McGraw-Hill International Editions - Civil Engineering Series, Chap. XI: 641 - 704, 1994.
- LA GREGA, M.D.; EVANS, J. C. ; ACUNA, C. O. ; ZARLINSKI, S.J. AND HALL, D.** "Stabilization of Acidic Refinery Sludges" Journal of Hazardous Materials, 24 (1990) 169-187.
- LEE, J.F; MORTLAND, M. M.; CHIOU, C.T.; KILE, D. E. e BOYD, S. A** "Adsorption of Benzene, Toluene, and Xilene By Two Tetramethylammonium-Smectites Having Different Charges Densities". Clays and Clay Minerals 38:113-120, 1990.
- MAHALINGAN, R. e POWELL, M.R.** " Continuous solidification/stabilization processing of hazardous wastes through polymeric microencapsulation". Washington, Princeps, 1991

MALONE, P.G.; JONES, L.W. and LARSON, R.J. "Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste", SW-872, Office of Water and Waste Management, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, Sep. 1982.

MANSOORI, G.A. " Arterial Blockage / Fouling In The Petroleum And Natural Gas Industries" Thermodynamics Research Laboratory, Chemical Engineering Department, UNIVERSITY OF ILLINOIS, May 8, 1998.

MC BRIDE, M.B. "Environmental Chemistry of Soils". Oxford University Press, NY, 1994

MEANS, J. L. ; SMITH, L.A.; NEHRING, K. W.; BRAUNING, S.E.; GAVASKAR, A.R. SASS, B.M.; WILES, C.C. & MASHNI, C.I. N "The Application of Solidification/ Stabilization to Waste Materials" Battelle Environmental Systems and Technology Division - Columbus Ohio e US Environmental Protection Agency - Risk Reduction Engineering Laboratory - Cincinnati, Ohio. Lewis Publishers, 1995.

MORTLAND, M.M.; SUN, S. E BOYD, S.A. "Clay-Organic Complexes as Adsorbents for Phenol and Chlorophenols" *Clays and Clays Minerals* 34:581-586, 1986.

Ocupacional Safety and Health Act - OSHA, de 1970

OHASHI,H.; NAKAZAWA, H. "The Microstructure of Humic Acid-Montmorillonite Composites". *Clay Minerals* 31: 347-354, 1996.

ORTEGO, J.D. "Spectroscopic and Leaching Studies of Solidified Toxic Metals " *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 137-144.

PIGNATELLO, J.J. "Competitive effects in the Sorption of Nonpolar Organic Compounds by Soils" in *Organic Substances and Sediments in Water - Vol. 1 Humics and Soils*. Robert Baker eds. Lewis Publishers, 16:291-307, 1991.

RCRA - Resource Conservation and Recovery Act de 1976 (PL 94-580),

ROCHA, A.A. e NEDER, L.T.C. "Agravos Sanitários e Ambientais Decorrentes do Tratamento e/ou Disposição de Resíduos Sólidos Nas Áreas de Proteção de Mananciais - RMSP - Região Metropolitana de São Paulo" *Revista do Instituto de Engenharia* 54 - No. 521: 55-64, 1997.

Safe Drinking Water Act - SDWA, de 1974 (PL 93-523

SAITO, L.M. et al. "Encapsulamento de Resíduos Industriais Perigosos". Trabalho apresentado no 13º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Maceió, 1985.

SANTOS, P.S. "Identificação Mineralógica de Argilas - I - Análise Química e Capacidade de Troca de Cátions". in *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2a. ed. Editora Edgard Blucher, 1992

SHARON, M.S.; MILERS, J.R.W. ; HARRIS E MC EWEN, F.L. "Behavior of 12 Pesticides in Soil and Aqueous Suspensions of Soil and Sediment" *Water Res.* 14: 1095-1100, 1980.

SOUNDARAJAN, R. "An overview of Present day immobilization technologies" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 199-212.

SPARKS, D.L. "Environmental Soil Chemistry", Academic Press, San Diego, 1995.

SPOSITO, G. "Chemistry of Soils". Oxford University Press, NY, 1989

SRINIVASAN, K.R. e FOGLER, H.S.; GULARI, E.G., NOLAN T.F. e SHULTZ, J.S. "The removal of Trace Levels of dioxins from wastewaters by sorption on modified clay". *Environ. Progress* 4, 239-245, 1985

SRINIVASAN, K.R. e FOGLER, H.S. "Use of Inorgano-Organo Clays in the removal of Priority Pollutants From Industrial Wastewaters; Structural Aspects" *Clays and Clays Minerals*, Vol. 38, No 3, 277-286, 1990.

STEGEMANN, J. "Results of a Cooperative Study of Twelve Test Methods for Solidified Waste Characterization" . in Proc. 34th Ontario Industrial Waste Conference, Toronto, Canada, Jun. 1987

SWOBODA, A.R. e THOMAS, G.W. " " . *J. Agric. Food Chem.* 16, 923, 1968

TCHOBANOGLIOUS, G. e BURTON, F. "Metcalf e Eddy - Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse" Mc Graw Hill, 3rd. ed. 1991.

THOMA, G.L.; KOULERMO, A.C.; VALSRAJ, K.T.; REIBLE, D.D. e THIBODEAUX, L.J. "The Effects of Pore-Water Colloids on the Transpor of Hydrophobic Organic Coumpounds from Bed Sediments" in *Organic Substances and Sediments in Water - Vol. 1 Humics and Soils*. Robert Baker edts. Lewis Publishers, 13:231-250, 1991.

Toxic Substances Control Act - TSCA, de 1976 (PL 94-469)

UNDABEYTIA, T ; MORILLO, E. e MAQUEDA, C. "Adsorption of Cd and Zn on a Montmorillonite in the presence of a cationic pesticide" *Clay Minerals* 31: 485-490, 1996.

VILIPULANANDAN, C.; KRISHNAN, S. "Solidification /Stabilization of Phenolic Waste with Cementitious and Polymeric Materials" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 123-136.

WEITZMAN, L. "Factors for Selecting appropriate Solidification/Stabilization Methods" *Journal of Hazardous Materials*, 24 (1990) 157-168.

WHO - World Health Organization " *Environmental Health Criteria 20 - Selected Petroleum Products*" IPCS - International programme on Chemical Safety, Geneva, 1982.

WILES, C.C. "A Review of Solidification/Stabilization Technology", *Journal of Hazardous Materials*, 14: 5-21, 1987.