

ESTUDO DE REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR BORRA OLEOSA ÁCIDA UTILIZANDO A TÉCNICA DE ENCAPSULAMENTO

José Waldomiro Jiménez Rojas

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

**Porto Alegre
Março de 2007**

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

Professor Nilo Cesar Consoli, Ph.D.
Orientador

Professor Fernando Schnaid, Ph.D
Coordenador do PPGEC

BANCA EXAMINADORA

Professor Antônio Thomé (Universidade de Passo Fundo)
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Professor Fernando Schnaid (UFRGS)
PhD pela University of Oxford – United Kingdom

Professor Juan Antonio Altamirano Flores (UFRGS)
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul
D.SC pela Université de Poitiers, França

Professora Karla Salvagni Heineck (UFRGS)
Dr^a. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

J61e Jiménez Rojas, José Waldomiro
Estudo de remediação de solo contaminado por borra oleosa ácida utilizando a técnica de encapsulamento / José Waldomiro Jiménez Rojas. – 2007.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2007.

Orientador: Prof. Dr. Nilo César Consoli

1. Contaminação do solo. 2. Cimento Portland. 3. Resíduos perigosos – Encapsulamento. 4. Borra oleosa ácida. I. Consoli, Nilo Cesar, orient. II. Título.

CDU-628.39(043)

*Dedico este trabalho aos meus pais José
Orlando e Dilce Annelise, a minha irmã Joseane
e a minha querida Juliana.*

AGRADECIMENTO

Ao Professor Nilo César Consoli pela orientação, apoio, confiança, entusiasmo e contribuições importantes na elaboração deste trabalho.

À professora Karla Salvagni Heineck pela amizade, incentivo e inestimável colaboração.

Aos professores Fernando Schnaid e Juan Antonio Altamirano Flores pela atenção, auxílio e motivação.

Ao professor Carlos Pérez Bergmann e ao Laboratório de Materias Cerâmicos LACER-UFRGS pelas análises granulométricas.

Aos Professores do curso de Engenharia Civil da Universidade de Passo Fundo em especial aos professores Adalberto Pandolfo, Henrique Pizzo e Fernando Pugliero pelo incentivo acadêmico e pessoal.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sua coordenação e quadro de funcionários, pela oportunidade, dedicação e aprimoramento científico e educacional.

Ao corpo técnico da Refinaria pela ajuda financeira para a realização das análises químicas e físico-químicas deste trabalho.

A todos os colegas de turma e amigos do LEGG – ENVIRONGEO por todas as alegrias e momentos inesquecíveis. Em especial aos colegas Rodrigo Caberlon, Francisco Dalla Rosa e Guilherme Righetto - Paulista.

Aos amigos e colegas Anderson Fonini, Julio César, Luizmar Lopes e Marcelo Hansen, pelas conversas, diversões, discussões, plenárias e os mais variados e diversos eventos.

Ao Alberto por todas as dicas e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos que juntos formamos a Genial Cúpula do Acampamento e Fórum da Prainha.

Aos Amigos Airton e Vera pela amizade, cafezinho, alimentação e companhia.

Ao Sport Club Internacional meu louco amor colorado. Campeão do Mundo.

À minha querida irmã Joseane pela ajuda e presença, sempre muito, importante.

À minha negrinha Juliana por toda paciência, carinho, companhia, amor e compreensão ao longo deste trabalho.

De forma especial e carinhosa agradeço aos meus pais José Orlando e Dilce Annelise pelo amor, apoio, incentivo e por sempre compartilhar os meus ideais e sempre os alimentarem.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT	xix
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 Relevância e justificativa da pesquisa	1
1.2 Objetivo geral	3
1.3 Objetivos específicos	4
1.4 Conceitos preliminares e definições básicas	4
1.5 Organização da dissertação	5
CAPÍTULO 2.....	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Considerações iniciais	7
2.2 Técnica de encapsulamento de contaminantes	7
2.2.1 Tratamento <i>in situ</i> – <i>ex situ</i>	10
2.2.2 Vantagens e desvantagens do emprego da técnica de encapsulamento.....	12
2.3 Comportamento físico e químico dos solos contaminados encapsulados	13
2.3.1 Resistência à compressão simples	14
2.3.2 Durabilidade	15
2.3.3 Condutividade hidráulica.....	15
2.3.4 Lixiviação	18
2.4 Estabilização solo/cimento	19
2.5 Calor de hidratação do cimento	22
2.6 Dinâmica e interação solo contaminante	25

2.6.1	Mobilidade dos metais pesados	29
CAPÍTULO 3.....		31
PROGRAMA EXPERIMENTAL.....		31
3.1	Considerações iniciais	31
3.2	Programa de ensaios	33
3.2.1	Ensaio preliminares de caracterização e análise química do solo.....	35
3.2.2	Definição das dosagens	35
3.2.3	Calor de hidratação do cimento	35
3.2.4	Análises do comportamento físico	37
3.2.5	Análises do comportamento químico	38
3.3	Materiais utilizados.....	39
3.3.1	Solo	39
3.3.2	Cimento	40
3.3.3	Água	43
3.3.4	Borra oleosa ácida	43
3.4	Métodos utilizados.....	45
3.4.1	Coleta e análise das amostras	45
3.4.2	Ensaio de caracterização geotécnica.....	47
3.4.3	Preparação dos corpos-de-prova.....	49
3.4.4	Ensaio de resistência à compressão simples	51
3.4.5	Ensaio de durabilidade.....	51
3.4.6	Determinação do calor de hidratação	53
3.4.7	Ensaio de condutividade hidráulica	55
3.4.8	Ensaio de lixiviação em coluna.....	57
3.4.9	Análises químicas e físicas do lixiviado.....	59
CAPÍTULO 4.....		61
APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS		61
4.1	Considerações Iniciais	61
4.2	Análises químicas do solo	61
4.2.1	Determinação de hidrocarbonetos e óleos e graxas.....	61
4.2.2	Análises básicas da amostra não contaminada	62
4.3	Caracterização do solo.....	63

4.3.1	Análise granulométrica.....	64
4.3.2	Limites de Atterberg.....	64
4.3.3	Índices físicos e condutividade hidráulica do solo.....	65
4.3.4	Classificação do solo.....	66
4.3.5	Ensaio de compactação Proctor normal.....	66
4.4	Monitoramento do calor de hidratação.....	69
4.5	Análise do comportamento físico.....	73
4.5.1	Resistência à compressão simples.....	73
4.5.2	Durabilidade.....	76
4.5.3	Condutividade hidráulica.....	83
4.5.4	Correlação dos resultados quanto ao comportamento físico.....	85
4.5.5	Correlação dos resultados quanto ao comportamento físico versus calor de hidratação.....	87
4.5.6	Análise global das correlações.....	92
4.6	Análise do comportamento químico.....	94
4.6.1	Lixiviação em coluna.....	94
4.6.2	Análise físico-química do lixiviado.....	95
4.6.3	Avaliação da redução de poluentes quanto ao comportamento químico.....	108
4.7	Análise global do encapsulamento de borra oleosa ácida.....	110
CAPÍTULO 5.....		114
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....		114
5.1	Conclusões e considerações.....	114
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		121

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Processo de encapsulamento <i>in situ</i> . (IDEACHIP, 2006).....	11
Figura 2.2: Diagrama do processo de encapsulamento do solo <i>ex situ</i> . (SUTHERSAN, 1997)	12
Figura 2.3: Plaquetas de argila caolinita e montmorilonita (MITCHELL, 1993).	16
Figura 2.4: Taxa de liberação de calor de uma pasta de cimento Portland durante a pega e o período inicial de endurecimento utilizando um calorímetro de condução (Adaptado de Mehta & Monteiro, 1994).	23
Figura 2.5: Calor de hidratação da pasta de cimento referência (0%) e das pastas com adição de 5%, 15% e 25% do PAE em relação à massa de cimento, ao longo do tempo. (Adaptado de Vargas, 2002).	24
Figura 2.6: Representação do transporte de contaminante por dispersão (Delgado, 2002).	27
Figura 2.7: Principais processos de controle para reter as concentrações de metais pesados presentes no solo (MATTIGOD, et al., 1981 em MCLEAN & BLEDSOE, 1992).	29
Figura 2.8: Solubilização de alguns metais pesados em função do pH (LAGREGA et al., 2001).	30
Figura 3.1: Delineamento do programa experimental utilizado nesta pesquisa.	32
Figura 3.2: Valas preenchidas com borra ácida (SILVA, 2005).	33
Figura 3.3: Localização da jazida de solo e depósitos de borra oleosa ácida.	39
Figura 3.4: Foto aérea da área em estudo (SILVA, 2005).	40
Figura 3.5: Evolução média da resistência à compressão dos distintos tipos de cimento Portland. (ABCP, 2002).	41
Figura 3.6: Distribuição granulométrica, determinada a laser, do cimento Portland CP V – ARI.	42
Figura 3.7: Resíduo borra oleosa ácida.	45
Figura 3.8: Identificação e local de coleta do solo (Adaptado de SILVA, 2005).	46
Figura 3.9: Escavação para a coleta do solo.	46
Figura 3.10: Condições de acondicionamento das amostras de solo.	47

Figura 3.11: Molde tri-partido	50
Figura 3.12: Molde cilíndrico utilizado para a moldagem dos ensaios de lixiviação em coluna.	50
Figura 3.13: Escova de tiras de chapa de aço SAE 1020 n°26.....	52
Figura 3.14: Equipamento de aquisição de dados e monitoramento do calor de hidratação – ENVIRONGEO/UFRGS.....	54
Figura 3.15: Equipamento permeâmetro de parede flexível – ENVIRONGEO/UFRGS.	55
Figura 3.16: Equipamento de lixiviação em coluna – ENVIRONGEO/UFRGS.....	58
Figura 3.17: Pedras porosas confeccionadas de material acrílico (inerte).	58
Figura 4.1: Perfil do solo coletado.	63
Figura 4.2: Distribuição granulométrica do solo em estudo.....	64
Figura 4.3: Curvas de compactação do solo natural, solo + 10% de cimento e solo + 10% de cimento + 6% de borra oleosa ácida.....	67
Figura 4.4: Curvas de compactação do solo natural, solo + 20% de cimento e solo + 20% de cimento + 2% e 6% de borra oleosa ácida.....	68
Figura 4.5: Calor de hidratação da pasta de cimento e das pastas com adição de 5% e 15% de borra oleosa ácida em relação à massa de cimento, ao longo de 24 horas.....	70
Figura 4.6: Curvas de hidratação das misturas de solo com 10% de cimento e crescentes quantidades de borra oleosa ácida.	71
Figura 4.7: Curvas de hidratação das misturas de solo com 20% de cimento e crescentes quantidades de borra oleosa ácida.	72
Figura 4.8: Resistência à compressão simples das variadas misturas de solo/cimento e solo/cimento/borra oleosa ácida.	74
Figura 4.9: Planos de ruptura: (a) 20% de cimento + 2% de contaminante; (b) 10% de cimento + 6% de contaminante.	75
Figura 4.10: Variação volumétrica dos corpos-de-prova com 10% de cimento e 0%, 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida.....	77
Figura 4.11: Variação volumétrica dos corpos-de-prova com 20% de cimento e 0%, 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida.....	77
Figura 4.12: Perda de massa em relação à porcentagem de borra oleosa ácida e cimento nas amostras.....	80
Figura 4.13: Corpos-de-prova antes e após 6 ciclos de molhagem, secagem e escovamento: (a) 6% de borra + 10% de cimento (sem ciclo); (b) 6% de borra + 20 % de cimento (com ciclo); 6% de borra + 10% de cimento (com ciclo).	81

Figura 4.14: Comportamento da resistência à compressão simples dos corpos-de-prova submetidos ou não a ciclos de molhagem e secagem.....	82
Figura 4.15: Condutividade hidráulica de amostras contaminadas e tratadas com cimento Portland.....	83
Figura 4.16: Resistência à compressão simples versus perda de massa.....	85
Figura 4.17: Resistência à compressão simples versus condutividade hidráulica.....	86
Figura 4.18: Calor de hidratação versus resistência a compressão simples.....	87
Figura 4.19: Tempo para a máxima temperatura versus resistência a compressão simples....	88
Figura 4.20: Calor de hidratação versus perda de massa.....	89
Figura 4.21: Tempo para a máxima temperatura versus perda de massa.....	90
Figura 4.22: Calor de hidratação versus condutividade hidráulica.....	91
Figura 4.23: Tempo para a máxima temperatura versus condutividade hidráulica.....	91
Figura 4.24: Relação entre temperatura e tempo máximo de hidratação versus resistência a compressão simples.....	93
Figura 4.25: Relação entre temperatura e tempo máximo de hidratação versus perda de massa.....	93
Figura 4.26: Aspecto visual do lixiviado: (a) amostra natural, (b) 6% de borra oleosa ácida, (c) 6% de borra oleosa ácida + 10% de cimento, (d) 6% de borra oleosa ácida + 20% de cimento.....	95
Figura 4.27: Concentração de Alumínio versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.....	98
Figura 4.28: Concentração de Cádmio versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.....	98
Figura 4.29: Concentração de Chumbo versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.....	99
Figura 4.30: Concentração de Magnésio versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.....	99
Figura 4.31: Concentração de Níquel versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.....	100
Figura 4.32: Concentração de Zinco versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.....	100
Figura 4.33: Demanda Química de Oxigênio das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.....	102
Figura 4.34: Demanda Bioquímica de Oxigênio das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.....	102

Figura 4.35: Relação DQO/DBO para cada dosagem de cimento e borra oleosa ácida analisada.	103
Figura 4.36: Concentração de Sólidos Suspensos das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.	104
Figura 4.37: Condutividade elétrica das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.	105
Figura 4.38: Concentração de Cloretos no lixiviado das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.	106
Figura 4.39: Concentrações de Sulfato no lixiviado das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação do índice de inibição (Okino et al., 2004).....	25
Tabela 2.2: Processos que controlam o transporte de contaminantes. (DELGADO, 2002). ...	26
Tabela 3.1: Proporções dos materiais para os ensaios de calor de hidratação cimento/água/borra	36
Tabela 3.2: Proporções dos materiais para os ensaios de calor de hidratação solo/cimento/água/borra	36
Tabela 3.3: Proporções dos materiais para os ensaios de resistência a compressão simples (RCS).....	37
Tabela 3.4: Proporções dos materiais para os ensaios de durabilidade (DUR) - NBR 13554 / Método de IOWA.....	37
Tabela 3.5: Proporções dos materiais para os ensaios de condutividade hidráulica (CH).....	38
Tabela 3.6: Proporções dos materiais para os ensaios de lixiviação em coluna (Lix).....	38
Tabela 3.7: Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (ABCP, 2002).....	41
Tabela 3.8: Características físicas e mecânicas do cimento tipo CP V- ARI. (MONTARDO, 1999).....	42
Tabela 3.9: Resultados dos ensaios de massa bruta. (laudos de caracterização, 2004 apud Silva, 2005).....	44
Tabela 3.10: Resultados dos ensaios de solubilização. (laudos de caracterização, 2002 apud Silva, 2005).....	44
Tabela 3.11: Parâmetros e metodologias analisadas no lixiviado.....	60
Tabela 4.1: Resultados das análises químicas do solo.....	62
Tabela 4.2: Análise química total do solo estudado.....	63
Tabela 4.3: Limites de Atterberg e atividade coloidal do solo natural.....	65
Tabela 4.4: Resultados dos índices físicos e condutividade hidráulica do solo.....	65
Tabela 4.5: Classificação do solo	66

Tabela 4.6: Parâmetros ótimos de compactação e médias adotadas para misturas contendo 10% de cimento.	67
Tabela 4.7: Parâmetros ótimos de compactação e médias adotadas para misturas contendo 20% de cimento.	68
Tabela 4.8: Dados das curvas tempo versus temperatura e índice de inibição.....	70
Tabela 4.9: Dados das curvas temperatura versus tempo para as misturas de solo/cimento e solo/cimento/borra oleosa ácida.	72
Tabela 4.10: Resistência à compressão simples do solo/cimento/borra oleosa ácida.	73
Tabela 4.11: Variação volumétrica para amostras encapsuladas e contaminadas.....	78
Tabela 4.12: Valores de limites de expansão e contração propostos por Nogami & Villibor (1995), para fins de pavimentação com solos tropicais.....	79
Tabela 4.13: Perda de massa da diferentes combinações de cimento e borra oleosa ácida.....	80
Tabela 4.14: Resistência à compressão simples de corpos-de-prova submetidos e não submetidos a ciclos de molhagem e secagem.....	82
Tabela 4.15: Resultado dos ensaios de condutividade hidráulica.	84
Tabela 4.16: Dados referentes aos ensaios e coletas do lixiviado.	94
Tabela 4.17: Resultado das análises químicas e físico-químicas dos ensaios de lixiviação em coluna.	96
Tabela 4.18: Taxas de redução das amostras contaminadas e encapsuladas.....	109
Tabela 4.19: Resumo do comportamento físico e químico das amostras contaminadas e encapsuladas com cimento Portland.....	112
Tabela 4.20: Resumo do comportamento físico e químico das amostras contaminadas e encapsuladas com cimento Portland.....	113

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a/c	Relação água/cimento
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
B	Parâmetro de poro-pressão de <i>Skempton</i>
BOA	Borra Oleosa Ácida
CETESB	Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental (SP)
C _d	Coefficiente de durabilidade
Cmol _c /dm ³	Centimol de carga por decímetro cúbico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CNT	Concentração do parâmetro não tratado
CPO	Cimento Portland
CT	Concentração do parâmetro tratado
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
CP-V ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
CS3	Silicato tricálcico
C-S-H	Silicato cálcio hidratado
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
e	Índice de vazios
Eh	Potencial Redox
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
E/S	Estabilização e Solidificação
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental (RS)
HRB	<i>Highway Research Board</i>
IA	Índice de Atividade Coloidal

IP	Índice de Plasticidade
k	Condutividade Hidráulica
LC	Limite máximo estabelecido (CETESB e CONSEMA)
LD	Limite de detecção do método utilizado
LIX	Ensaio de lixiviação em coluna
LL	Limite de Liquidez
LP	Limite de Plasticidade
NBR	Norma Brasileira
ND	Não detectado
pH	Potencial de Hidrogênio
RCS	Resistência a Compressão Simples
RCPT	<i>Resistivity Cone Penetration Test</i>
SPT	<i>Standard Penetration Test</i>
S/S	<i>Stabilization/Solidification</i>
TDS	Total de Sólidos Dissolvidos
USCS	<i>Unified Soil Classification System</i>
w	Teor de umidade
$\omega_{ótima}$	Teor de umidade ótima de compactação
ω_{nat}	Umidade natural
γ_s	Peso específico real dos grãos
γ_n	Peso específico aparente natural
$\gamma_{dmáx}$	Peso específico máximo seco
γ_{sat}	Peso específico aparente saturado

RESUMO

ROJAS, J. W. J. **Estudo de Remediação de Solo Contaminado por Borra Oleosa Ácida Utilizando a Técnica de Encapsulamento**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Este trabalho tem como objetivo aplicar a técnica de encapsulamento, conhecida também como solidificação/estabilização, em um solo contaminado com crescentes quantidades do resíduo industrial borra oleosa ácida, utilizando como agente encapsulante o cimento Portland CP-V ARI. O programa experimental consistiu na realização de estudos pré e pós-tratamento, analisando fisicamente o solo através de ensaios de caracterização geotécnica, compactação, resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica. Quimicamente foram realizados ensaios de lixiviação em coluna e análises químicas e físico-químicas do lixiviado. Devido às elevadas temperaturas detectadas no momento das misturas de solo/cimento e borra oleosa ácida, foram realizados ensaios para o monitoramento da temperatura e o tempo de hidratação do cimento. Os resultados apontam que quanto maior a quantidade de borra oleosa ácida presente no solo tratado, maior é a temperatura de hidratação do cimento e mais rápido atinge o pico máximo, resultando em menor resistência à compressão simples e maior perda de massa. Em amostras sem cimento, a condutividade hidráulica diminui com o aumento de borra oleosa ácida, quando adicionado cimento a condutividade hidráulica inicialmente diminui com o acréscimo de borra oleosa ácida, mas volta a aumentar com quantidades maiores de contaminante. A técnica de encapsulamento mostrou-se eficiente quanto à redução dos metais pesados, devido, principalmente, ao aumento do pH e a precipitação de tais elementos. Porém não se mostrou eficiente quanto ao sulfato, condutividade elétrica e demanda química de oxigênio.

Palavras-chave: Encapsulamento; Borra oleosa ácida; Cimento Portland; Solo.

ABSTRACT

ROJAS, J. W. J. Study for Repairing Soil Contaminated with Acidic Oily Sludge Using the Encapsulation Technique. 2007. Dissertation (M.Eng. in Geotechnics) – Graduate Course in Civil Engineering, UFRGS, Porto Alegre.

The objective of this study is applying the encapsulation technique, also known as solidification/stabilization, in soil contaminated with increasing amounts of acidic oily sludge industrial residues, using Portland cement CP-V ARI as the encapsulating agent. The experimental program consisted of studies pre and post-treatment, in which the soil was physically analyzed through geotechnical characterization testings, compactation, unconfined compressive strength, duration and hydraulic conductivity tests. In chemical terms, column leach testings were conducted, along with chemical and physical-chemical analyses of the leachate. Due to the high temperatures detected upon mixing soil/cement and the acidic oily sludge, tests were conducted to monitor the temperature and the hydration rate of the cement. The results show that the greater the amount of acidic oily sludge in the treated soil, the higher the temperature necessary to hydrate the cement and the faster it reaches the maximum peak, which results in less unconfined compressive strength and greater mass loss. In samples without cement, the hydraulic conductivity reduced upon increasing the amount of acidic oily sludge. When cement is added, the hydraulic conductivity initially decreases with the acidic oily sludge, but it increases again with greater amounts of the substance. The encapsulation technique proved to be efficient in the reduction of heavy metals, due mainly to the pH increase and the precipitation of such components. However, the technique did not prove to be efficient in relation to sulphate, and to the electrical conductivity and the chemical oxygen demand.

Key-words: Encapsulation; Acidic Oily Sludge; Portland cement; Soil.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Relevância e justificativa da pesquisa

Com a evolução e o desenvolvimento dos processos industriais, no Brasil, surgiram também grandes problemas de ordem ambiental, principalmente com a questão da disposição inadequada de resíduos industriais. Este fato ocasionou o surgimento de várias áreas contaminadas, resultando em degradações ambientais acentuadas, destacando a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas.

Os resíduos industriais, principalmente os gerados nas indústrias petroquímicas, constituem-se em um dos graves problemas sócio-ambientais do país, e são apontados como um dos grandes desafios para as áreas responsáveis pelas pesquisas em planejamento e operação do sistema de destino final de resíduos sólidos (PIRES et al., 2003).

Santos (2002) destaca que o resíduo mais abundante é o material oleoso, o qual apresenta capacidade adesiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10-20 vezes maior que o resíduo inicial. Principalmente devido ao elevado teor de óleo, este tipo de resíduo não pode ser simplesmente disposto em lagos ou diques, dando origem a um problema de relevância ambiental.

A indústria do petróleo é responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos oleosos e viscosos, formados durante as etapas de produção, transporte e refino. Segundo Oliveira (2002), a PETROBRAS, em decorrência de uma intensa atividade de exploração e produção de petróleo, gera um imenso volume de resíduo de borra oleosa em todas as suas unidades no País. A autora destaca também, que somente na Bacia de Campos - RJ, segundo levantamento efetuado em 1996, houve um acúmulo estimado em torno de 2.000 toneladas de borra oleosa e uma geração de 35 toneladas/mês.

Segundo Ururahy (1998), estes resíduos, denominados borras oleosas, são emulsões basicamente compostas por óleo, água, sólidos grosseiros, agentes tensoativos e estabilizadores. Características como a composição extremamente variável dificulta o seu reaproveitamento.

Conforme PINTO et al. (2005), apenas cerca de 3 milhões de toneladas de resíduos industriais foram tratados no país em 2004, sendo que o Brasil gera em torno de 53 milhões de toneladas de resíduos industriais por ano. Somente na região metropolitana de São Paulo, a CETESB em 2006 identificou cerca de 1.800 áreas contaminadas. Destas áreas comprovadamente contaminadas, 279 são de atividades industriais.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 1999) destaca que são diversos os problemas causados pela presença de áreas contaminadas, que vão desde a restrição do uso e ocupação do solo, com conseqüente redução do valor imobiliário do local e seu entorno, até o comprometimento da saúde pública e ecossistemas locais.

Em função deste panorama, crescem as iniciativas de programas de preservação e gerenciamento ambiental, como também estudos de medidas para o controle e remediação de áreas contaminadas, além de estudos tecnológicos capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos resíduos industriais.

Azambuja (2002) relata que existem inúmeros processos de controle e remediação de solos contaminados, dentre estes processos a maioria das soluções passa pela remoção do solo contaminado, confinando o material em aterros de resíduos sólidos ou dispendo em landfarmings. No entanto, Schwarz et al. (2006) destaca que a remoção completa do solo contaminado ou do contaminante é impossível e/ou excessivamente cara; dentro disso, a atenção principal está sendo dada para o isolamento e a retenção através de meios que possibilitem o controle da migração do contaminante.

Entre os métodos de retenção ou imobilização de materiais contaminados pode-se citar o processo de solidificação/estabilização ou encapsulamento de contaminantes, este método é utilizado para transformar materiais sólidos ou líquidos potencialmente poluentes em materiais sólidos menos poluentes ou não poluentes.

A tecnologia de solidificação/estabilização vem se tornando uma importante alternativa de tratamento para a disposição de resíduos perigosos em aterros e controle de áreas

contaminadas, pois provê o melhoramento das características físicas e toxicológicas do resíduo e/ou solo, facilitando o seu gerenciamento de forma segura e eficaz. Além disso, o custo do processo de solidificação/estabilização tem sido considerado baixo em relação a outras técnicas de tratamento, fator este que tem impulsionado o desenvolvimento desta tecnologia nos últimos anos (OLIVEIRA, 2003).

Para a *U.S. Army Corps of Engineers* (USACE, 1995), após a aplicação da técnica de encapsulamento alguns ensaios tornam-se necessários para a análise da efetividade do método, os quais consistem em análises químicas e físicas do composto tratado. As análises químicas são realizadas com base em ensaios de lixiviação e extração química. Fisicamente, são realizadas análises de compactação, resistência à compressão simples, permeabilidade, durabilidade, entre outros.

A técnica de encapsulamento de solo contaminado através da adição de agentes cimentantes tem sido alvo de estudos de diversos pesquisadores do Brasil e de outros países (MAYERS & EAPPI, 1992; IBÁÑEZ et al., 1998; NEDER et al., 1999; KLICH et al., 1999; PARK et al., 2000; VALLS et al., 2000; LI et al., 2001; ASAVAPISIT et al., 2001; OLIVEIRA, 2002; PIETROBON et al., 2002; STEGEMANN et al., 2002; SILVEIRA et al., 2003; KNOP, 2003; OLIVEIRA et al., 2003; YLMAZ et al., 2003; BRITO et al., 2004; CABERLON, 2004; YOKOZEKIA et al., 2004; SCHWARZ et al., 2006; TREZZA, 2006; entre outros).

Nesse contexto insere-se o presente trabalho, complementando os trabalhos de pesquisa realizados por Knop (2003) e Caberlon (2004) no Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil - UFRGS, em pesquisas de encapsulamento de solo contaminado por óleo diesel. Porém, neste caso específico, a técnica de encapsulamento é aplicada a um solo coletado próximo a uma área desativada de deposição do resíduo industrial borra oleosa ácida, proveniente do reprocessamento do óleo lubrificante usado.

O desenvolvimento desta pesquisa e a utilização da técnica de encapsulamento justificam-se devido, principalmente, à presença de áreas contaminadas pelo resíduo industrial borra oleosa ácida e a permanente poluição do solo e das águas subterrâneas destes locais, além da dificuldade de retirada do contaminante do solo, considerando-se também, os altos custos energéticos envolvidos no processo de incineração da borra oleosa ácida e o risco potencial de poluição do ar.

1.2 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa é aplicar a técnica de encapsulamento para um solo contaminado por borra oleosa ácida, analisando antes e depois do tratamento com cimento Portland, o comportamento físico e químico das misturas.

1.3 Objetivos específicos

- Caracterizar fisicamente, quimicamente e geotecnicamente o solo em estudo.
- Monitorar o calor de hidratação do cimento Portland, em amostras de solo/cimento/borra oleosa ácida e quando da adição parcial de borra oleosa ácida sobre o peso do cimento.
- Investigar a resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica de um solo contaminado por crescentes quantidades de borra oleosa ácida e encapsulado com cimento Portland.
- Realizar ensaios de lixiviação em coluna para o solo natural e o solo contaminado por crescentes quantidades de borra oleosa ácida e encapsulado por crescentes quantidades de cimento Portland, analisando quimicamente e fisicamente o líquido lixiviado.

1.4 Conceitos preliminares e definições básicas

Para o amplo entendimento de alguns conceitos e definições empregados e referidos na formulação e no desenvolvimento deste trabalho, são apresentadas a seguir algumas considerações preliminares:

- Encapsulamento: Conhecido mundialmente como solidificação/estabilização, é um processo que consta da adição de um agente cimentante como o cimento Portland e a cal, com o objetivo de propiciar menor solubilização de um contaminante, onde as partículas deste são envolvidas pelo agente cimentante. O encapsulamento se dá em duas fases: micro e macroencapsulamento, ou seja, por finas partículas de rejeitos ou até grandes blocos de contaminantes. Este processo propicia ganhos quanto à

trabalhabilidade, resistência e durabilidade. Portanto, o termo encapsulamento também é utilizado, nesta dissertação, como solidificação/estabilização.

- Estabilização: É o processo que transforma e mantém os constituintes perigosos de um resíduo ou contaminante em suas formas menos solúveis e tóxicas por meio de reações químicas, sendo que a natureza física do contaminante pode ou não variar durante este processo.
- Solidificação: Refere-se ao processo que gera, através de uma agente cimentante, uma massa sólida de resíduo tratado (monolítica), contribuindo para a melhoria de sua integridade estrutural e facilidade de manuseio e transporte.
- Lixiviação: É definido como o processo de extração de um componente pela percolação de um fluido, geralmente água, através de um elemento sólido. O fluido, após percolar pelo solo, é denominado lixiviado.
- Contaminante: Refere-se especificamente ao resíduo industrial denominado borra oleosa ácida.
- Solo Contaminado: Refere-se especificamente ao solo contaminado por borra oleosa ácida.

1.5 Organização da dissertação

A dissertação é composta de 5 capítulos, organizados de forma sistemática com o objetivo de obter-se uma melhor compreensão do estudo desenvolvido.

- O Capítulo 1 apresenta a introdução onde esta definida a relevância e a justificativa da pesquisa. Neste capítulo, também estão apresentados o objetivo geral, os objetivos específicos e os conceitos preliminares.
- No Capítulo 2 é apresentada a revisão de literatura compreendendo os tópicos referentes aos principais assuntos abordados nesta dissertação. Entre eles a técnica de encapsulamento de contaminantes, suas aplicações e diversos ensaios para a verificação da eficácia da técnica. Além da estabilização de solo/cimento, calor de hidratação do

cimento e mecanismos de transporte de contaminantes no solo, dando ênfase a mobilidade de metais pesados no solo.

- O capítulo 3 consiste na descrição do programa experimental, além da descrição dos materiais e equipamentos utilizados, dos detalhes de moldagem e preparação dos corpos-de-prova e dos métodos de ensaios.
- No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos pelo programa experimental, bem como as análises e discussões dos resultados.
- O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para as pesquisas futuras.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações iniciais

No decorrer deste capítulo é apresentada a revisão da literatura sobre a técnica de encapsulamento de contaminantes, suas definições e propriedades gerais. As características dos materiais encapsulados também são apresentadas nesta revisão, principalmente quanto às influências nos comportamentos físico e químico de solos contaminados e encapsulados.

Dando continuidade ao capítulo, será apresentada uma breve revisão da literatura quanto à hidratação do cimento, fundamentando conceitos básicos quanto ao monitoramento do calor de hidratação.

Finalmente, será apresentada uma revisão de literatura no que diz respeito à interação entre o solo e o contaminante, como também sobre os mecanismos de transporte e mobilidade dos metais pesados no solo, auxiliando na análise dos resultados obtidos nos diversos ensaios desta pesquisa.

2.2 Técnica de encapsulamento de contaminantes

Segundo Passos (2001), o encapsulamento, também chamado de estabilização e solidificação, é um estágio de pré-tratamento pelo qual os constituintes perigosos de um resíduo ou solo contaminado são transformados e mantidos em suas formas menos solúveis ou tóxicas.

Conforme Li et al. (2001), a técnica de encapsulamento é extensamente usada porque pode oferecer garantia de estabilização química de muitos contaminantes e produzir uma forma mecanicamente estável do resíduo.

A técnica de encapsulamento de contaminantes tem por objetivo produzir um estrado solidificado, diminuindo a área superficial e limitando a solubilidade e a transferência do contaminante quando exposto a um fluido lixiviante. O encapsulamento se dá por micro e macroencapsulamento, sendo que o primeiro é definido como um aglomerado de partículas já microencapsuladas, e o segundo como sendo o envolvimento das partículas unitárias do contaminante. (USACE, 1995; WILES, 1987).

De acordo com a *U.S. Army Corps of Engineers* (USACE, 1995), existem dois tipos básicos de reagentes para a técnica de solidificação/estabilização, os orgânicos e os inorgânicos. Os reagentes inorgânicos que são frequentemente utilizados para a aplicação da técnica de encapsulamento incluem o cimento Portland, cinza volante, cal, fosfatos e restos da queima de cal e produção de cimento. Segundo Caberlon (2004) todos estes reagentes têm basicamente o mesmo tipo de ingredientes ativos que levam às reações de solidificação/estabilização. Estes ingredientes ativos incluem SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Os agentes mais frequentemente empregados para o encapsulamento é o cimento Portland e a cal. Em termos físicos, o cimento apresenta uma resposta em um intervalo de tempo bem menor que o da cal, visto que a sua cura se dá em menos tempo. Quimicamente, ambos agem de forma a alcalinizar o ambiente, elevando o pH do composto, diminuindo a solubilidade dos contaminantes, uma vez que se sabe que a solubilidade dos mesmos é dependente do pH e diminui com o aumento do pH do meio (BAIRD, 2002; SAWYER, 1994 apud HEINECK et al., 2006). Fisicamente, ocorre a cimentação das partículas, causando uma diminuição da mobilidade do contaminante no interior do solo. Desta forma, a redução da mobilidade do contaminante pode ser acentuada pela alcalinização do ambiente e também pelo efeito da cimentação das partículas.

Para Stergemann et al. (2002), o encapsulamento com cimento Portland ou outro agente cimentante hidráulico é geralmente sugerido como melhor tratamento para rejeitos que não podem ser eliminados ou reciclados. Mayers & Eappi (1992) destacam que a utilização de materiais cimentícios tem sido usada há décadas no tratamento final para a disposição de rejeitos químicos e radiativos.

USACE (1995) ressalta que a técnica é aplicada preferencialmente à contaminantes constituídos essencialmente de metais pesados, pois a adição de cimento eleva o pH das

misturas, formando hidróxidos de metais, os quais são muito menos solúveis que outras espécies iônicas dos metais.

Muitos autores destacam a eficiência da técnica de encapsulamento para metais pesados utilizando agentes cimentantes (NEDER et al., 1999; YUKSELEN et al., 2001; MANGIALARDI et al., 2002; PIETROBON et al., 2002; YOUCAI et al., 2002; SANCHEZ et al., 2003; YLMAZ et al., 2003; TREZZA, 2006; VARGAS et al., 2006; entre outros).

Neste mesmo contexto, Neder et al. (1999) destacam que a tecnologia de encapsulamento constitui numa alternativa de tratamento para resíduos contendo contaminantes iônicos, como os metais pesados. Porém, Li et al. (2001) em estudos recentes demonstram que metais pesados podem reagir quimicamente com o cimento e afetar o enrijecimento e desenvolvimento de resistência no estágio de hidratação do cimento.

Quanto aos contaminantes orgânicos, Pollard et al. (1991) destacam que inúmeras pesquisas mostram que os resíduos orgânicos podem apresentar efeitos prejudiciais na hidratação de materiais cimentícios e pozolânicos. Os autores afirmam que mesmo em baixas concentrações, os resíduos orgânicos podem produzir mudanças micro e macroestruturais significativas nas propriedades de hidratação do cimento.

De acordo com Ylmaz et al. (2003), a solidificação/estabilização com cimento Portland em solos granulares contaminados por produtos orgânicos, especialmente em níveis elevados e com relações menores de 35% de cimento, torna a utilização de cimento imprópria. O autor ressalta que o sucesso da aplicação de encapsulamento para contaminantes orgânicos não é tão eficaz.

Entretanto, na literatura constam vários estudos que demonstram que a técnica de solidificação/estabilização pode ser aplicada para contaminantes orgânicos, com adição de agentes cimentantes. (WEITZMAN, 1990; FERNÁNDEZ, 2001; PASSOS, 2001; OLIVEIRA, 2002; KNOP, 2003; OLIVEIRA et al., 2003; BRAGA et al., 2002; SCHWARZ et al., 2006; CABERLON et al., 2006; entre outros).

Para Suthersan (1997), a baixos níveis, muitos compostos orgânicos podem ser estabilizados, mas alguns compostos podem interferir no processo de solidificação/estabilização. O autor explica que os contaminantes a base de óleos e graxas podem simplesmente cobrir os grãos de cimento, evitando a reação entre a água e o cimento. Alguns contaminantes orgânicos podem ser absorvidos pela superfície de cimento e retardar

severamente a hidratação do mesmo. Outros contaminantes orgânicos são agentes flocculantes, os quais destroem a dispersão dos grãos de cimento, o que é vital para a formação de uma estrutura cimentada.

Corroborando Suthersan (1997), a empresa de consultoria ambiental BMT Cordah Limited (2002) ressalta que elevados teores de hidrocarbonetos apresentam grande influência sobre as reações do cimento, os hidrocarbonetos impedem que a água entre em contato com os grãos do cimento, retardando a hidratação.

De uma forma geral, Oliveira et al. (2003) destaca que a tecnologia de encapsulamento é considerada uma forma segura de tratamento para uma variedade de contaminantes, incluindo os resíduos oriundos do petróleo. O autor destaca que a técnica de solidificação/estabilização é amplamente utilizada há mais de 30 anos em países como os Estados Unidos, Alemanha, França, Inglaterra e Japão. Porém no Brasil, esta tecnologia ainda é considerada recente e está basicamente direcionada ao tratamento de resíduos industriais classificados segundo a NBR 10.004 (1987) como Classe I (perigoso) e Classe II (não inerte).

No Brasil, tem-se constatado em diversas pesquisas que a técnica de encapsulamento tem sido explorada com o objetivo de desenvolver a tecnologia, facilitando o entendimento da mesma. Estudos realizados por Lange et al. (1998) apud Brito et al. (2004), no final dos anos 90 chamavam a atenção para que a tecnologia de encapsulamento fosse melhorada e aplicada a diferentes fontes residuais. Brito et al. (2004), destaca a importância da implementação de diretrizes para regular e normatizar a tecnologia de encapsulamento, trazendo assim benefícios sócio-ambientais.

2.2.1 Tratamento *in situ* – *ex situ*

Segundo a USACE (1995), os processos utilizados na técnica de encapsulamento podem ser *in situ*, ou com retirada do material contaminado sendo o mesmo escavado e tratado em uma unidade de mistura (*ex situ*).

Conforme Bruce et al. (1998), as aplicações *in situ* consistem num conjunto de avançadas técnicas para promover o tratamento do solo. Os reagentes solidificantes podem ser lançados de forma saturada ou seca. O autor ressalta que a técnica a ser utilizada varia de acordo com o tipo, rigidez e permeabilidade do solo contaminado.

O processo de encapsulamento pode ser implementado sob condições *ex situ* ou *in situ*. Segundo Heineck (2005) em síntese de alguns autores, destaca que o processo *ex situ* envolve os seguintes passos: (1) escavação do solo, (2) mistura do reagente com o solo, (3) cura do solo, (4) aterro ou reaterro do solo tratado. Já o processo *in situ* envolve a injeção e/ou a mistura de agentes estabilizantes no subsolo para imobilizar os contaminantes, prevendo sua lixiviação no lençol freático.

Uma das vantagens do método *in situ* é não necessitar de retirada e deslocamento de solo contaminado até uma usina de mistura, tendo como desvantagem a falta de controle na qualidade da mistura. A Figura 2.1 ilustra o processo de encapsulamento no campo.



Figura 2.1: Processo de encapsulamento *in situ*. (IDEACHIP, 2006).

A principal vantagem do tratamento *ex situ* é que requer geralmente períodos mais curtos de tempo que os tratamentos *in situ*, outra vantagem é quanto à uniformidade do tratamento e homogeneização da mistura.

Segundo Suthersan (1997) o solo contaminado tratado em usina apresenta-se como uma massa solidificada com resistência à compressão significativa, alta estabilidade e com textura e rigidez similar a do concreto. O processo de encapsulamento *ex situ* pode ser mais bem entendido através da Figura 2.2.

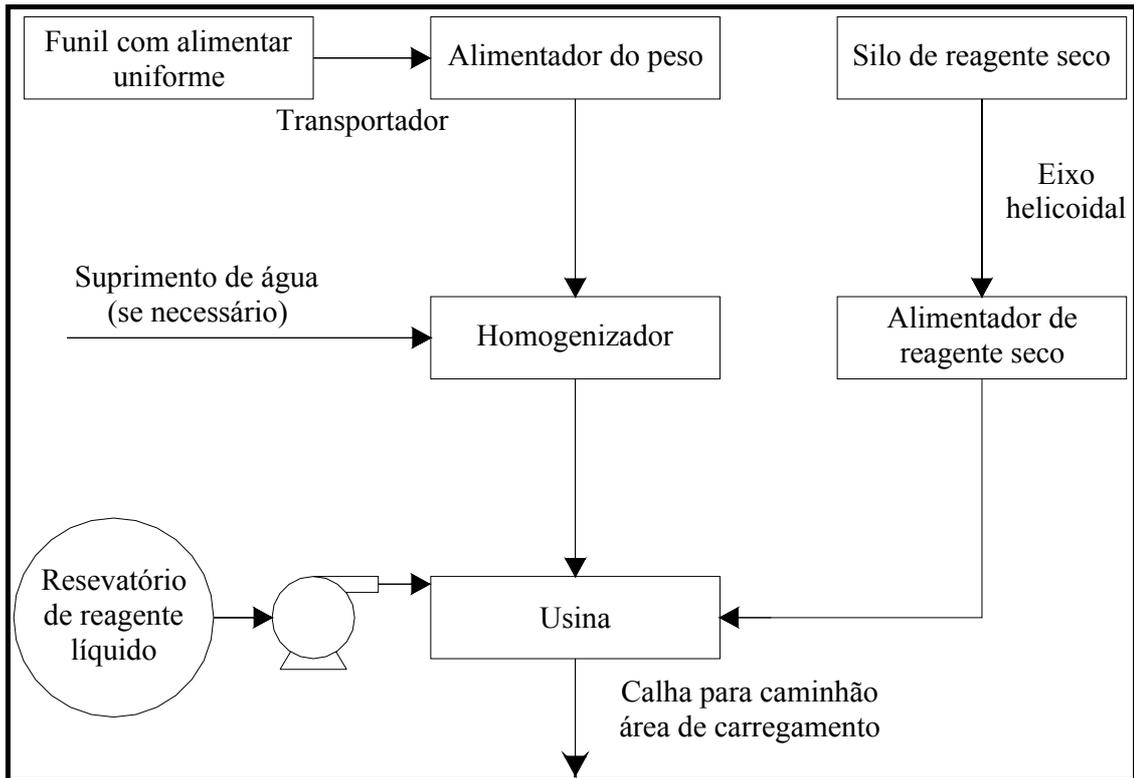


Figura 2.2: Diagrama do processo de encapsulamento do solo *ex situ*. (SUTHERSAN, 1997)

2.2.2 Vantagens e desvantagens do emprego da técnica de encapsulamento

As vantagens e desvantagens do emprego da técnica de encapsulamento variam conforme os reagentes empregados, os equipamentos utilizados, o tipo de contaminante e grau de contaminação, as condições locais do solo e lençol freático, entre outros fatores (WILES 1987; MEEGODA et al. 2003).

Segundo *Federal Remediation Technologies Roundtable* (FRTR, 2006), a técnica de encapsulamento destaca como principal vantagem a transformação de um solo contaminado num novo material com elevada resistência, o que possibilita seu emprego em obras de engenharia como base e sub-base de pavimentos rodoviários. A técnica apresenta também outras vantagens, tais como:

- Aplicável a uma grande variedade de contaminantes, incluindo compostos orgânicos e metais pesados, sendo que os dois podem ser tratados em uma só etapa;
- Baixo custo devido ao uso de uma grande variabilidade de agentes estabilizadores e relativamente baixo custo de aditivos e reagentes;

- Aplicável a diferentes tipos de solo;
- Usa equipamentos facilmente disponíveis e simples;
- Altas taxas de sucesso se comparado com outras tecnologias.

Comparada às diversas técnicas de remediação existentes, a técnica de solidificação/estabilização apresenta desvantagens ou limitações, tais como:

- Os contaminantes não são destruídos ou removidos;
- O volume de solo tratado pode aumentar significativamente com a adição dos reagentes (em alguns casos este aumento pode ser o dobro do volume original);
- Falta de homogeneidade em misturas *in situ*;
- Perda da eficiência ao longo do tempo pela degradação da matriz cimentante;
- Emissões de compostos orgânicos voláteis e particulados podem ocorrer durante o processo de mistura, requerendo controle extensivo das emissões;
- Profundidade de contaminantes pode limitar alguns tipos de processos de aplicação;
- O material solidificado pode impedir o uso futuro do local.

2.3 Comportamento físico e químico dos solos contaminados encapsulados

Em estudo recente, Brito et al. (2004) destaca a necessidade do Brasil em estabelecer normas e critérios para a tecnologia de encapsulamento, como também a importância de dispor resíduos estabilizados e solidificados em aterro sanitário industrial com seus respectivos parâmetros de aceitação.

Segundo a agência reguladora EPA, devem ser realizados ensaios pós-tratamento de estabilização e solidificação, os quais consistem em análises físicas e químicas do composto tratado. As análises químicas são realizadas com base em ensaios de lixiviação e extração química. Fisicamente, são realizadas análises de resistência à compressão não confinada, permeabilidade e durabilidade.

Para Suthersan (1997), os ensaios físicos mais comuns são: índices físicos, densidade, compactação, permeabilidade, resistência à compressão simples e durabilidade. Já

quimicamente trata-se, simplesmente, do ensaio de lixiviação. Segundo o autor, esses são os ensaios necessários para avaliar a contaminação antes e depois da aplicação da técnica de encapsulamento.

A seguir, portanto, apresenta-se uma breve revisão dos ensaios laboratoriais e propriedades físicas e químicas consideradas importantes para avaliar o comportamento pré e pós-tratamento dos solos encapsulados, além de algumas definições básicas.

2.3.1 Resistência à compressão simples

Conforme LaGrega et al. (2001), o uso dos ensaios de resistência à compressão simples para avaliar a eficácia da técnica de solidificação/estabilização é aplicado e difundido como padrão internacional. Relata o autor, que os materiais encapsulados devem ter resistência suficiente para suportar elevadas cargas colocadas sobre eles. Stegemann e Côté (1996) consideram apropriada uma resistência de no mínimo de 0,35 MPa para amostras submetidas previamente a imersão.

Schwarz et al. (2006) verificou a influência da adição de gasolina no comportamento de um solo arenoso cimentado e não cimentado através de ensaios de resistência à compressão simples, e concluiu que a resistência é dependente da água, relação do cimento, porcentagem de contaminante e duração do tempo de cura. O autor cita que a saturação do solo tem grande influência nos valores de resistência.

Para Knop (2003), em termos de resistência à compressão não confinada, tem-se que um solo cimentado perde resistência conforme aumenta a quantidade de óleo diesel. Segundo o autor, este comportamento demonstra que a presença de um contaminante orgânico altera o processo de hidratação do cimento, podendo até mesmo inibir a hidratação. Este mesmo comportamento, para variados tipos de contaminantes, também foi detectado por diversos autores (PARK, 2000; MALVIYA et al., 2004; CABERLON et al., 2006; HEINECK, et al., 2006).

LaGrega et al. (2001) destacam que a resistência à compressão simples, medida em poucos dias, não pode confiantemente prever o comportamento a longo prazo de amostras encapsuladas, portanto o autor destaca que a resistência é dependente, e deve considerar a durabilidade do composto encapsulado.

2.3.2 Durabilidade

A durabilidade de um material é a capacidade de manter sua integridade estrutural sob as condições a que é exposto. Segundo Marcon (1977), os principais fatores que afetam a integridade estrutural de materiais estabilizados são as condições ambientais (variações de temperatura e umidade) e as solicitações impostas, que debilitam o mesmo.

A durabilidade de misturas cimentadas é determinada, em laboratório, através da perda de peso e/ou resistência decorrente da aplicação de ciclos de molhagem e secagem ou congelamento e degelo (regiões de clima frio), com o objetivo de simular da melhor forma possível às condições de campo (LOVATO, 2004).

Para estudos de durabilidade de solos estabilizados, Marcon (1977) utilizou o método de IOWA proposto por Hoover et al. (1958). O autor, após algumas modificações no método original, considerou como índice de aceitação o quociente entre as resistências dos corpos-de-prova submetidos ou não a ciclos de molhagem e secagem, denominado coeficiente de durabilidade (C_d), onde valores de C_d iguais ou superiores a 0,80 atestam que o solo estabilizado apresenta uma boa durabilidade.

O American Concrete Institute sugere dois tipos de ensaios de durabilidade para solo cimento. A ASTM D559 (1996), que é a perda de massa por ciclos de molhagem e secagem, e a ASTM D560 (1996), que é a perda de massa por ciclos de congelamento e degelo, sendo a segunda um ensaio não utilizado em países tropicais como o Brasil. A NBR 13554 (1996) é praticamente igual à ASTM D559 (1996), sendo que apenas o número de ciclos as difere.

Klich et al. (1999) destacam que a técnica de encapsulamento, utilizando materiais cimentícios, é vulnerável as mesmas degradações físicas e químicas presentes no concreto. A composição química e mineralógica, bem como o agente cimentante e o tipo de contaminante são fatores dos quais depende a durabilidade do método de encapsulamento.

2.3.3 Condutividade hidráulica

Os fatores que influenciam a condutividade hidráulica, segundo vários autores, foram descritos por Heineck (2002) e Caberlon (2004). Estes fatores foram aqui resumidos objetivando um melhor entendimento das influências sobre a condutividade hidráulica.

Heineck (2002) destaca o tipo de argilo mineral como um parâmetro de influência sobre a condutividade hidráulica. A caulinita possui carga elétrica negativa e fraco poder de retenção para a água, praticamente não apresentando expansibilidade. Já as esmectitas ou montmorilonitas são caracterizadas pelo seu poder de retenção de água e poder elevado de expansibilidade.

Os diferentes argilos minerais são compostos de diferentes combinações entre os tetraedros de sílica e os octaedros de Al e Mg. As dimensões quase idênticas dos tetraedros e octaedros ocasionam o compartilhamento dos átomos de oxigênio entre os mesmos, dando origem aos minerais 1:1. Quando os octaedros compartilham os oxigênios com dois tetraedros de sílica, originam-se os minerais 2:1. A Figura 2.3 mostra uma representação esquemática dos dois tipos de argilo-minerais.

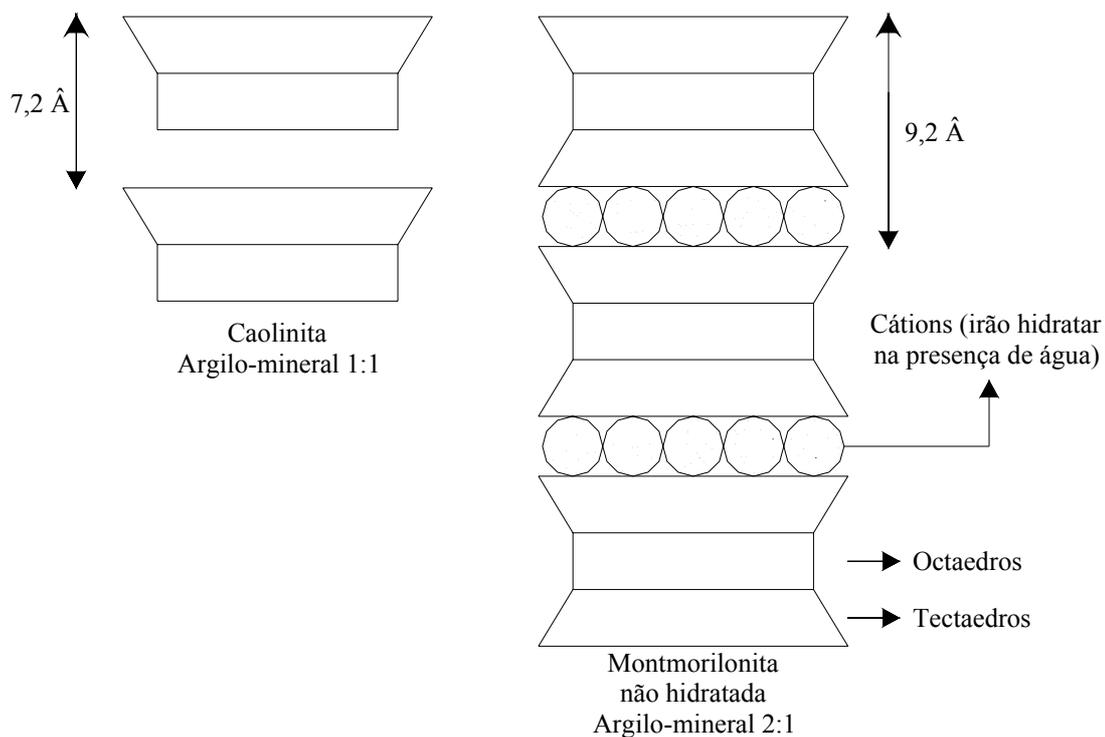


Figura 2.3: Plaquetas de argila caulinita e montmorilonita (MITCHELL, 1993).

Para Pinto (2002) a condutividade hidráulica depende não só da quantidade de vazios do solo, mas também da disposição relativa dos grãos. Geralmente, quando o solo é compactado mais seco, a disposição das partículas (estrutura chamada floculada) permite maior passagem de água do que quando compactado mais úmido (estrutura dispersa), ainda que com o mesmo

índice de vazios. O autor ainda destaca a influência do grau de saturação, do estado do solo e da temperatura.

Existem na literatura duas explicações para a influência do teor de umidade de moldagem na condutividade hidráulica de solos argilosos compactados. A primeira, proposta por Lambe (1958), relaciona a condutividade hidráulica do solo compactado com a orientação das partículas de solo. A teoria dos agregados de partículas, proposta por Olsen (1962), sugere que a maior parte do fluxo de água em argilas compactadas ocorre nos espaços existentes entre os aglomerados de partículas de argila.

Segundo Bowders & Daniel (1987) apud Caberlon (2004), muitos compostos químicos orgânicos tendem a encolher a dupla camada de íons que está ao redor das partículas de argila, causando a floculação das mesmas. Esta floculação resulta em um encolhimento no esqueleto do solo e no aparecimento de fissuras. Os compostos orgânicos podem também desidratar as zonas entre as camadas de argilas expansivas.

Em estudos de encapsulamento, Caberlon (2004) determinou a condutividade hidráulica de um solo residual contaminado com crescentes quantidades de óleo diesel. O autor destacou que para quantidades maiores de óleo diesel, portanto menores de água, ocorre o fenômeno de adsorção do óleo pelas partículas de argila, o que resultou em um aumento da condutividade hidráulica. Ainda destaca que o fenômeno de adsorção do óleo pelas partículas de solo ocorre inicialmente pela fração fina do solo residual. O autor salienta que a presença de maiores quantidades de óleo diesel ocupando os espaços interfoliares pode diminuir o potencial de expansão da esmectita presente no solo, aumentando a porosidade do material, e por consequência, a sua condutividade hidráulica.

Outro fator importante que influencia a condutividade hidráulica é o tamanho da amostra. Amostras utilizadas em permeâmetro de parede flexível deverão possuir diâmetro e altura no mínimo seis vezes maiores que a maior partícula de solo da amostra. Esta recomendação encontra-se na norma Americana ASTM D 5084 (1990) – *Standard Test Method for Measurement of Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter*, que foi adotada neste trabalho por falta de uma norma brasileira adequada para permeâmetro de parede flexível e solos de baixa condutividade hidráulica.

Geralmente, quanto maior o diâmetro da amostra, mais representativo é o resultado obtido. Para permeâmetro de parede flexível recomenda-se a utilização de $L/D=1$.

2.3.4 Lixiviação

De acordo com Li et al. (2001), o estudo do comportamento do solo encapsulado no ensaio de lixiviação é essencial para se determinar seus possíveis riscos ao meio ambiente. Para Cocke (1990) o ensaio de lixiviação é um dos mais importantes para a determinação da eficiência da aplicação da técnica ou método de estabilização e solidificação de solos contaminados.

Heineck et al. (2006) destaca que, por meio de ensaios de lixiviação em coluna é possível determinar o potencial do método de estabilização e solidificação (S/S) em conter o contaminante na matriz do composto encapsulado após inserção de agentes cimentantes.

Uma comparação da concentração total de contaminantes no solo não tratado com as concentrações do lixiviado no solo tratado determina a eficiência do processo de encapsulamento para estabilizar os contaminantes com o solo. Inúmeros procedimentos de lixiviação têm sido desenvolvidos para ensaiar rejeitos e solos solidificados/estabilizados. Entre estes está o ensaio de lixiviação em coluna, o qual é considerado como um simulador de fluxo de percolação do nível de água através dos poros do material granular. Knop (2003) destaca que uma das grandes vantagens da análise de determinados resíduos através do equipamento de lixiviação em coluna é a simulação das reais condições que ocorrem em campo.

Segundo Poon et al. (2001), apud Knop (2003), quando o fluxo passa através da massa solidificada, este passa a transportar a fração móvel dos contaminantes. Ao mesmo tempo, a fração imóvel é continuamente solubilizada. O autor destaca que a lixiviação pode ser dividida em estágios. No primeiro estágio pode haver maior concentração de determinados metais no lixiviado já no princípio, e diminuição da concentração destes com o tempo. Em um segundo estágio, a degradação da matriz cimentante estimula a lixiviação de compostos de pouca movimentação no primeiro estágio, fator este dependente do grau de interação entre o metal e a matriz cimentante.

Um interessante resultado observado por Knop (2003), destaca que a quantidade de cimento adicionado ao solo contaminado com óleo diesel apenas reduz o volume de lixiviado, não proporcionando reduções significativas na concentração do contaminante no lixiviado. O

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

A condutividade hidráulica da massa solidificada e dos materiais que a envolvem vão determinar se o fluxo de lixiviado se dará através do resíduo ou pelo seu entorno. Quando a condutividade hidráulica do contaminante encapsulado for menor do que a das camadas, rochas ou paredes que o envolvem, o fluxo de lixiviado se dará preferencialmente pelo entorno das massas solidificadas. Já se a condutividade hidráulica do material solidificado for maior que a do entorno, o fluxo de lixiviado se dará através da massa solidificada (POON, 2001).

Suthersan (1997) destaca que muitos contaminantes orgânicos são insolúveis em água, permanecendo associados com a fase sólida. Uma baixa condutividade hidráulica da matriz sólida pode fisicamente retardar a lixiviação de alguns contaminantes orgânicos. Segundo o autor, o ensaio de lixiviação é influenciado por alguns fatores, tais como: composição química do contaminante, propriedades físicas, gradiente hidráulico, polaridade da solução lixiviante, condições de oxidação-redução e reações cinéticas, difusão química do contaminante com a matriz, concentração de compostos reativos e acumulação de contaminantes em solução nos poros da superfície da partícula.

2.4 Estabilização solo/cimento

Inglês & Metcaft (1972), apud Prietto (1996), definem a estabilização de solos como sendo a aplicação de processos técnicos através dos quais busca-se a melhoria das propriedades mecânicas de um determinado solo, especialmente daquelas relacionadas com resistência, deformabilidade, condutividade hidráulica e durabilidade.

Vendruscolo (2003) relata que o mecanismo de combinar solo com cimento é muito similar ao concreto. A distinção está no agregado, que no concreto possui uma granulometria grossa e as partículas de cimento envolvem o agregado granular ligando suas partículas, dando considerável resistência ao concreto. Já no solo/cimento, as partículas de cimento são envolvidas pelos grãos de solos finos resultando em ligações menos resistentes, onde o cimento entra em uma quantidade que varia sobre o peso do solo, o suficiente para estabilizá-lo e conferir as propriedades de resistência desejada para o composto.

A presença de agentes cimentantes no solo irá provocar mudanças substanciais nas propriedades geotécnicas do material. Estas modificações dependerão das características específicas do solo, do teor de aditivos, da quantidade de água, do tipo e do grau de compactação, do tipo e do tempo de cura. De maneira geral, a adição de cimento aumentará a resistência e a rigidez, diminuirá a compressibilidade e alterará os limites de consistência; a condutividade hidráulica será reduzida nos solos granulares, mas aumentará nos solos argilosos; a durabilidade medida em ciclos de molhagem e secagem aumentará (PRIETTO, 1996).

Segundo Montardo (2001), a técnica da estabilização por processos físico-químicos é eficiente no aumento da resistência mecânica, permitindo a obtenção de materiais com capacidade de suporte adequada.

Heineck (1998) relata que a melhoria das características mecânicas dos solos pela adição de cimento Portland constitui em um processo utilizado de forma cada vez mais intensa nas diversas áreas da engenharia geotécnica, como por exemplo, na contenção de maciços, execução de fundações sobre solos moles, na prevenção de liquefação em areias e na execução de pavimentos.

O solo/cimento é o material resultante da mistura homogênea, compactada e curada de solo, cimento e água em proporções adequadas. O produto resultante deste processo é um material com boa resistência à compressão, baixa condutividade hidráulica, baixo índice de retração volumétrica e boa durabilidade. Porém Montardo (2001) ressalta que a utilização do solo/cimento na prática da engenharia geotécnica só não é mais difundida porque muitas vezes esbarra nos problemas relacionados ao surgimento das trincas de tração e/ou retração.

Conforme Nuñez (1991) as reações que ocorrem na mistura solo/cimento dividem-se em reações primárias e reações secundárias. Em solos muito granulares e sem argila, a ação cimentante se dá através dos produtos das reações primárias (alta resistência e baixo teor de cálcio), já em solos predominantemente argilosos, a ação cimentante se dá através das reações secundárias (aumento da ligação entre partículas e dão estabilidade ao conjunto).

Segundo Noble (1967) apud Vendruscolo (2003), o ganho de resistência de corpos de prova curados por sete dias de argilos-minerais com cimento Portland, atribui-se a:

- Floculação inicial das partículas de argila que facilita a cimentação;

- Hidratação do cimento, com geração de partículas cimentantes com grande superfície específica, e possível combinação química de sílica e alumina com hidróxido de cálcio para produção adicional de partículas cimentantes.
- Cristalização do hidróxido de cálcio, que cimenta as partículas discretas e as flocula.

Segundo Freire (1976) apud Dallacort (1976), solos com altas concentrações de argila necessitam de teores de cimento elevados, devido à grande área superficial dos grãos. A Associação brasileira de cimento Portland (1989) sugere que, para um consumo mínimo de cimento, o solo deve apresentar teores de 35% de argila e 65% de silte e areia, além de limite de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade inferior a 45%, 18% e 10%, respectivamente.

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

De acordo com Rotta et al. (2001) a contribuição da cimentação na resistência é tanto mais significativa quanto maior a densidade da amostra durante a formação de sua estrutura cimentante.

Conforme Prietto (1996) em sua discussão a respeito do modo de ruptura cabe definir dois tipos básicos: (1) a ruptura frágil, característica de materiais muito rígidos como solos cimentados, areias densas e argilas fortemente adensadas, é acompanhada por uma queda brusca de resistência após a ruptura e pela formação de planos bem definidos de ruptura; (2) a ruptura dúctil, característica das areias fofas e argilas moles, que não apresentam a formação de planos definidos de ruptura e nem queda significativa de resistência após a tensão desvio máxima ser atingida.

Para Núñez (1991), as propriedades mecânicas das misturas compactadas de solo cimento dependem em primeiro lugar do cimento e em segundo lugar da compactação. A importância da compactação reside não apenas no grau, mas também no tempo, visto que se realizada após a hidratação do cimento será ineficiente. O autor destaca também que as propriedades naturais mudam com o aumento no teor de cimento; a resistência, a capacidade de suporte e a durabilidade a ciclos de molhagem e secagem aumentam.

Conforme Feuerharmel (2000), a adição de cimento ao solo provoca modificações substanciais em suas propriedades do solo. O maior ou menor grau ou velocidade com que estas modificações se processam depende de características específicas do solo e da adição; teor de adição, quantidade de água, tipo e grau de compactação, tempo de compactação, temperatura, entre outros.

2.5 Calor de hidratação do cimento

Os compostos do cimento Portland são produtos de reações de alta temperatura que não estão em equilíbrio e, por isso, estão em um estado de energia elevada. Quando um cimento é hidratado, os compostos reagem com a água para atingir estados estáveis de baixa energia, e o processo é acompanhado pela liberação de calor. Em suma, as reações de hidratação dos compostos do cimento Portland são exotérmicas. A quantidade total de calor liberado e as taxas de liberação de calor pela hidratação dos compostos individuais podem ser usadas como índices de sua reatividade. Os dados dos estudos de calor de hidratação podem ser usados para caracterizar o comportamento de pega e endurecimento do cimento (MEHTA & MONTEIRO, 1994 apud VARGAS, 2002).

A evolução da reação de hidratação está diretamente relacionada à evolução das propriedades do material, como módulo de elasticidade, resistência, fluência, retração, etc. Evolução esta que pode ser denominada pelo termo “envelhecimento” do concreto. (De FARIAS, 2004).

Mehta & Monteiro (1994), explicam que, quando mistura-se o cimento com a água, ocorre uma rápida evolução de calor durante poucos minutos (pico A, ramo ascendente da Figura 2.4), provavelmente representando o calor de dissolução de aluminatos e sulfatos. Entretanto, esta evolução de calor inicial termina rapidamente devido ao fato de a solubilidade dos aluminatos ser reduzida na presença de sulfatos em solução (pico A, ramo descendente). O ciclo seguinte, após aproximadamente quatro ou oito horas de hidratação para a maioria dos cimentos Portland, representa a formação da etringita (pico B, ramo descendente). Segundo Vargas (2004), muitos pesquisadores acreditam que o período de evolução de calor inclui algum calor de dissolução devido ao C3S e ao calor de formação de C-S-H. A pasta de um cimento com retardo de pega reterá muito de sua plasticidade antes do começo deste ciclo de calor, e vai enrijecer e mostrar o início de pega (começo de enrijecimento) antes de atingir o

ápice em B, o qual corresponde ao fim de pega (enrijecimento completo e início do endurecimento).

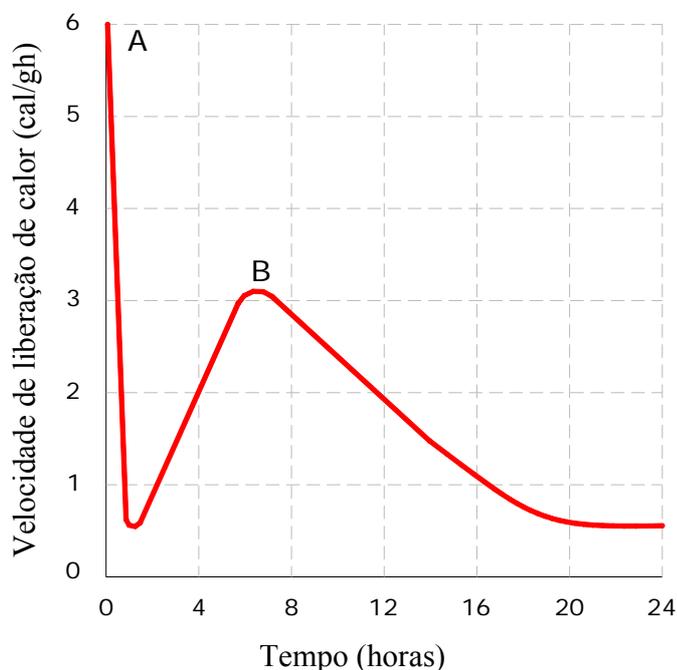


Figura 2.4: Taxa de liberação de calor de uma pasta de cimento Portland durante a pega e o período inicial de endurecimento utilizando um calorímetro de condução (Adaptado de Mehta & Monteiro, 1994).

Segundo De Faria (2004), a reação entre o cimento e a água é a responsável pela formação do esqueleto sólido do concreto e, conseqüentemente, pela evolução das propriedades mecânicas do material. Esta mesma reação, por se tratar de uma reação exotérmica, provoca deformações decorrentes de variações de temperatura durante as primeiras idades do concreto que podem levar a sua fissuração. Segundo Neville (1997), para efeitos práticos não é necessariamente a quantidade de calor de hidratação que preocupa, mas sim, a velocidade com que esse calor se desprende.

Lemos (2006) destaca que na química do cimento, a hidratação é entendida como a reação entre o cimento e/ou os seus constituintes na forma não hidratada e a água, provocando mudanças, quer químicas quer físico-mecânicas no sistema, conduzindo à pega por contato com o ar úmido. No entanto, a sua hidratação completa só é possível quando adicionada uma quantidade suficiente de água. É assim, segundo Lemos (2006), usual a utilização de relação água/cimento entre 0,3 e 0,6, permitindo produzir suspensões com a consistência adequada, designadas por pasta de cimento fresca.

Vargas (2002), ao estudar o comportamento de hidratação do cimento quando da substituição parcial de cimento por Pó de Aciaria Elétrica (PAE), observou, através do monitoramento do calor de hidratação, o efeito retardador proporcionado pelo PAE nas pastas de cimento, o qual segundo o autor se acentua com o acréscimo de adição do resíduo. Destaca também, que a forma da curva da pasta de referência apresenta uma base mais estreita e de maior altura, demonstrando uma maior liberação de calor em menor espaço de tempo. A Figura 2.5 apresenta os resultados obtidos pelo autor para crescentes quantidades de PAE em relação ao peso de cimento das misturas.

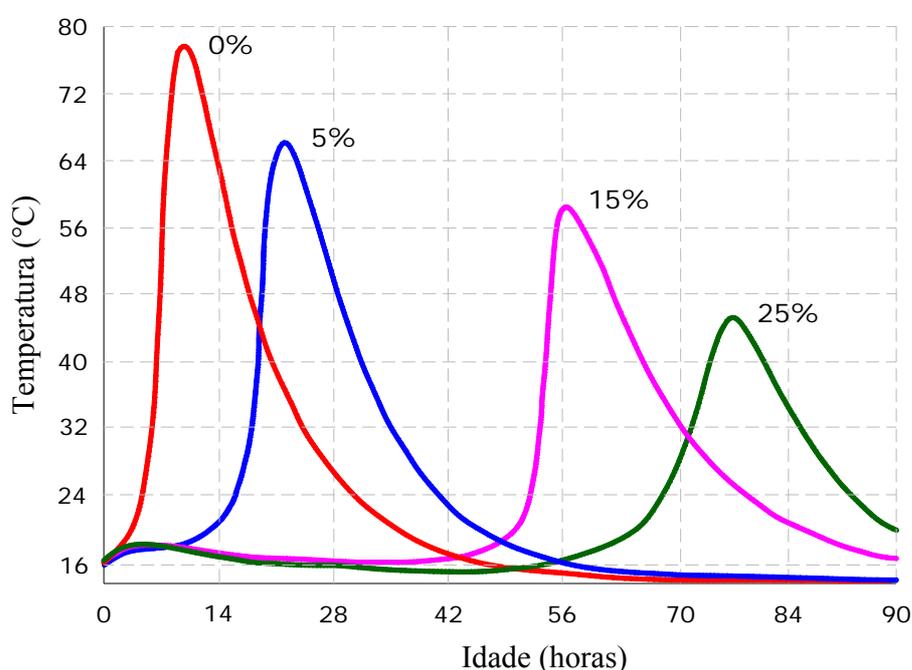


Figura 2.5: Calor de hidratação da pasta de cimento referência (0%) e das pastas com adição de 5%, 15% e 25% do PAE em relação à massa de cimento, ao longo do tempo. (Adaptado de Vargas, 2002).

Mais recentemente, Lemos (2006) monitorou o calor de hidratação do cimento, porém os ensaios tiveram por objetivo avaliar a influência de substâncias agressivas na temperatura de cura e conseqüentemente, na obtenção de resistência do cimento mediante contaminação. A autora destaca que logo que o cimento foi acrescentado ao ácido sulfúrico, a mistura atingiu altas temperaturas em um pequeno intervalo de tempo, destacando que a reação com H_2SO_4 também foi do tipo exotérmica.

Okino et al. (2004) estudaram o processo de hidratação para mistura de cimento Portland e madeira, os autores utilizaram a equação sugerida por Hofstrand et. al. (1984) a

qual permite, através das curvas de tempo versus temperatura do processo de hidratação do cimento, calcular o índice de inibição da hidratação do cimento. Muitos outros autores utilizaram esse método de cálculo, entre eles, Lemos (2006), a qual utilizou a equação (item 3.4.8) para obter o índice de inibição de misturas de cimento e contaminante, como também, misturas de cimento, bentonita e solo residual. A Tabela 2.1, sugerida por Okino et al. (2004), apresenta a classificação inibidora de acordo com o índice de hidratação obtido.

Tabela 2.1: Classificação do índice de inibição (Okino et al., 2004).

Índice de Inibição (%)	Classificação
$I < 10$	Baixa inibição
$I = 10$ a 50	Moderada inibição
$I = 50$ a 100	Alta inibição
$I > 100$	Extrema inibição

2.6 Dinâmica e interação solo contaminante

De acordo com Costa (2002), à medida que ocorre o transporte de contaminantes no solo, diversos fatores relacionados ao fluido percolante, ao próprio solo e às condições ambientes, influenciam o processo de migração e retenção. Dentre estes fatores o autor destaca o tipo de solo, a mineralogia, a capacidade de troca catiônica, as espécies de cátions adsorvidos, a velocidade de percolação, o teor de matéria orgânica, a concentração do contaminante, a presença de outras substâncias na solução percolante, as condições hidrogeológicas e a temperatura e pH do meio.

Segundo Oliveira (2002), a migração de contaminantes em meios porosos é governada por diversos processos. Os processos físicos envolvem os fenômenos da advecção e dispersão hidrodinâmica, enquanto os processos químicos englobam as diversas reações químicas que podem ocorrer entre a solução contaminada e o solo.

Azambuja et al. (2000) explica que a dinâmica dos contaminantes no solo costuma ser através de três mecanismos de transferência de massa: advecção, dispersão e atenuação. Segundo o autor esses mecanismos podem ser subdivididos em sub-processos (a dispersão pode ser dividida em dispersão hidráulica e difusão molecular, enquanto que a atenuação pode ser compartimentada em adsorção físico-química, sorção química e bioconversão).

Delgado (2002) afirma que são diversos os fenômenos que afetam o transporte, destino e transformação dos contaminantes, sendo difícil e complexo o entendimento de como estas substâncias podem ser mobilizadas e o que acontece após sua mobilização. O autor destaca que os processos envolvidos no transporte são classificados como físicos e químicos, conforme a Tabela 2.2. O processo físico descreve a movimentação do contaminante através do espaço poroso, já o químico, está relacionado à interação contaminante-solo, isto é, à transferência do contaminante da solução para as partículas sólidas ou vice-versa.

Tabela 2.2: Processos que controlam o transporte de contaminantes.
(DELGADO, 2002).

Processos físicos	ADVECÇÃO	
	DISPERSÃO HIDRODINÂMICA	-Difusão molecular ou simplesmente Difusão (função de gradiente de concentração) -Dispersão Mecânica (função do processo de advecção)
Processos químicos	PERDA ou GANHO da massa de soluto como resultado de reações químicas ou decaimento radioativos	-Reações de Adsorção-Desorção -Reações Ácido-Base -Reações de Dissolução - Precipitação -Reações de Oxidação - Redução -Reações de Formação de complexos -Reações Biológicas

Segundo Rizzo et al. (2006), a presença de substâncias nocivas no solo é uma consequência dos processos físico-químicos de interação solo-contaminante originados do transporte destes compostos através dos vazios dos solos em função do gradiente hidráulico, podendo atingir a zona saturada do solo e comprometer a qualidade dos mananciais subterrâneos. Para o autor, os processos físicos são aqueles responsáveis pela movimentação dos compostos pelos poros do solo, especialmente a advecção e a dispersão.

Leite (1996), apud Rizzo et al. (2006), sugere que a advecção pode ser descrita como o movimento de translação na direção do fluxo da água subterrânea, no qual o soluto se move por estar ligado à água circulante no meio. Já na dispersão, descrita por Delgado 2002, considera-se que a substância toma direções diferentes daquela do fluxo principal, espalhando-se, misturando-se e ocupando um volume de solução maior que aquele que ocuparia caso ocorresse apenas o processo de advecção (DELGADO, 2002). Tais processos são ilustrados na Figura 2.6.

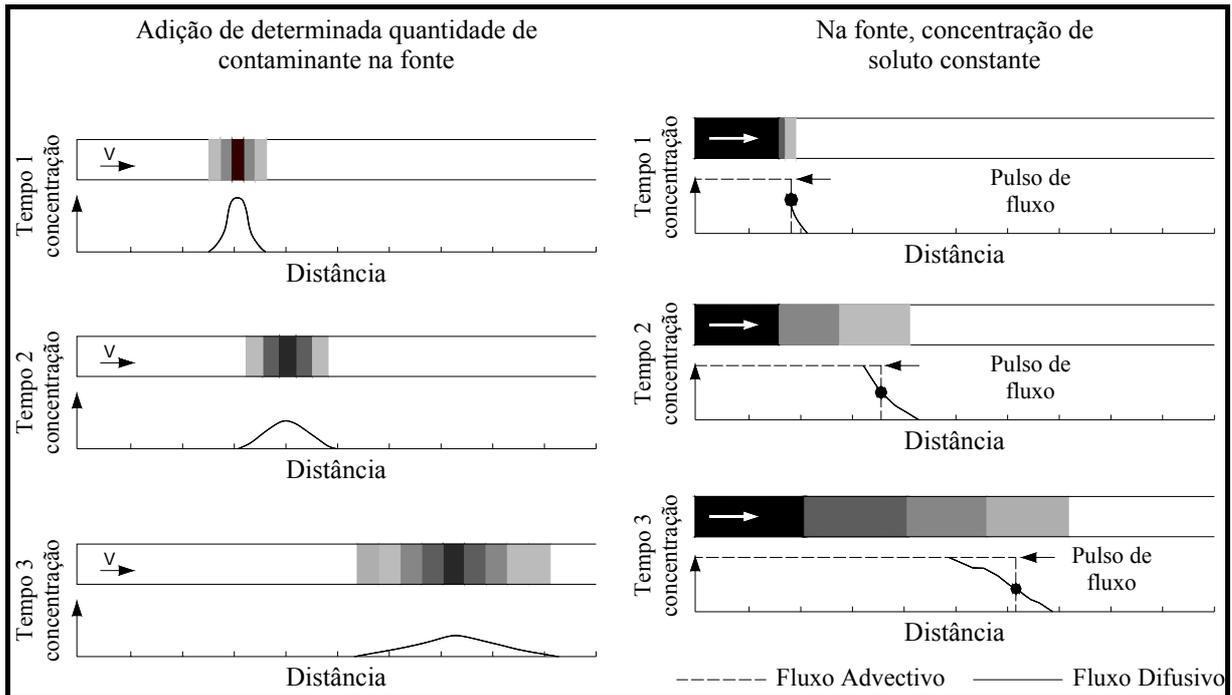


Figura 2.6: Representação do transporte de contaminante por dispersão (Delgado, 2002).

Segundo Young et al. (1992), apud Rizzo et al. (2006), os processos químicos envolvidos na migração de substâncias no solo descrevem a interação existente entre o contaminante e o solo, englobando a sorção, a complexação e a precipitação. Segundo os autores, Sorção (adsorção + absorção) é o termo que descreve os processos nos quais os solutos (íons, moléculas e compostos) são repartidos entre a fase líquida e a interface da partícula do solo. A complexação ocorre quando um cátion metálico reage com um ânion que funciona como ligante inorgânico. Os íons metálicos que podem ser complexados por ligantes inorgânicos incluem metais de transição e metais alcalinos terrosos.

A precipitação ocorre quando a transferência de soluto da fase aquosa para a interface resulta na acumulação de uma nova substância, na forma de uma nova fase sólida solúvel, e ocorre em dois estágios: nucleação e crescimento de partícula.

Independentemente dos processos envolvidos, o mecanismo de retenção de substâncias no solo dependerá muito das condições físico-químicas do mesmo. A condutividade hidráulica tem um papel fundamental no processo, pois quanto mais veloz o fluxo, menor a possibilidade de retenção de materiais no solo. (RIZZO et al., 2006).

As características químicas do solo (especialmente de sua fração fina) também têm grande influência no processo, uma vez que as partículas presentes na fração argila do solo podem exercer atração em íons circulantes nos poros e promover sua fixação.

Segundo Picarelli (2000) as trocas iônicas representam as principais interações entre o solo e as substâncias nele adicionadas e estão diretamente relacionadas com a fração argila e silte do solo. Os solos são em sua grande maioria eletronegativos, sendo capazes de adsorver as cargas opostas, os cátions, como o Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^{+} , e os metais pesados como Cd^{+2} , Hg^{+} e Pb^{+2} . Essa capacidade dos solos é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC), definida como a quantidade de cátions necessária para neutralizar as cargas negativas de uma quantidade unitária de solo, sob determinadas condições de pH e Eh. Picarelli (2000) ainda afirma que os argilo-minerais juntamente com a matéria orgânica são os principais responsáveis pela troca de cátions no solo.

Lopes (1992) destaca que a capacidade de troca catiônica (CTC) do solo, além de ser influenciada pela espécie, quantidade de argila, matéria orgânica e pela superfície específica, também é fortemente alterada pelo pH do meio.

A mineralogia das argilas é um fator importante, influenciando o transporte de contaminantes, uma vez que, as propriedades típicas das argilas são funções basicamente dos argilo-minerais. As diversas espécies de argilo-minerais influenciam, diferentemente, o comportamento dos solos, no que diz respeito à capacidade de adsorção, atividade da fração argila (potencial em conferir plasticidade e coesão ao solo) e condutividade hidráulica.

De acordo com Elbachá (1989), apud Costa (2002), solos com predominância de caolinita possuem menor capacidade de troca catiônica, menor atividade e maior condutividade hidráulica do que solos com montmorilonita. O mesmo autor afirma ainda que o pH da solução percolante possa ter diversos efeitos no transporte, ocasionando, entre outros, a modificação da capacidade de troca catiônica e a precipitação de compostos (por meio de reações de ácido-base), além da dissolução de componentes do solo.

Segundo Yong et al. (1993), em estudos relacionados com testes de adsorção com metais pesados a mudança no pH da solução no solo resulta numa correspondente mudança no mecanismo de retenção dos metais nos solos. O autor destaca que para altos valores de pH o mecanismo de precipitação domina o processo. Já para pH decrescente, a precipitação se torna menos importante e a troca catiônica se torna predominante.

2.6.1 Mobilidade dos metais pesados

Os metais pesados formam um grupo de contaminantes comumente encontrados em diversos tipos de resíduos. Os principais metais pesados que têm recebido atenção devido a sua acumulação nos solos, plantas e nas águas subterrâneas são: Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr e Hg. Estudos de retenção dos íons dos metais pesados, usados em solução com solos minerais argilosos puros (Caolinita, Ilita e Montmorilonita), indicam alta capacidade de retenção pela argila suspensa com o aumento no pH (YONG, 1973 apud OLIVEIRA, 2002).

Para Alloway & Ayres (1933), apud Silva (2005), a quantidade de metais na água subterrânea é controlada por processos físicos e químicos como a precipitação, a oxidação, a redução, a complexação e a adsorção pela matriz de solo. Estes processos podem ocorrer simultaneamente, sendo, por vezes, difícil identificar o que exerce maior influência no transporte dos metais. O autor cita também o trabalho de Mercer & Spalding (1992), o qual afirma que a composição química dos minerais do solo afeta os processos de transportes de composto orgânicos e inorgânicos na água subterrânea, influenciando as reações químicas de adsorção, precipitação, reações ácido-base, reações redox e complexação. A Figura 2.7 esquematiza os processos físicos e químicos de controle dos metais pesados no solo.

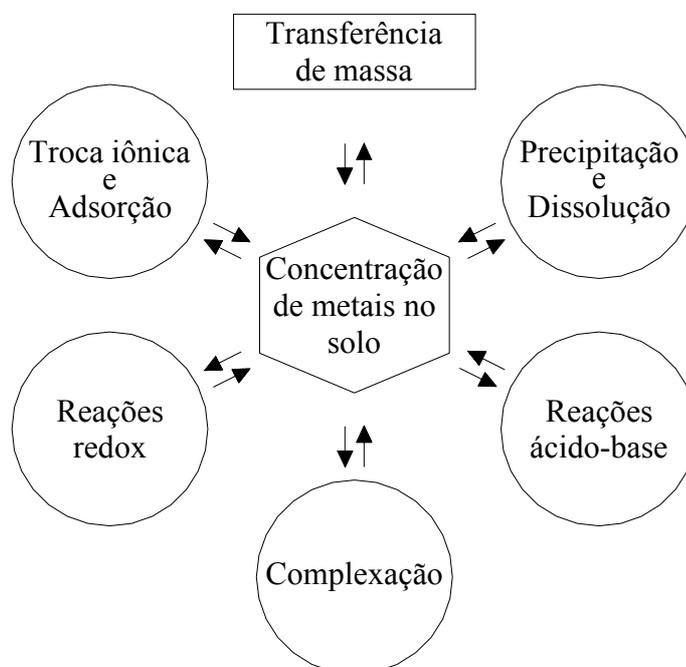


Figura 2.7: Principais processos de controle para reter as concentrações de metais pesados presentes no solo (MATTIGOD, et al., 1981 em MCLEAN & BLEDSOE, 1992).

Anjos (2003) destaca que para alguns autores, a mobilidade dos metais pesados depende fundamentalmente do pH. Isto em função dos principais processos de retenção e disponibilidade de metais serem dependentes do pH da solução do solo.

Neste mesmo pensamento, Mclean e Bledsoe (1992) afirmam que o pH do solo influi na retenção ou mobilidade dos metais pesados presentes na água subterrânea, controlando reações de adsorção, precipitação-dissolução, oxidação-redução, troca catiônica e complexação. Os autores explicam que a adsorção dos cátions metálicos no solo aumenta com o aumento do pH, sendo que a máxima retenção de metais ocorre quando o pH é superior a 7. As reações de precipitação são fortemente influenciadas pelo pH e pela concentração dos íons na solução intersticial. A precipitação ocorre de maneira preferencial quando os valores de pH são neutros a elevados, sendo que os hidróxidos, óxidos, carbonatos e fosfatos de alguns metais precipitam em condições alcalinas.

Segundo LaGrega et al. (2001), a precipitação depende extremamente do pH, entretanto, a elevação contínua do pH aumentará a solubilidade de alguns metais, como pode ser observado pela Figura 2.8.

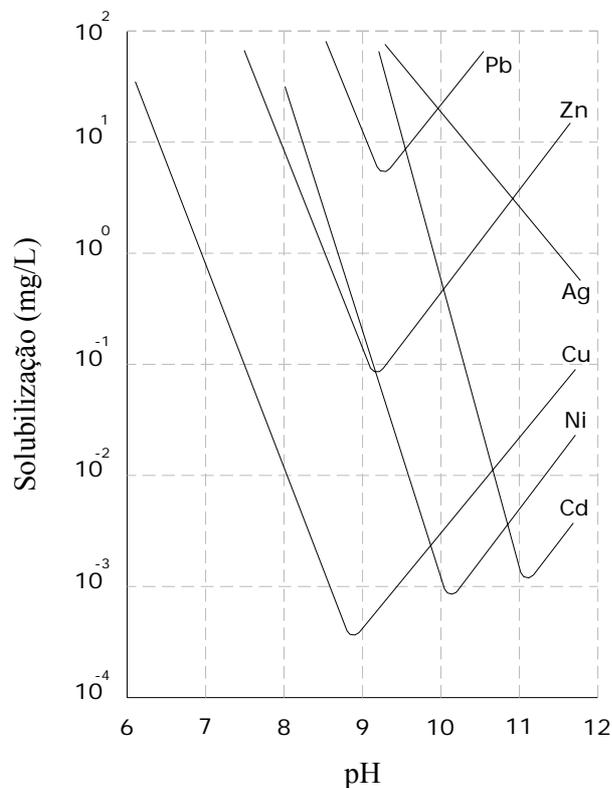


Figura 2.8: Solubilização de alguns metais pesados em função do pH (LAGREGA et al., 2001).

CAPÍTULO 3

PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Considerações iniciais

O programa experimental estabelecido teve como finalidade principal investigar e analisar a aplicação da técnica de encapsulamento com cimento Portland, nas propriedades físicas e químicas de um solo contaminado por diferentes quantidades de borra oleosa ácida. Para tal, foi desenvolvido um programa experimental que baseou-se em quatro etapas:

- ✓ A primeira etapa contemplou a coleta de amostras de solo em uma área contaminada por borra oleosa ácida (descrita no item 3.3), e logo a realização de ensaios de caracterização geotécnica, compactação e análises químicas do solo;
- ✓ Na segunda etapa foram realizados ensaios para o monitoramento e determinação da temperatura resultante da hidratação do cimento Portland quando em contato com água e/ou contato com borra oleosa ácida e solo;
- ✓ A terceira etapa consistiu em ensaios para a análise e caracterização do comportamento físico, abrangendo ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica;
- ✓ A quarta etapa contemplou o estudo do comportamento químico, englobando ensaios de lixiviação em coluna, juntamente com análises físico-químicas dos lixiviados coletados.

As etapas do programa experimental proposto são detalhadamente descritas neste capítulo, bem como a descrição dos materiais utilizados na pesquisa, os métodos utilizados na preparação das amostras, detalhes de execução de ensaios e equipamentos utilizados. A Figura 3.1 apresenta resumidamente o fluxograma do programa experimental desta pesquisa.

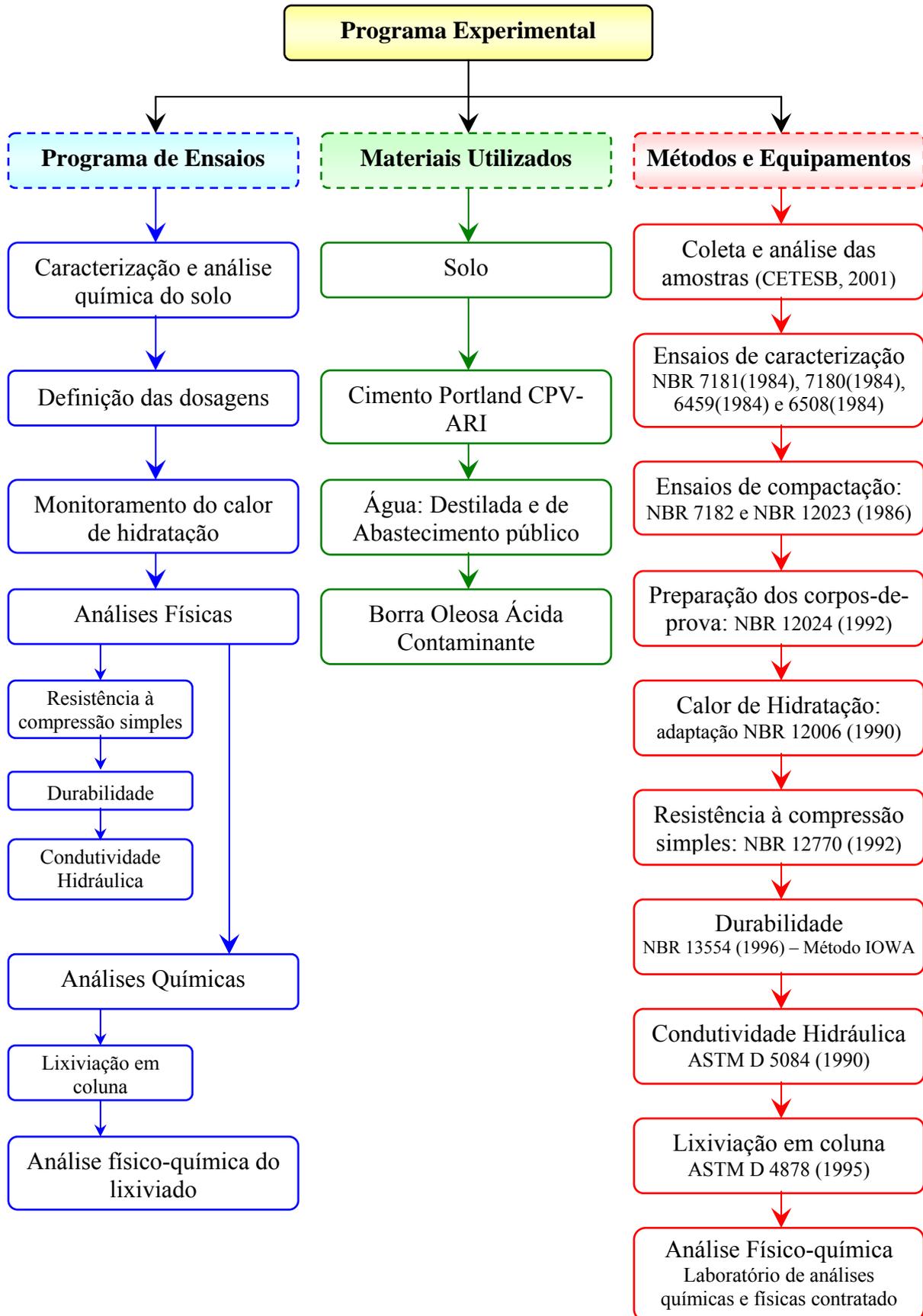


Figura 3.1: Delineamento do programa experimental utilizado nesta pesquisa.

O desenvolvimento desta pesquisa teve como ponto de partida uma área contaminada pelo resíduo industrial borra oleosa ácida, complementando estudos já realizados por pesquisadores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porém muitos estudos foram desenvolvidos em etapas de campo, como pode ser visto em Silva (2005). Para que haja um entendimento seqüencial desta pesquisa aqui esta apresentando sucintamente o local de coleta do solo.

A área onde esta localizada o depósito de resíduos industriais é constituída por duas coxilhas e esta dividida em dois setores (Depósito 1 e Depósito 2), ambos constituídos principalmente por valas preenchidas por borra oleosa ácida, conforme a Figura 3.2.



Figura 3.2: Valas preenchidas com borra ácida (SILVA, 2005).

O depósito 2, local de coleta do solo utilizado neste trabalho, possui uma área de aproximadamente 3.000 m², onde foram construídas 25 valas com aproximadamente 30 m de comprimento por 4 m de largura e com profundidades de 2 a 2,5 m, todas preenchidas com borra oleosa ácida. Atualmente o local está recoberto por uma camada de aterro com cerca de 0,5 m de espessura.

O resíduo borra oleosa ácida é bastante viscoso, após a deposição nas valas adquiriu um aspecto sólido. O material lixiviado a partir das valas é constituído por uma mistura de compostos orgânicos com diferentes valores de massa específica, solubilidade e viscosidade.

Nestas misturas também estão incluídos os compostos, como o ácido sulfúrico e os sais formados pelo íon sulfato, entre outras substâncias.

Vale destacar que próximo à região, onde está localizada a área em estudo, localiza-se também um aterro de resíduos domésticos. Segundo Silva (2005) este aterro ou depósito está colocado diretamente sobre o solo sem qualquer preparação prévia e em um local desfavorável, que coincide com o eixo de drenagem superficial e subterrâneo.

Muitos estudos e análises já foram realizados no subsolo do depósito, entre eles os relatórios de avaliação de contaminação nos anos de 2000, 2003 e 2005, os métodos indiretos (geofísica superficial por eletro resistividade) e métodos diretos de investigação (poços de monitoramento).

As análises dos resultados dos relatórios de avaliação demonstram que a qualidade da água subterrânea na área do depósito estava ambientalmente comprometida. Os valores de pH, óleos e graxas, DBO, DQO, OD e metais alumínio, chumbo, ferro e manganês não satisfazem os critérios exigidos pela legislação brasileira de água CONAMA (1992) e CETESB, e estão associados às cargas de material orgânico e inorgânico provenientes das valas de resíduo industrial do de Depósito 02.

Silva (2005) realizou investigações geoambientais da contaminação do subsolo da área do depósito de resíduo através de sondagens de simples reconhecimento (SPT) e sondagens de cone resistivo (RCPT).

Os ensaios de cone resistivo indicaram a existência de uma região altamente contaminada na zona de oscilação do nível d'água subterrâneo no subsolo a montante do aterro de resíduos industriais. Esta região possui entre 2,5 m e 3 m de espessura e produziu contrastes resistivos elevados e da mesma ordem de grandeza dos valores observados no subsolo abaixo das valas de resíduo, onde provavelmente os níveis de contaminação são extremamente elevados.

O autor destaca que os dados fornecidos pelo cone resistivo sobre a contaminação do subsolo são consistentes com os resultados das análises químicas e físico-químicas da água subterrânea. De um modo geral, a magnitude dos contrastes resistivos na zona de amostragem da água subterrânea é proporcional aos níveis de contaminação medidos nas amostras.

3.2 Programa de ensaios

3.2.1 Ensaios preliminares de caracterização e análise química do solo

Foram coletadas cinco amostras de solo em diferentes locais da área do depósito de borra oleosa ácida (ver item 3.4.1, Figura 3.7) identificadas como: A01-V, A02-V, A03-V, A04-V e A05-V. Para cada amostra foi analisado o teor de hidrocarbonetos totais de petróleo e óleos e graxas.

Estas análises foram realizadas para a identificação de uma amostra branca (não contaminada) que possibilitasse a utilização do solo nos diversos ensaios desta pesquisa, sem que possíveis teores de contaminantes interferissem nos resultados, principalmente nas análises dos lixiviados. A partir da amostra branca, foram realizados ensaios de caracterização química, física e geotécnica. Para obtenção dos parâmetros necessários para a moldagem dos corpos de prova, tanto de solo, como também, solo/cimento/contaminante, foram realizados ensaios de compactação com energia Proctor normal.

3.2.2 Definição das dosagens

Segundo Ibáñez et al. (1997), a tecnologia de solidificação/estabilização consiste em misturar quantidades variadas de agentes cimentantes em um contaminante específico. A definição da dosagem dos materiais utilizados nas misturas está baseada em valores publicados na literatura (CHAN et al., 2000; PARK, 2000; VALLS et al., 2000; LI et al., 2001; PASSOS et al., 2001; ASAVAPISIT et al., 2001; POON et al., 2001; KNOP, 2003; YLMAS et al., 2003; CABERLON, 2004; JING et al., 2004; PIETROBON et al., 2004).

Foram adotados 10% e 20% de cimento em relação ao peso dos sólidos na densidade máxima seca obtida pelas curvas de compactação Proctor normal realizados para o solo natural, solo/cimento e solo/cimento/borra oleosa ácida, apresentadas nos resultados. Para cada teor de cimento foram adotadas crescentes combinações de borra oleosa ácida nas quantidades de 0%, 2%, 4% e 6% em relação ao peso do solo, sendo que a umidade da borra oleosa ácida (4,5% de umidade a 60°C) foi descontada da umidade ótima de compactação, para fins de controle de umidade das amostras.

3.2.3 Calor de hidratação do cimento

Esta etapa do programa de ensaios foi desenvolvida principalmente com a finalidade de observar a influência da adição de borra oleosa ácida nas reações de hidratação do cimento.

Foram testadas amostras de solo/cimento, contaminadas e não contaminadas com borra oleosa ácida, como também amostras com adição de borra oleosa ácida nas misturas de cimento/água. Os parâmetros utilizados para as misturas de solo/cimento/contaminante/água foram retirados dos ensaios de compactação, ou seja, a mesma dosagem utilizada para a moldagem dos corpos de prova dos ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica (item 3.2.2). Nos ensaios sem solo, com crescentes quantidades de borra, optou-se em manter fixa a relação água/cimento em 0,30.

Foram realizados 3 diferentes ensaios de determinação do calor de hidratação em misturas de cimento/borra/água, detalhados na Tabela 3.1. Os ensaios realizados nas misturas solo/cimento/contaminante/água (8 ensaios) estão especificados na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Proporções dos materiais para os ensaios de calor de hidratação cimento/água/borra oleosa ácida

Ensaio	Cimento (g)	Borra oleosa ácida (g)	Relação água/cimento
ECH A	200	0	0,30
ECH B	200	10	0,30
ECH C	200	30	0,30

Tabela 3.2: Proporções dos materiais para os ensaios de calor de hidratação solo/cimento/água/borra oleosa ácida

Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)	Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)
ECH 1	10	0	ECH 5	20	0
ECH 2	10	2	ECH 6	20	2
ECH 3	10	4	ECH 7	20	4
ECH 4	10	6	ECH 8	20	6

3.2.4 Análises do comportamento físico

Os ensaios de resistência à compressão simples e durabilidade foram realizados com crescentes quantidades de cimento e crescentes quantidades de borra oleosa ácida sobre o peso dos sólidos e dos líquidos, como definido do item 3.2.2. A Tabela 3.3 apresenta as proporções utilizadas para os ensaios de resistência a compressão simples.

Tabela 3.3: Proporções dos materiais para os ensaios de resistência a compressão simples (RCS).

Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)	Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)
RCS 1	0	0	RCS 7	10	4
RCS 2	0	2	RCS 8	10	6
RCS 3	0	4	RCS 9	20	0
RCS 4	0	6	RCS 10	20	2
RCS 5	10	0	RCS 11	20	4
RCS 6	10	2	RCS 12	20	6

Quanto às dosagens dos ensaios de durabilidade, foram realizados 8 ensaios para cada método (NBR 13554, 1996 e Método IOWA), para quantidades de 10% e 20% de cimento. Para cada uma destas quantidades de cimento, tomaram-se as quantidades de 0%, 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida. A Tabela 3.4 apresenta as proporções utilizadas para os ensaios de durabilidade.

Tabela 3.4: Proporções dos materiais para os ensaios de durabilidade (DUR) - NBR 13554 (1996) / Método de IOWA.

Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)	Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)
DUR 1	10	0	DUR 5	20	0
DUR 2	10	2	DUR 6	20	2
DUR 3	10	4	DUR 7	20	4
DUR 4	10	6	DUR 8	20	6

Os ensaios de condutividade hidráulica foram realizados para crescentes quantidades de agente cimentante com crescentes quantidades de contaminante, totalizando 12 ensaios de condutividade hidráulica. A Tabela 3.5 apresenta as proporções utilizadas para os ensaios de condutividade hidráulica.

Tabela 3.5: Proporções dos materiais para os ensaios de condutividade hidráulica (CH).

Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)	Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)
CH 1	0	0	CH 07	10	4
CH 2	0	2	CH 08	10	6
CH 3	0	4	CH 09	20	0
CH 4	0	6	CH 10	20	2
CH 5	10	0	CH 11	20	4
CH 6	10	2	CH 12	20	6

3.2.5 Análises do comportamento químico

Os ensaios de lixiviação em coluna foram realizados para amostras tratadas e não tratadas, totalizando 7 amostras, as quais foram analisadas quimicamente em laboratório contratado. Segundo a CETESB (2001), a obtenção de valores médios ou teores de base de um elemento, de acordo com cada região, torna-se fundamental, portanto, uma amostra sem contaminação e sem agente cimentante, amostra branca, foi submetida ao ensaio para a obtenção das concentrações naturais. A Tabela 3.6 apresenta as proporções utilizadas para os ensaios de lixiviação em coluna.

Tabela 3.6: Proporções dos materiais para os ensaios de lixiviação em coluna (Lix).

Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)	Ensaio	Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)
Lix 1	0	0	Lix 5	10	6
Lix 2	0	2	Lix 6	20	2
Lix 3	0	6	Lix 7	20	6
Lix 4	10	2	x-x	x-x	x-x

3.3 Materias utilizados

3.3.1 Solo

O solo utilizado nesta pesquisa é proveniente de uma área contaminada por resíduo industrial localizada na região metropolitana de Porto Alegre (Fig. 3.3), o local possui uma área de aproximadamente 6 hectares e está situada na província geomorfológica denominada Depressão Periférica, cuja litologia é caracterizada pela presença de rochas sedimentares pertencentes à Bacia do Paraná.

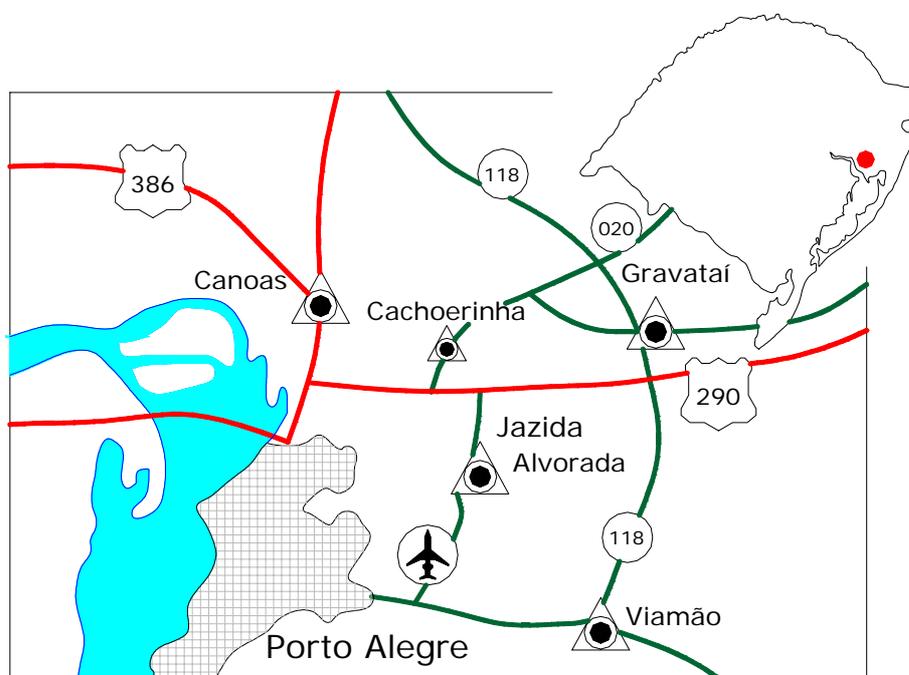


Figura 3.3: Localização da jazida de solo e depósitos de borra oleosa ácida.

O solo apresenta características diferentes, principalmente quanto ao modo de ocorrência em relação aos altos topográficos e várzeas. Nas partes elevadas o solo tem características de podzólicos vermelho-amarelo distrófico. Nas partes topograficamente mais baixas da região, localizadas junto às drenagens e várzeas, os solos são mal desenvolvidos e mal drenados, e são classificados pedologicamente como planossolos eutróficos (RADAMBRASIL, 1986). A Figura 3.4 apresenta a imagem aérea dos depósitos de borra oleosa ácida.



Figura 3.4: Foto aérea da área em estudo (SILVA, 2005).

Através de diversas amostras coletadas através de ensaios de SPT, Silva (2005) determinou a granulometria e limites de Attenberg para o solo em diversos pontos e camadas. Constatou que o subsolo da área é constituído por um perfil residual de substrato argiloso, identificado por três unidades estratificadas.

A caracterização geotécnica (granulometria, limites de attenberg, classificação e compactação), bem como as análises químicas e físicas do solo coletado e empregado nos diferentes ensaios desta dissertação estão apresentados no item 4.1, Capítulo 4.

3.3.2 Cimento

Como agente cimentante para o encapsulamento do solo contaminado, adotou-se o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) da marca Cauê, assim como nas pesquisas realizadas por Knop (2003) e Caberlon (2004). Embora contemplado pela ABNT com uma norma separada do cimento Portland comum, este é na verdade um tipo particular de cimento, o qual apresenta a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias da aplicação.

O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com a água, ele adquiere elevadas resistências, com maior velocidade, como ilustra a Figura 3.5. Montardo (1999) destaca que a alta resistência inicial do cimento CP - V é importante para que se possam realizar, em tempo hábil, extensos programas de ensaios.

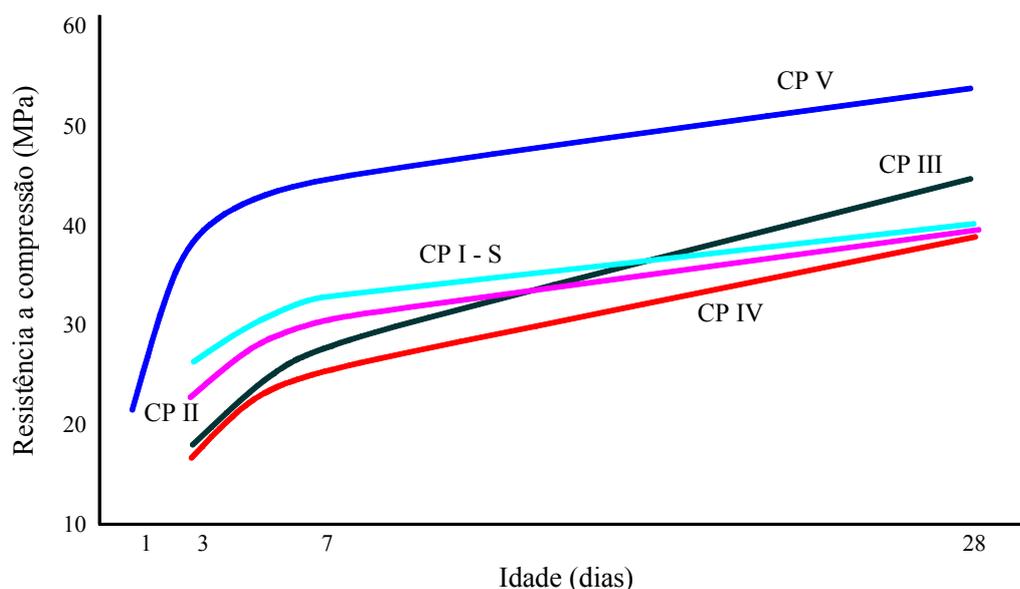


Figura 3.5: Evolução média da resistência à compressão dos distintos tipos de cimento Portland. (ABCP, 2002).

A composição do cimento CP – V ARI, segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) está apresentada na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (ABCP, 2002)

Tipo	Sigla	Composição (% em massa)		Norma Brasileira
		Clinker + gesso	Material carbonático	
Alta resistência inicial	CP V-ARI	100 - 95	0 - 5	NBR 5733

A Figura 3.6 apresenta a distribuição granulométrica do cimento Portland CP V ARI determinada através do ensaio de granulometria a laser no Laboratório de Materias Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

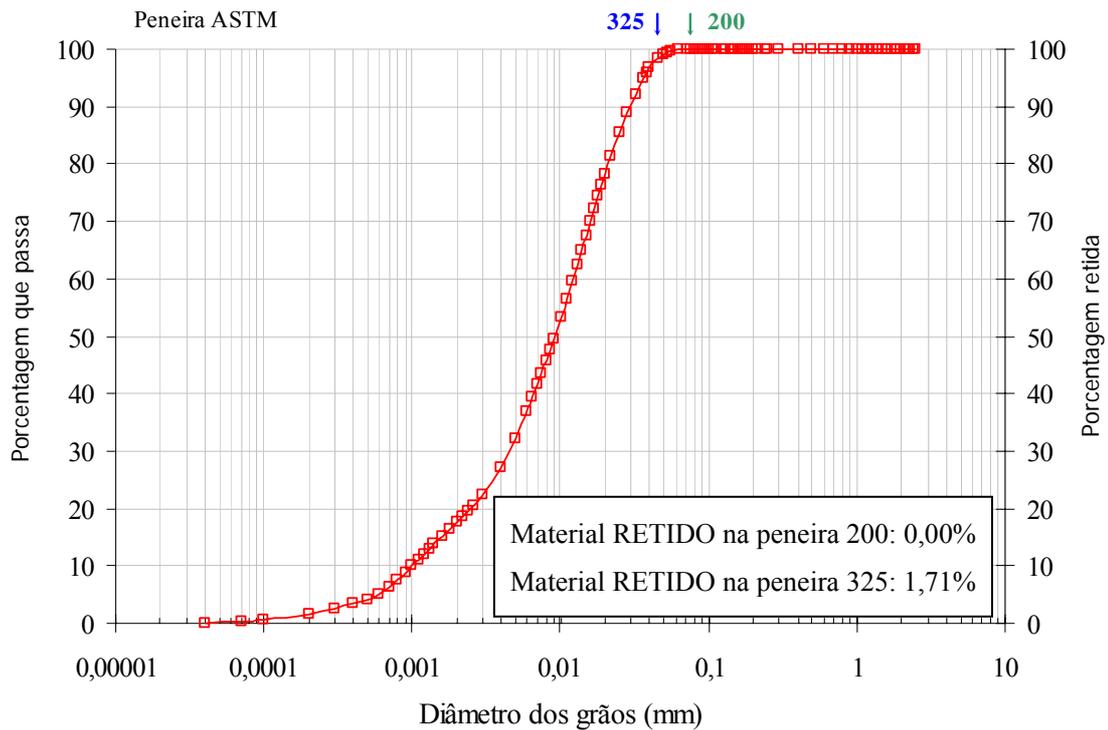


Figura 3.6: Distribuição granulométrica, determinada a laser, do cimento Portland CP V – ARI.

Montardo (1999), através da Tabela 3.8, apresenta as características físicas e mecânicas do cimento tipo CP V – ARI, fornecido pela Camargo Corrêa Industrial S.A. através do certificado de análise número 227/98.

Tabela 3.8: Características físicas e mecânicas do cimento tipo CP V-ARI. (MONTARDO, 1999).

	Finura	Tempo de pega		Resistência à compressão simples			
	Massa específica (kg/m ³)	Início (min)	Fim (min)	1 dia (MPa)	3 dia (MPa)	7 dia (MPa)	28 dia (MPa)
Média	3,11	195	296	23,5	39,2	45,2	53,3
Mínimo	3,11	165	258	22,1	37,8	41,6	21,4
Máximo	3,11	218	365	25,2	41,8	47,2	53,6
Desvio padrão	0,00	14	27	0,9	0,9	1,2	1,3

3.3.3 Água

Para os ensaios de lixiviação em coluna e condutividade hidráulica foi utilizada água destilada, tanto para moldagem como também para fluido percolante. Para os ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade e demais ensaios de caracterização foi utilizada a água disponível na rede pública de abastecimento.

3.3.4 Borra oleosa ácida

O contaminante utilizado nesta pesquisa é o resíduo borra oleosa ácida, oriundo de uma refinaria que realiza o re-processamento de óleos lubrificantes usados, utilizados em veículos automotores. O resíduo apresenta variabilidade quanto a sua composição devido às características da matéria prima utilizada e outros fatores inerentes ao processo de refino.

O óleo usado recebido na indústria sofre um pré-aquecimento, onde parte das frações leves e da água nele contido é removida. Após este processo, o óleo passa por um filtro de malha grossa para a remoção de partículas grosseiras e segue para a etapa de desidratação e craqueamento térmico, para a remoção das frações leves e da água.

O óleo desidratado é resfriado até uma temperatura de aproximadamente 40°C e é tratado com ácido sulfúrico concentrado (98%), numa proporção que varia de 3% a 4% do volume de óleo utilizado no processo. O óleo tratado com ácido passa por um processo de decantação, que é aplicado para a separação das frações pesadas. Deste processo, ocorre a formação da borra oleosa ácida.

Segundo laudos de caracterização realizados em 2002 e 2004, a pedido da empresa, o contaminante foi classificado como resíduo classe I (perigoso), pois os resultados analíticos no estrato de solubilização apresentaram os teores cádmio, chumbo, cloretos, cobre, dureza, ferro, manganês, sulfatos e zinco acima dos limites máximos estabelecidos pela NBR 10.004 (1987).

Nas Tabelas 3.9 e 3.10 são apresentados resumidamente os resultados das análises de laboratório da borra oleosa ácida através de ensaios de lixiviação, massa bruta e solubilização, respectivamente.

Tabela 3.9: Resultados dos ensaios de lixiviação e massa bruta. (laudos de caracterização, 2002 apud Silva, 2005).

Lixiviação			Massa Bruta		
Parâmetro	Resultados (mg/kg)	L. máx (mg/kg)	Parâmetro	Resultados (mg/kg)	L. máx (mg/kg)
Arsênio	ND	5,0	Arsênio	ND	1,0
Bário	1,3	100,0	Berílio	ND	1,0
Cádmio	0,142	0,5	Chumbo	6,4	(*)
Chumbo	0,296	5,0	Cianeto	1,03	1,0
Cromo Total	0,11	5,0	Cromo Hexavalente	2,15	100
Fluoretos	0,22	150,0	Fenol	ND	10
Mercúrio	0,04	0,1	Vanádio	ND	1,0
Prata	ND	5,0	Mercúrio	ND	100
Selênio	ND	1,0	Selênio	ND	100

ND = Valor não detectado. (*) limite para teor de chumbo: (1) composto orgânico – 100mg/kg; (2) compostos minerais: 1,00 mg/kg. Umidade da amostra: 4,0%. L. máx: NBR 10.004, 1987.

Tabela 3.10: Resultados dos ensaios de solubilização. (laudos de caracterização, 2002 apud Silva, 2005).

Parâmetro	Resultados (mg/L)	L. máx (mg/L)	Parâmetro	Resultados (mg/L)	L. máx (mg/L)
Alumínio	0,1	0,2	Arsênio	0,03	0,05
Cádmio	0,034	0,005	Dureza	1.200,00	500,00
Chumbo	1,23	0,05	Ferro Total	7,8	0,3
Cloreto	1.750,00	250,00	Mercúrio	ND	0,001
Cobre	1,88	1,0	Manganês	0,4	0,1
Cromo Total	0,02	0,05	Selênio	0,01	0,01
Fenol	0,001	0,001	Sulfatos	12.680,00	400
Cianeto	0,08	0,1	Zinco	25,5	0,2

ND = Valor não detectado. L. máx: NBR 10.004, 1987.

A Borra oleosa ácida apresenta baixo pH devido principalmente à presença de ácido sulfúrico em sua composição. Quando entra em contato com a água subterrânea ou com a água proveniente das precipitações, poderá liberar quantidades significativas de ácido

sulfúrico, sais solúveis e outros produtos de sua composição. Na Figura 3.7 é possível observar a borra oleosa ácida utilizada nesta pesquisa.



Figura 3.7: Resíduo borra oleosa ácida.

3.4 Métodos utilizados

3.4.1 Coleta e análise das amostras

Foram coletadas cinco amostras de solo próximas aos poços de monitoramento PN4, PN5, PN6 e outros dois locais, SPT-A e SPT-B, onde foram realizados ensaios de sondagem por Silva (2005). Um local afastado do depósito de resíduos foi selecionado para colher informações do solo não contaminado. A Figura 3.8, apresentada a seguir, mostra os locais de coleta.

Para a extração do material foi utilizada uma retroescavadeira, sendo que em cada trincheira foi retirada uma amostra deformada em quantidades suficientes para a realização de todos os ensaios previstos. As coletas foram realizadas a uma profundidade de aproximadamente 1,50 metros.

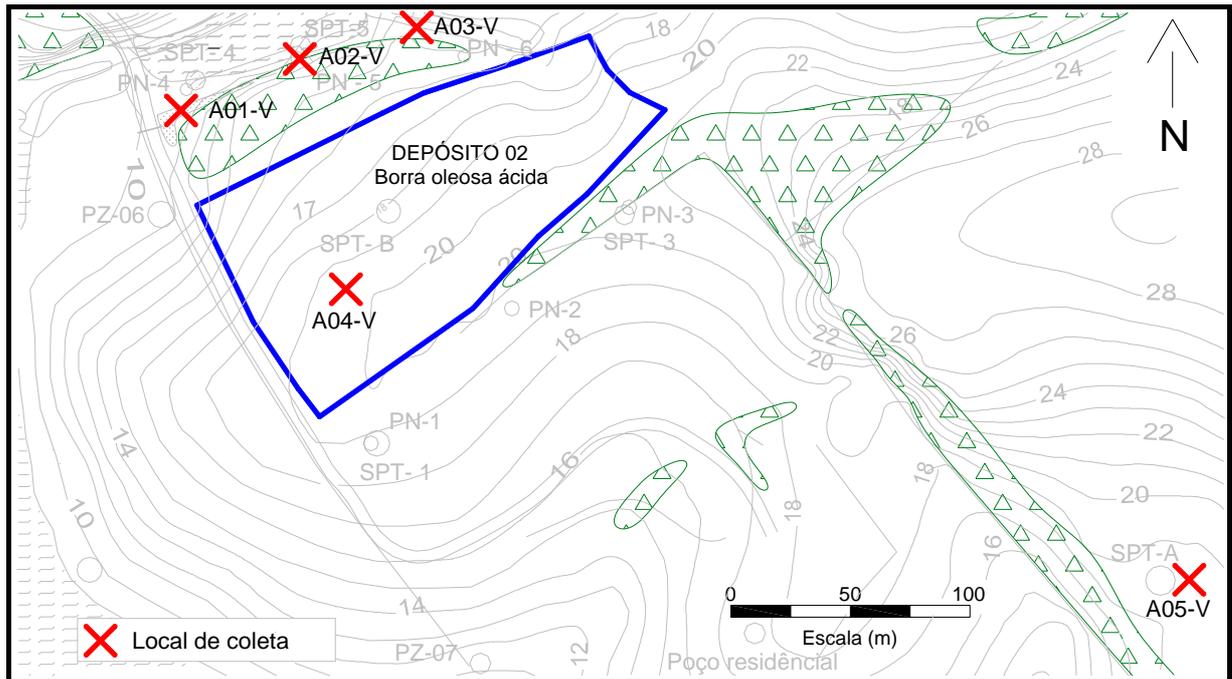


Figura 3.8: Identificação e local de coleta do solo (Adaptado de SILVA, 2005).

Para a coleta do solo foram adotados alguns procedimentos descritos pela CETESB (2001). Cuidados foram tomados para a retirada de material que não estivesse em contato com a concha da retroscavadeira. O equipamento utilizado para a coleta de cada amostra foi previamente limpo, a Figura 3.9 mostra o momento da escavação e coleta do solo.



Figura 3.9: Escavação para a coleta do solo.

As amostras para análise química foram acondicionadas em vasilhames de vidro identificados previamente com a data, hora, local e profundidade de coleta. As amostras foram mantidas sob refrigeração controlada de $\pm 4\text{ C}^\circ$ e envoltas em sacos plásticos de cor escura. No mesmo dia da coleta as amostras foram enviadas para o Laboratório Geral do Centro de Ecologia do Instituto de Biociências da UFRGS para análises químicas de hidrocarbonetos e óleos e graxas. A Figura 3.10 apresenta as condições de acondicionamento das amostras coletadas.



Figura 3.10: Condições de acondicionamento das amostras de solo.

Este procedimento teve a finalidade de obtenção dos índices de contaminação, como também a confirmação da amostra branca ou não contaminada, a qual foi caracterizada geotecnicamente e utilizada para os ensaios em laboratório.

3.4.2 Ensaios de caracterização geotécnica

A preparação das amostras para os ensaios de caracterização, que envolve os procedimentos de secagem ao ar, destorroamento, peneiramento e determinação da umidade higroscópica, seguiu os procedimentos descritos pela NBR 6457 (ABNT, 1986). Nos itens seguintes apresentam-se as análises e métodos utilizados para caracterizar o solo utilizado nesta dissertação.

3.4.2.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica do solo foi realizada por peneiramento e sedimentação seguindo o procedimento proposto na NBR 7181 (ABNT, 1984). Como agente defloculante foi utilizada a solução de hexametáfosfato de sódio.

3.4.2.2 Limites de Atterberg

O limite de liquidez e o limite de plasticidade foram determinados segundo a NBR 6459 (ABNT, 1984) e a NBR 7180 (ABNT, 1984), respectivamente.

3.4.2.3 Massa específica real dos grãos

A massa específica real dos grãos foi determinada conforme o procedimento proposto pela NBR 6508 (ABNT, 1984).

3.4.2.4 Ensaios de caracterização química do solo

Para fins de análise química o solo não contaminado foi enviado ao Laboratório de Análises de Solo da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.4.2.5 Ensaios de compactação

Para a obtenção dos parâmetros de moldagem (peso específico máximo seco - $\gamma_{dm\acute{a}x}$ e umidade ótima - $\omega_{\acute{o}tima}$) do solo natural e das misturas solo/cimento e solo/cimento/contaminante, foram realizados ensaios de compactação com energia Proctor normal segundo as normas NBR 7182 (ABNT, 1986) e NBR 12023 (ABNT, 1992). A preparação do solo para o ensaio de compactação foi realizada seguindo as considerações estipuladas pela NBR 6457 (ABNT, 1986).

3.4.3 Preparação dos corpos-de-prova

Para os ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade, condutividade hidráulica e lixiviação em coluna, os ensaios compreenderam as seguintes etapas: mistura dos componentes, moldagem, acondicionamento e cura. Estas etapas estão descritas e detalhadas sucintamente nos próximos itens.

3.4.3.1 Mistura dos componentes

A mistura foi realizada pela seguinte ordem:

[(solo + cimento) + borra oleosa ácida] + água

No momento da adição do contaminante, cuidados foram tomados para que este não ficasse retido nas luvas ou recipiente de mistura, precauções também foram tomadas no sentido de se evitar, ao máximo, a perda de umidade por evaporação. A mistura foi realizada manualmente em recipientes de aço inox e com auxílio de espátulas. Todos os materiais foram pesados com resolução de 0,01 gf.

3.4.3.2 Moldagem

Para os corpos-de-prova destinados a ensaios de resistência à compressão simples, condutividade hidráulica e durabilidade, as amostras foram compactadas em três camadas estáticas no interior de um molde metálico tri-partido devidamente lubrificado, de 10,0 cm de altura e 5,0 cm de diâmetro (Fig. 3.11). Foram aceitos os corpos-de-prova com $10,0 \pm 0,2$ cm de altura e $5,0 \pm 0,2$ cm de diâmetro.

Para os corpos-de-prova preparados para ensaios de lixiviação em coluna, as amostras foram compactadas estaticamente em cinco camadas no interior de um molde metálico de aço inox, de 10,0 cm de diâmetro e 30,0 cm de altura (Fig. 3.12).

O controle da densidade dos corpos-de-prova foi realizado monitorando a altura e o peso de cada camada. Ao final desta etapa uma amostra de material foi retirada para o controle da umidade.



Figura 3.11: Molde tri-partido



Figura 3.12: Molde cilíndrico utilizado para a moldagem dos ensaios de lixiviação em coluna.

3.4.3.3 Acondicionamento

Concluído o processo de moldagem, o corpo-de-prova foi imediatamente extraído do molde, seu peso e medidas devidamente anotados, com resolução de 0,01 gf e 0,1 mm, respectivamente, e acondicionado em um saco plástico adequadamente identificado e vedado

para evitar variações significativas do teor de umidade. Para os ensaios de lixiviação, o conjunto cilindro/mistura foi acondicionado em saco plástico e vedado.

3.4.3.4 Cura

A cura dos corpos-de-prova foi de 7 dias para os ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica. Para os ensaios de lixiviação em coluna foram adotados 3 dias de cura devido ao longo tempo de ensaio.

3.4.4 Ensaios de resistência à compressão simples

Os ensaios de resistência à compressão simples seguiram os procedimentos das normas NBR 12770 (ABNT, 1992) e NBR 12025 (ABNT, 1990).

As amostras foram moldadas em triplicata para cada dosagem, sendo admitidos os valores de tensão de ruptura de $\pm 10\%$ da média. Se um dos valores se afastasse dessa faixa, determinava-se novamente a média dos dois restantes. Antes do rompimento, os corpos-de-prova foram imersos em água por um período de 4 horas. A prensa utilizada para a ruptura dos corpos-de-prova é da marca Wykeham Farrance, adaptada com anel dinamométrico de 50 kN, previamente calibrado. A velocidade de deformação utilizada foi de 1,14mm/min.

3.4.5 Ensaios de durabilidade

Foram realizados dois diferentes métodos de ensaios para a determinação da durabilidade das amostras de solo encapsulado. Os procedimentos utilizados estão descritos nos dois próximos itens.

3.4.5.1 Segundo a NBR 13554

Os procedimentos adotados para a realização dos ensaios de durabilidade foram baseados na norma NBR 13554 (ABNT, 1996). Os corpos-de-prova foram moldados em triplicata, identificados como n° 1, n° 2 e n° 3 e a referida dosagem.

Ao final da cura a amostra nº 1 foi pesada e medida à fim de determinar o volume. As três amostras foram então imersas em água potável durante 5 horas e retiradas; a água em excesso contida na superfície das amostras foi secada com ajuda de um pano úmido, sendo que a amostra nº 1 foi novamente medida e pesada e as amostras nº 2 e nº 3 foram apenas pesadas. Os três corpos-de-prova foram então colocados em estufa a uma temperatura de $(71\pm 2)^{\circ}\text{C}$ por 42 horas e retirados, determinando-se a massa e volume da amostra nº 1 e massa das amostras nº 2 e nº 3. As amostras nº 2 e nº 3 foram submetidas ao escovamento com uma escova de tiras de chapa de aço, descrita pela NBR 13554 (ABNT, 1996). A escova foi aplicada com seu eixo longitudinal paralelo ao eixo longitudinal do corpo-de-prova e paralelo às suas bases, de maneira tal que foi possível cobrir toda a superfície do corpo-de-prova. A figura 3.13 apresenta a escova utilizada para os ensaios de durabilidade por molhagem, secagem e escovamento.



Figura 3.13: Escova de tiras de chapa de aço SAE 1020 nº26.

Foram aplicadas 20 escovadas enérgicas (aproximadamente 15N) a fim de cobrir toda a superfície lateral do corpo-de-prova e 4 para cada uma das bases. O ciclo de 48 horas de molhagem, secagem e escovamento foi repetido por mais 5 vezes. Após os 6 ciclos, as amostras foram levadas à estufa, a uma temperatura entre 105°C e 110°C até atingir massa constante.

3.4.5.2 Método de IOWA

Para a verificação da durabilidade das amostras cimentadas e contaminadas foi utilizado o procedimento proposto por Hoover et al. (1958) apud Marcon (1977), Núñez (1991) e Lovato (2004). Algumas modificações foram estabelecidas quanto aos procedimentos originais do método, optando em realizar o ensaio em 6 ciclos de molhagem e secagem.

Foram moldados 6 corpos-de-prova (conforme 3.4.5) para cada dosagem proposta. Dessas 6 amostras, 3 foram curadas por 7 dias e, em seguida, submetidas a 6 ciclos de molhagem e secagem. Cada ciclo compreendeu um período de 48 horas, sendo 24 horas de imersão em água potável e 24 horas de secagem ao ar. As 3 amostras restantes permaneceram curando até o final dos ciclos. Todas as amostras, após os ciclos, foram imersas por 4 horas e posteriormente rompidas para a obtenção da resistência à compressão simples.

Segundo Marcon (1977) se a relação de resistência à compressão simples entre os corpos-de-prova submetidos ao ciclo de molhagem e secagem e os corpos-de-prova que estavam em cura normal for superior a 80%, pode-se considerar que o material apresenta boas características quanto à durabilidade.

3.4.6 Determinação do calor de hidratação

Para a determinação da variação de temperatura de hidratação ao longo do tempo, seguiram-se os procedimentos descritos na norma NBR 12006 (ABNT, 1990).

Para representar o equipamento descrito pela norma NBR 12006 (Garrafa de Langavant), utilizou-se uma caixa térmica revestida internamente com manta impermeabilizante e lã de vidro.

A amostra depois de homogeneizada foi acondicionada dentro de um frasco de vidro e armazenada na caixa térmica. As coletas dos dados de temperatura foram realizadas através de um termopar (tipo “K”) previamente introduzido na mistura. As leituras e os registros das temperaturas foram efetuados com auxílio de um multímetro com cabo de interface RS-232 o qual fazia a comunicação com o software de aquisição de dados. Este equipamento permitiu a coleta de dados a cada dois segundos por 24 horas. Para todos os ensaios obteve-se a curva de temperatura (C°) versus tempo (horas). A Figura 3.14 ilustra todo o sistema utilizado para a obtenção dos dados referentes ao calor de hidratação.

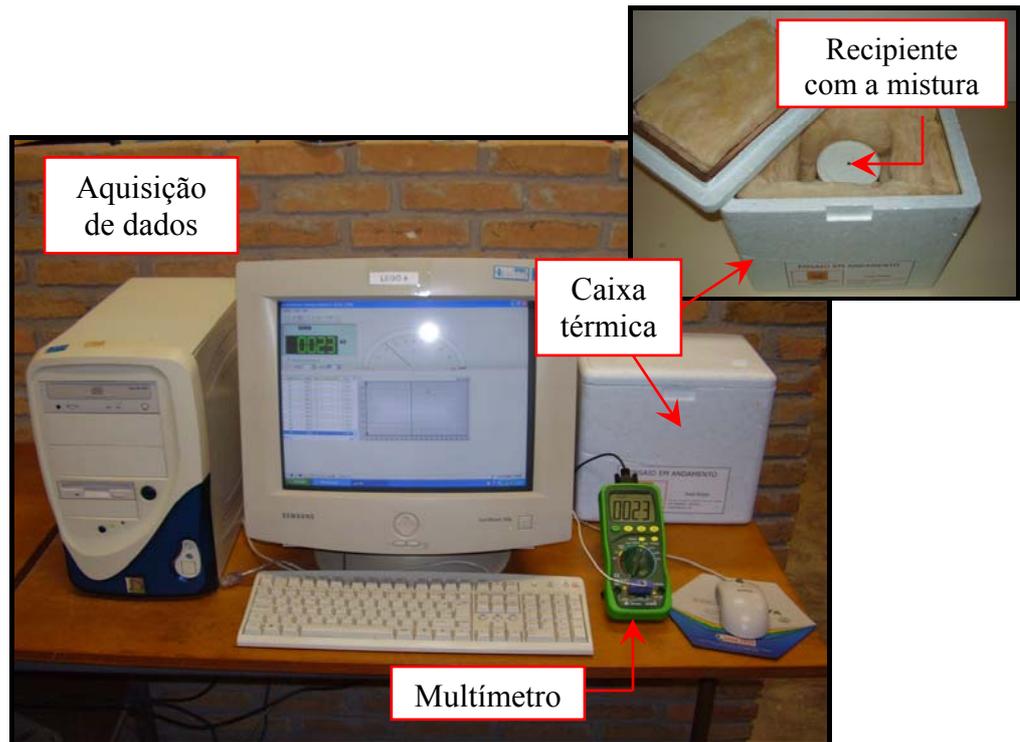


Figura 3.14: Equipamento de aquisição de dados e monitoramento do calor de hidratação – ENVIRONGEO/UFRGS.

Com o propósito de verificar a influência do contaminante borra oleosa ácida sobre as reações exotérmicas de hidratação do cimento, foram realizadas as seguintes análises:

- a) Primeiramente, adicionando crescentes quantidades de borra oleosa ácida sobre o peso do cimento, mantendo fixa a relação água/cimento (LEMOS 2006, VARGAS 2002 e ODLER 1998);
- b) Na segunda etapa foram realizados ensaios em amostras de solo/cimento/contaminante/água na mesma proporção utilizada na moldagem dos corpos-de-prova de resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica.

Para o cálculo da inibição à cura do cimento, foi utilizada a equação (1) sugerida por Hofstrand et al. (1984) apud Latorraca et al. (1999), Teixeira et al. (2001) e Okino et al. (2004). Lemos (2006), cita MoslemI & Lim (1984), o qual apresenta a mesma equação.

$$I = \left\{ \left[\frac{(T_{cim} - T_m)}{T_{cim}} \right] \times \left[\frac{(H_m - H_{cim})}{H_{cim}} \right] \times \left[\frac{(S_{cim} - S_m)}{S_{cim}} \right] \times 100 \right\} \quad (01)$$

Onde:

I = Índice de inibição (%);

T_{cim} = Temperatura máxima do cimento ($^{\circ}C$);

T_m = Temperatura máxima das misturas de cimento/água e borra oleosa ácida;

H_{cim} = Tempo para alcançar a temperatura máxima do cimento (h);

H_m = Tempo para alcançar a temperatura máxima do cimento/água/borra oleosa ácida; (h);

Sc_{im} = Máximo incremento da curva do cimento ($^{\circ}C/h$);

$Smáx$ = Máximo incremento da curva do cimento/água e borra oleosa ácida ($^{\circ}C/h$).

3.4.7 Ensaios de condutividade hidráulica

Os ensaios de determinação do coeficiente de condutividade hidráulica, segundo a ASTM D 5084 (1990), foram realizados no equipamento permeâmetro de parede flexível, ilustrado pela Figura 3.15, e descrito por Caberlon (2004).

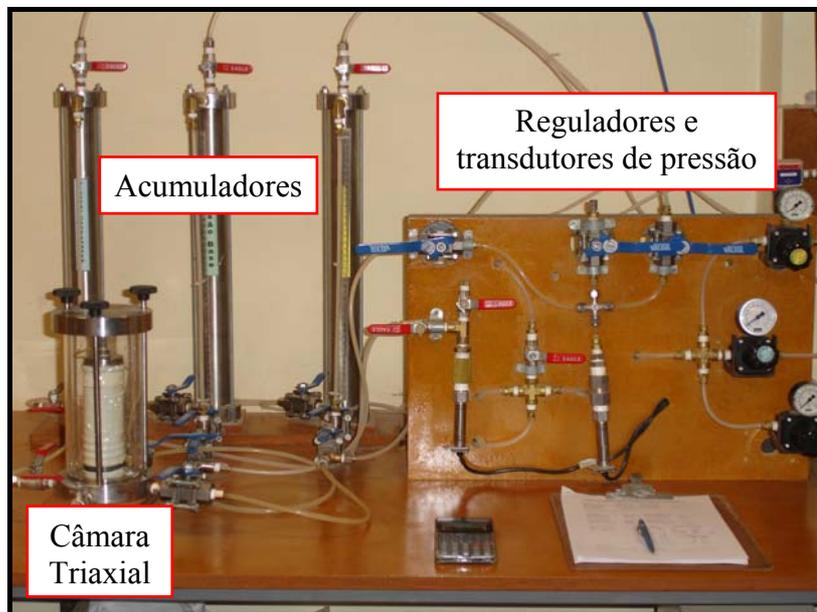


Figura 3.15: Equipamento permeâmetro de parede flexível – ENVIRONGEO/UFRGS.

Os ensaios de condutividade hidráulica foram realizados pelas seguintes etapas: instalação, percolação, saturação, adensamento e medição da condutividade hidráulica. As etapas são descritas detalhadamente e individualmente nos itens a seguir.

3.4.7.1 Instalação

Após a moldagem e cura, o corpo-de-prova foi instalado na câmara do permeâmetro de parede flexível sobre o pedestal, com as pedras porosas convencionais e papel filtro nas extremidades. Para evitar o contato do solo contaminado com a membrana de látex, o corpo-de-prova foi envolto por filme de PVC e logo encamisado pela membrana, que posteriormente foi fixada por anéis de vedação nas extremidades. Após selar a câmara procedeu-se com o enchimento da mesma com água.

3.4.7.2 Percolação

Esta fase visou à eliminação de bolhas de ar na amostra e facilita a saturação do corpo-de-prova. O procedimento iniciou-se com a aplicação de uma contra pressão (altura de coluna de água disponível para percolação) e uma tensão de confinamento na amostra, de modo que a tensão efetiva ficasse em aproximadamente 10 kPa. A base devia estar conectada ao reservatório de água e o topo à pressão ambiente, para que houvesse fluxo. Esta etapa durou até que fosse percolado 2 vezes o volume de vazios da amostra, aproximadamente 24 horas, ou até quando não são mais percebidas bolhas de ar saindo da amostra.

3.4.7.3 Saturação

A saturação consistiu na aplicação de incrementos de tensão de 50 kPa na tensão confinante e na contra pressão, mantendo-se a tensão efetiva constante em aproximadamente 20 kPa. O novo incremento foi aplicado somente depois que a contra pressão aplicada no topo da amostra atingiu a base do corpo-de-prova. A garantia de saturação da amostra foi monitorada através da medição do parâmetro B de Skempton (1954), medido nos dois últimos níveis de tensões possíveis, limitado pela contra pressão máxima utilizada.

3.4.7.4 Adensamento

Mediu-se a variação volumétrica do corpo-de-prova quando aplicada a tensão efetiva média de 100 kPa, conforme ASTM D 5084 (1990). Constitui-se em aplicar um incremento de tensão confinante desejado, deixando a drenagem aberta verificando-se assim o volume de água que saía da amostra, até atingir a estabilidade de volume.

3.4.7.5 Medição da condutividade hidráulica

Os ensaios para a determinação do coeficiente de condutividade hidráulica foram realizados com gradiente hidráulico constante de aproximadamente 10, sendo que foi admitida uma diferença máxima de 5% na medição da tensão de topo e base, conforme ASTM D 5084 (1990).

O gradiente hidráulico foi aplicado no corpo-de-prova através do incremento de tensão no topo da amostra e da diminuição, de mesma magnitude (carga hidráulica - h), em sua base, registrada pelos transdutores eletrônicos de pressão. Baseando-se na medição do volume de água que entra e que sai da amostra (vazão - Q), através de tubos graduados conectados aos acumuladores de entrada e saída de água e o tempo total de ensaio, calculou-se o coeficiente de condutividade hidráulica, de acordo com a lei de Darcy, utilizando a seguinte equação:

$$k = \frac{L \times Q}{A \times t \times h} \quad (02)$$

Sendo,

K = Condutividade hidráulica (m/s);

Q = Vazão de água passante pela amostra (m³)

A = Área transversal da amostra (m²) – constante do corpo-de-prova

L = comprimento da amostra (m) – constante do corpo-de-prova;

h = Carga Hidráulica (m);

t = Duração do ensaio (s).

No final do ensaio efetuou-se a correção da condutividade hidráulica segundo a viscosidade e temperatura da água, sabendo-se que a viscosidade da água a 20°C é igual a 1,0.

3.4.8 Ensaios de lixiviação em coluna

Os ensaios de lixiviação em coluna basearam-se basicamente nos procedimentos descritos pela ASTM D 4874 (1995). O equipamento utilizado nesta pesquisa, descrito por Knop (2003), está apresentado pela Figura 3.16.

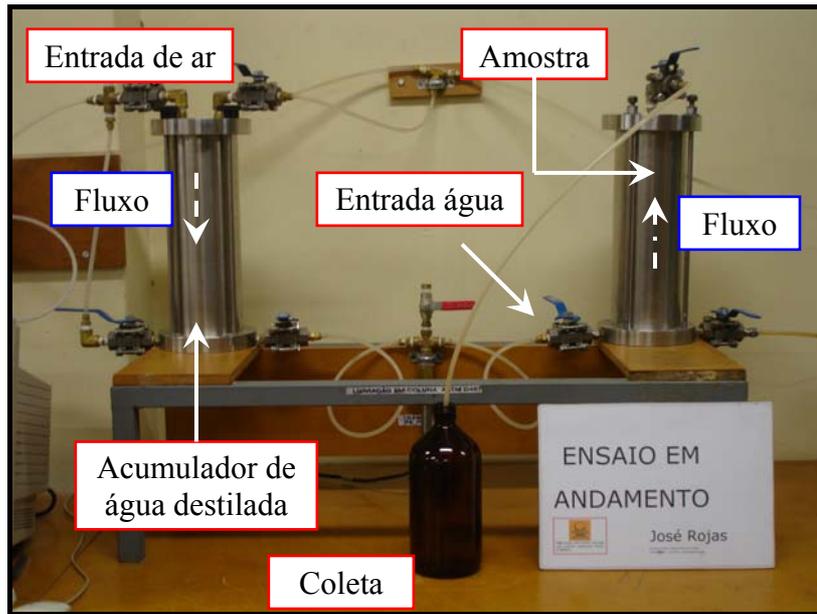


Figura 3.16: Equipamento de lixiviação em coluna – ENVIRONGEO/UFRGS.

Após a cura, antes ao início do ensaio, as pedras porosas de material acrílico (Fig. 3.17), já previamente saturadas foram colocadas junto aos discos de topo e base, seguindo a colocação do papel filtro. O sistema foi fixado através de quatro hastes, as quais fixam as extremidades do aparelho com o cilindro.

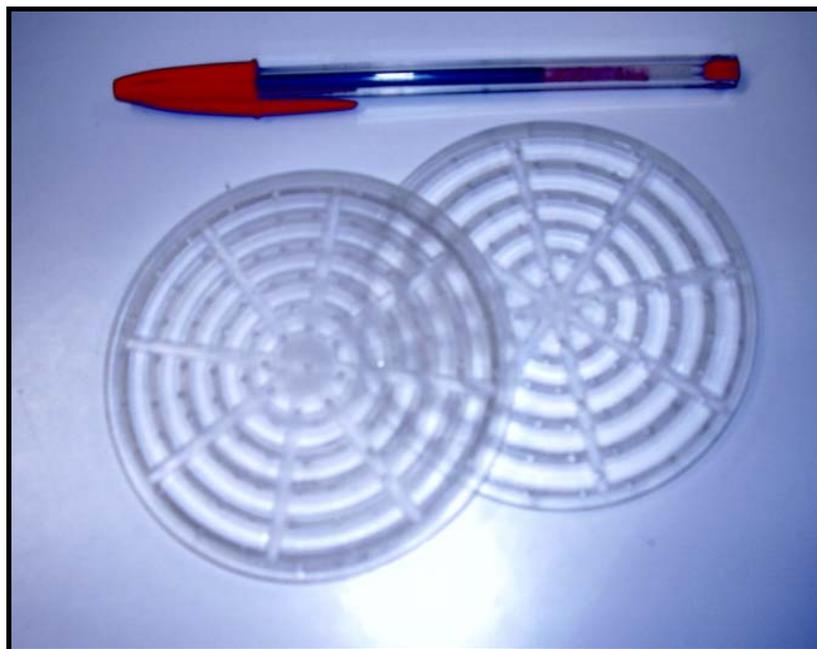


Figura 3.17: Pedras porosas confeccionadas de material acrílico (inerte).

Segundo a norma ASTM D 4874 (1995), a pressão aplicada deve ser tal a ponto de se obter um valor de líquido lixiviado de um a oito vezes o volume de vazios da amostra ensaiada.

Deste modo foi realizado um ensaio piloto para uma análise preliminar do comportamento do solo, foi moldado um corpo-de-prova com os parâmetros obtidos pela curva de compactação para o solo natural, e submetido à pressão máxima estipulada pela norma, este ensaio teve o intuito de avaliar a quantidade de líquido lixiviado em 24 horas. Como o ensaio piloto apresentou pouca quantidade de líquido lixiviado, 37 ml, adotou-se ensaiar as amostras com pressão máxima estipulada pela norma, tendo como meta a coleta de no mínimo 1 vez o volume de vazios da amostra, e o tempo total de ensaio como variável. Assim sendo, pressurizou-se o lixiviante até a pressão de 275 kPa, resultando em um gradiente hidráulico máximo de aproximadamente 92.

Para garantir a saturação da pedra porosa inferior, as válvulas de entrada e de saída da extremidade inferior do cilindro com o solo compactado foram abertas, de modo a garantir fluxo horizontal pelo interior da pedra porosa, eliminando eventuais bolhas de ar. Com o fechamento da válvula de saída da extremidade inferior e a abertura da válvula superior, iniciou-se a percolação ascendente por meio da amostra.

O material lixiviado foi coletado através de uma tubulação de nylon que liga a extremidade superior do cilindro ao frasco de coleta. Os frascos contendo o lixiviado, cedidos pelo laboratório contratado, eram de cor escura ou opaca, previamente identificados. Durante os ensaios os frascos estavam dispostos dentro de uma caixa térmica. Ao termino da coleta as amostras foram armazenadas sob refrigeração de $\pm 4^{\circ}\text{C}$ e com os devidos conservantes, sendo que antes do acondicionamento foi realizada a medida do pH. Todos os dados referentes a cada ensaio foram registrados em planilhas auxiliares.

O equipamento após o termino do ensaio foi todo desmontado passando por uma rigorosa limpeza, principalmente as pedras porosas.

3.4.9 Análises químicas e físicas do lixiviado

A água destilada pecolada e coletada nos ensaios de lixiviação em coluna foram analisadas quimicamente no laboratório contratado Química Pura Análise e Consultoria

LTDA, seguindo metodologias preconizadas pelo “*Standard methods for the examination of water and wastewater – 20Th Edition – 1998*”, adotada no Brasil pelos principais órgãos estaduais de controle ambiental (FEPAM, CETESB, etc.) e segundo a RESOLUÇÃO CONAMA nº 20 (1986).

Os parâmetros de análises foram definidos através dos ensaios de lixiviação, solubilização e massa bruta realizados na borra oleosa ácida em 2004, como também, sobre as análises físico-químicas do solo e da água subterrânea da área contaminada com borra oleosa ácida (SILVA, 2005). A Tabela 3.11 apresenta os parâmetros adotados e suas respectivas metodologias, unidades e limites de detecção.

Tabela 3.11: Parâmetros e metodologias analisadas no lixiviado.

Parâmetro	Metodologia	Unidade	Limite de Detecção
Alumínio	Absorção atômica	mg/L	0,08
Cádmio	Absorção atômica	mg/L	0,002
Chumbo	Absorção atômica	mg/L	0,02
Magnésio	Absorção atômica	mg/L	0,04
Níquel	Absorção atômica	mg/L	0,002
Zinco	Absorção atômica	mg/L	0,02
DBO	Winkler	mg O ₂ /L	1,0
DQO	Refluxo Aberto	mg O ₂ /L	5,0
Cloreto	Titulométrico	mg/L	0,5
Sulfato	Fotométrico	mg/L	0,3
pH	pHmetro	----	0 - 14
Condutividade Elétrica	Célula Pt	mS/cm	0,01
Sólidos Suspensos	Gravimétrico	mg/L	10

O potencial de hidrogênio (pH) foi determinado no Laboratório de Geotecnia Ambiental – ENVIRONGEO da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS utilizando um pHmetro do tipo marte MB10.

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 Considerações Iniciais

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios estabelecidos no programa experimental, ou seja, caracterização e análises químicas do solo; determinação e monitoramento da temperatura de hidratação do cimento; ensaios quanto ao comportamento físico das amostras tratadas e não tratadas abrangendo ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica. Além de ensaios quanto ao comportamento químico das amostras tratadas e não tratadas, através do ensaio de lixiviação em coluna juntamente com as análises químicas e físico-químicas do lixiviado.

4.2 Análises químicas do solo

Com o objetivo de obter as características naturais do solo coletado na área do depósito de borra oleosa ácida foram realizadas algumas análises químicas. Primeiramente, apresenta-se uma análise para a detecção de hidrocarbonetos totais de petróleo e óleos e graxas das cinco amostras coletadas no depósito de disposição de borra oleosa ácida, e na seqüência uma análise química básica e de micronutrientes para o solo não contaminado. Os resultados químico-analíticos das amostras de solo são apresentados nos dois próximos itens.

4.2.1 Determinação de hidrocarbonetos e óleos e graxas.

A determinação da contaminação e a obtenção da amostra natural do solo compreenderam análises quanto a hidrocarbonetos totais de petróleo e óleos e graxas. Foram analisadas 5 amostras, sendo uma delas coletada em um local mais afastado do depósito de borra oleosa ácida, amostra chamada de A05.

A partir das análises realizadas no Laboratório Geral do Centro de Ecologia do Instituto de Biociências da UFRGS, pode-se observar, através da Tabela 4.1, que quatro das cinco amostras coletadas apresentam contaminação.

Os hidrocarbonetos totais de petróleo e os óleos e graxas são registrados em teores detectáveis em 4 amostras coletadas, com concentrações relativamente baixas, sendo que segundo a CONAMA (1986) os parâmetros analisados deverão estar ausentes em solos e águas. Segundo NANNI (2002), a presença de hidrocarbonetos totais de petróleo é decorrente de contaminação, independente do teor. Vale ressaltar que o termo contaminação é considerado neste trabalho para qualquer alteração das características naturais do solo e da água.

Tabela 4.1: Resultados das análises químicas do solo.

Parâmetro	Unidade	A01	A02	A03	A04	A05	Classes CONAMA
Óleos e graxas	ml/L	0,0686	0,109	0,418	0,105	Não detectado	ausente
Hidrocarbonetos	ml/L	0,0878	0,151	0,539	0,153	Não detectado	---

Nota-se que a amostra de solo A05 não apresenta contaminação quanto aos parâmetros analisados. Assim, o solo coletado no ponto A05, ilustrado na Figura tal 3.4.1 do programa experimental, é considerado como amostra representativa do solo natural da área, coincidindo com a pesquisa realizada por Silva (2005), o qual chamou o local de *background*.

4.2.2 Análises básicas da amostra não contaminada

Os resultados da análise básica do solo realizado no Laboratório de Análise de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS são apresentados pela Tabela 4.2. Observa-se que o pH está em entorno de 4,5, o qual neste valor é considerado como ácido a fortemente ácido, favorecendo a solubilização de alguns metais tais como: alumínio, cobre, ferro, manganês e zinco (EMBRAPA, 2004). Pode-se verificar, também, que o solo apresenta uma pequena quantidade de matéria orgânica, em torno de 0,8%, além de uma capacidade de troca catiônica (CTC) moderadamente alta, com valor próximo a 20 cmol/dm³, característica do argilo-mineral Ilita (GRIM, 1986).

Tabela 4.2: Análise química básica do solo (amostra branca).

Parâmetro	Resultado	Unidade	Parâmetro	Valores	Unidade
pH	4,5	----	Manganês	11	mg/dm ³
Fósforo	3,6	mg/dm ³	Alumínio _{troc.}	3,2	cmol/dm ³
Potássio	13,0	mg/dm ³	Cálcio _{troc.}	0,8	cmol/dm ³
Enxofre	64,0	mg/dm ³	Magnésio _{troc.}	0,5	cmol/dm ³
Zinco	40,0	mg/dm ³	Matéria orgânica	0,8	%
Cobre	1,1	mg/dm ³	Argila	24	%
Boro	0,4	mg/dm ³	CTC	20,8	cmol/dm ³

4.3 Caracterização do solo

Para a realização dos ensaios de caracterização utilizou-se o solo coletado próximo à área do depósito de borra oleosa ácida, local designado nesta pesquisa como A05 - amostra representativa do solo natural da área. A caracterização do solo envolveu os seguintes parâmetros geotécnicos: granulometria, limites de liquidez e de plasticidade, índices físicos, condutividade hidráulica e ainda ensaios de compactação Proctor normal. A Figura 4.1 apresenta o perfil do solo coletado.



Figura 4.1: Perfil do solo coletado.

As classificações do solo foram feitas de acordo com a HRB – *Highway Research Board*, USCS – *Unified Soil Classification System* e classificação trilinear.

4.3.1 Análise granulométrica

A Figura 4.2 apresenta a curva granulométrica obtida para o solo residual com o uso de defloculante (hexa-metafosfato de sódio). Os resultados da análise granulométrica evidenciam a predominância da fração siltosa (43,0%). A areia apresenta 35% da composição total, seguida de 22% de argila.

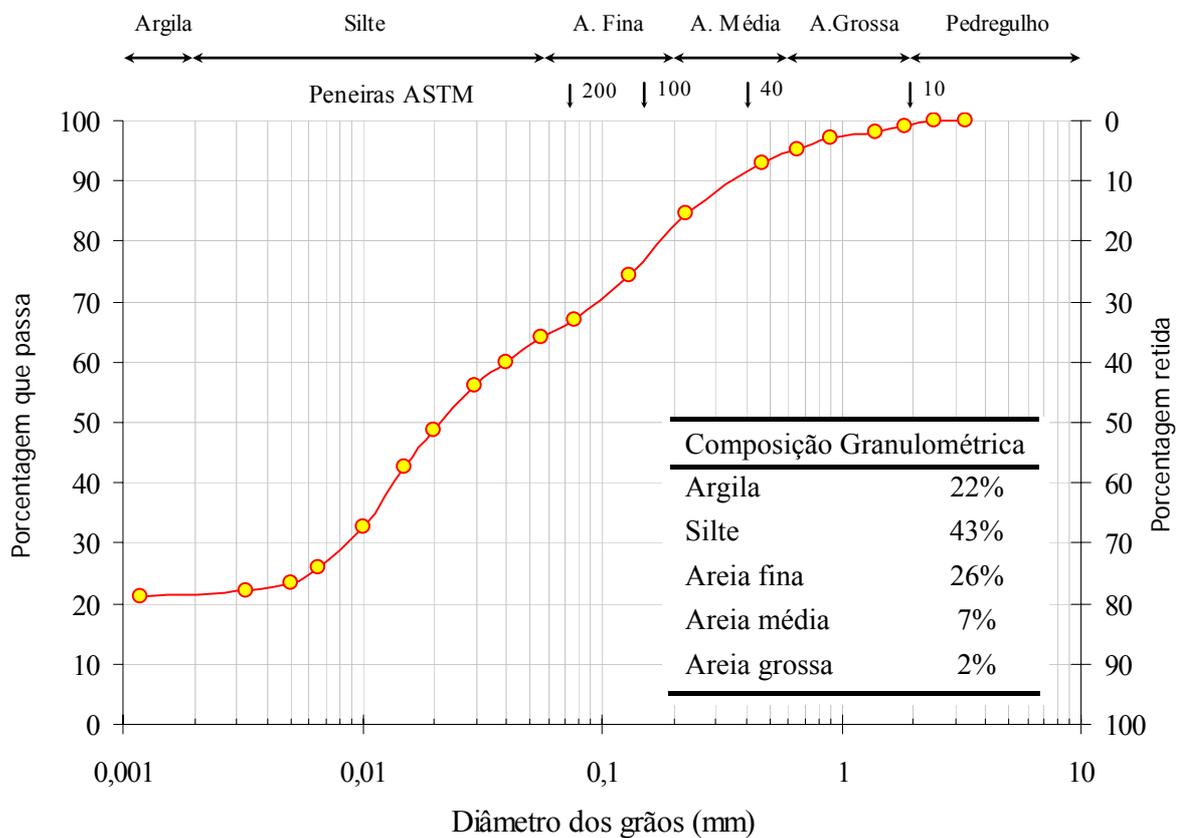


Figura 4.2: Distribuição granulométrica do solo em estudo.

4.3.2 Limites de Atterberg

A Tabela 4.3 apresenta os valores de limites de Atterberg obtidos para a amostra de solo natural. Observa-se que o índice de plasticidade apresenta um valor baixo, entorno de 4%, podendo assim considerar o solo como fracamente plástico.

Tabela 4.3: Limites de Atterberg e atividade coloidal do solo natural.

Parâmetros	Valores médios
Limite de Liquidez (LL)	21 %
Limite de Plasticidade (LP)	17 %
Índice de Plasticidade (IP)	4 %
Índice de Atividade (IA)	1,81

Segundo Pinto (2000), a atividade da fração argila do solo pode ser determinada a partir do índice de atividade coloidal, proposto por Skempton (1954). Este índice coloidal do solo diz respeito à atividade da fração argilosa, ou seja, avalia o potencial da argila de conferir plasticidade e coesão ao solo, este parâmetro pode ser calculado através da relação entre o IP e a porcentagem de solo menor que 2 microns (argila). O solo em estudo apresentou um índice de atividade de 1,81 o qual classifica a argila como ativa.

4.3.3 Índices físicos e condutividade hidráulica do solo

Para a determinação dos índices físicos e condutividade hidráulica foram coletadas amostras indeformadas de solo através de anel volumétrico. Com as informações obtidas pelas amostras de solo coletadas pode-se calcular empiricamente e determinar em laboratório alguns índices físicos do solo, os resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados dos índices físicos e condutividade hidráulica do solo.

Índices físicos	Resultado
Massa específica real dos grãos (γ_s)	27,2 kN/m ³
Umidade natural (ω_{nat})	26,30 %
Peso específico aparente natural (γ_n)	20,08 kN/m ³
Peso específico aparente seco (γ_d)	15,89 kN/m ³
Peso específico aparente saturado (γ_{sat})	20,05 kN/m ³
Índice de vazios (e)	0,71
Condutividade Hidráulica (k)	1,05x10 ⁻⁶ cm/s

O coeficiente de condutividade hidráulica do solo natural foi determinado através de uma amostra indeformada utilizando o equipamento permeâmetro de parede flexível, o coeficiente foi de $1,05 \times 10^{-6}$ cm/s, considerado por Pinto (2000) como valor típico de um solo siltoso.

4.3.4 Classificação do solo

A Tabela 4.5 apresenta a classificação do solo segundo a HRB – *Highway Research Board*, USCS – *Unified Soil Classification System* e classificação trilinear.

Tabela 4.5: Classificação do solo

Método	Resultado
Classificação HRB	A-4
Classificação USCS	ML
Classificação Trilinear	Silte argiloso

Pode-se verificar que pelo método HRB o solo é classificado como A-4, ou seja, solo siltoso não plástico ou moderadamente plástico. Pelo método da classificação unificada, USCS, o solo apresenta-se como um silte de baixa compressibilidade. Conforme classificação trilinear, que leva em consideração somente a granulometria, o solo é classificado como um silte argiloso.

4.3.5 Ensaio de compactação Proctor normal

Os ensaios de compactação com energia Proctor normal foram realizados para determinar a umidade ótima e o peso específico máximo seco de compactação, os quais foram utilizados como parâmetros para a moldagem dos corpos-de-prova nos variados ensaios desta pesquisa. Foram realizados ensaios para dois teores de cimento, 10% e 20% sobre o peso do solo e crescentes quantidades de contaminante. Os ensaios foram realizados para as seguintes misturas: solo natural, solo/cimento e solo/cimento/borra oleosa ácida, além da água. A seguir estão apresentadas as curvas de compactação para cada teor de cimento estudado, juntamente com a curva de compactação do solo natural.

4.3.5.1 Compactação em amostras com 10% de cimento

A Figura 4.3 apresenta as curvas de compactação para três misturas: amostra natural do solo, misturas de solo com adição de 10% de cimento e de solo com 10% de cimento + 6% de borra oleosa ácida.

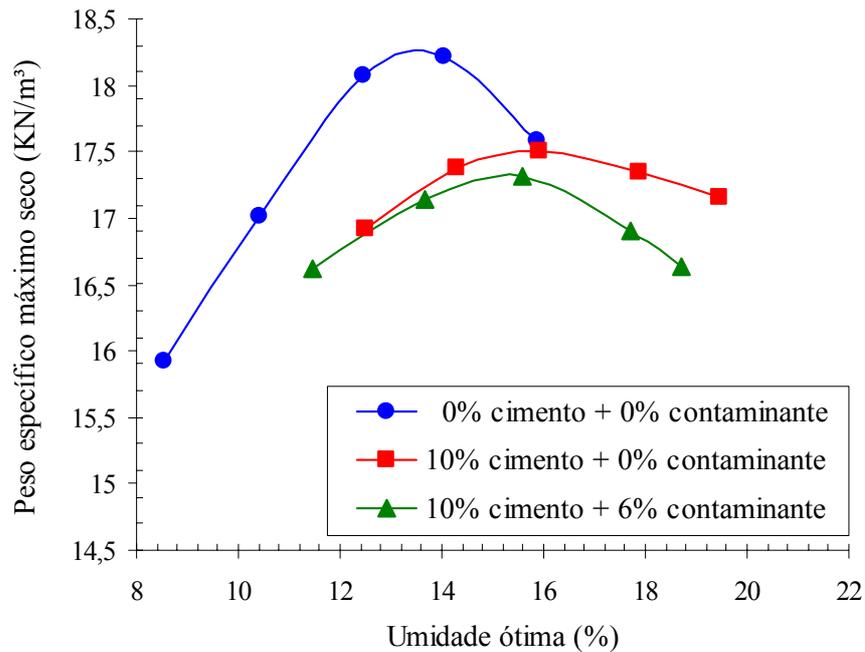


Figura 4.3: Curvas de compactação do solo natural, solo + 10% de cimento e solo + 10% de cimento + 6% de borra oleosa ácida.

A Tabela 4.6 detalha os resultados obtidos para as 3 misturas ensaiadas, apresenta também, a média do peso específico máximo seco ($\gamma_{dm\acute{a}x}$) e da umidade ótima ($\omega_{\acute{o}tima}$) das misturas contendo o cimento Portland.

Tabela 4.6: Parâmetros ótimos de compactação e médias adotadas para misturas contendo 10% de cimento.

Dosagem		$\gamma_{dm\acute{a}x}$ kN/m ³	$\omega_{\acute{o}tima}$ %	Média	Média
Cimento	Borra			$\gamma_{dm\acute{a}x}$	$\omega_{\acute{o}tima}$
0%	0%	*18,25	*13,5	x - x	x - x
10%	0%	17,51	15,93	17,42 kN/m ³	15,73 %
10%	6%	17,33	15,52		

* não entrou no calculo da média

4.3.5.2 Compactação em amostras com 20% de cimento

Na Figura 4.4 são apresentadas às curvas de compactação encontradas para as misturas de solo natural, solo + 20% de cimento e solo + 20% de cimento + 2% e 6% de borra oleosa ácida.

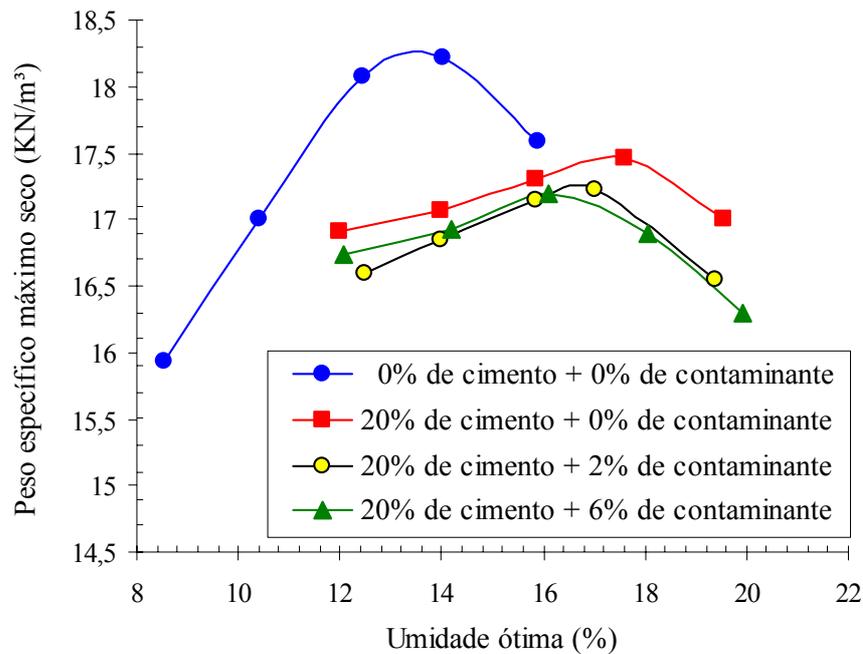


Figura 4.4: Curvas de compactação do solo natural, solo + 20% de cimento e solo + 20% de cimento + 2% e 6% de borra oleosa ácida.

A Tabela 4.7 resume os resultados e médias de peso específico máximo seco ($\gamma_{dm\acute{a}x}$) e umidade ótima ($\omega_{\acute{o}tima}$) obtidas no ensaio de compactação Proctor normal para as misturas de solo contendo 20% de cimento e 2% e 6% de borra oleosa ácida.

Tabela 4.7: Parâmetros ótimos de compactação e médias adotadas para misturas contendo 20% de cimento.

Dosagem		$\gamma_{dm\acute{a}x}$ kN/m ³	$\omega_{\acute{o}tima}$ %	Média	Média
Cimento	Borra			$\gamma_{dm\acute{a}x}$	$\omega_{\acute{o}tima}$
0%	0%	*18,25	*13,5	x - x	x - x
20%	0%	17,44	17,59		
20%	2%	17,29	16,73	17,31 kN/m ³	16,82 %
20%	6%	17,20	16,14		

* não entrou no calculo da média

De um modo geral, a tendência observada nas curvas de compactação com adição de cimento, quando comparada às curvas de compactação do solo natural é de que quanto maior o teor de cimento nas misturas, maior será a umidade ótima e menor o peso específico máximo seco. Observou-se também, que com a adição de contaminante há um decréscimo de umidade ótima e de peso específico máximo seco em relação às curvas de compactação de solo/cimento.

O agente encapsulante (cimento Portland) e o contaminante (borra oleosa ácida) provocaram um achatamento nas curvas de compactação quando comparadas à curva de solo natural, segundo Núñez (1991), esse comportamento reflete uma menor sensibilidade do peso específico máximo seco às variações do teor de umidade.

Os resultados tanto de umidade ótima quanto de peso específico máximo seco, em amostras cimentadas, estão muito próximos. Em função disso, optou-se em utilizar a média dos resultados obtidos nas curvas de compactação de solo/cimento e solo/cimento/contaminante como parâmetro de moldagem dos corpos-de-prova.

4.4 Monitoramento do calor de hidratação

A partir da constatação do forte calor gerado no momento das misturas de solo, borra oleosa ácida, cimento e água para a moldagem dos corpos-de-prova de resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica, decidiu-se monitorar o calor de hidratação do cimento.

Os resultados do teste de hidratação tornam-se importantes, pois auxiliam na previsão de como será a cura do cimento, dando uma indicação da possível qualidade do material cimentado. Como já citado anteriormente, Neville (1997) destaca que não é necessariamente a quantidade de calor de hidratação que preocupa, mas sim a velocidade com que esse calor se desprende. Desse modo, os resultados estão apresentados em gráficos de tempo versus temperatura.

A Figura 4.5 apresenta as curvas de hidratação para as misturas de cimento/água, chamada de pasta de referência, e cimento/água/borra oleosa ácida para um período de 24 horas. Neste ensaio optou-se em manter fixa em 30% a relação água/cimento (a/c) variando a quantidade de borra oleosa ácida.

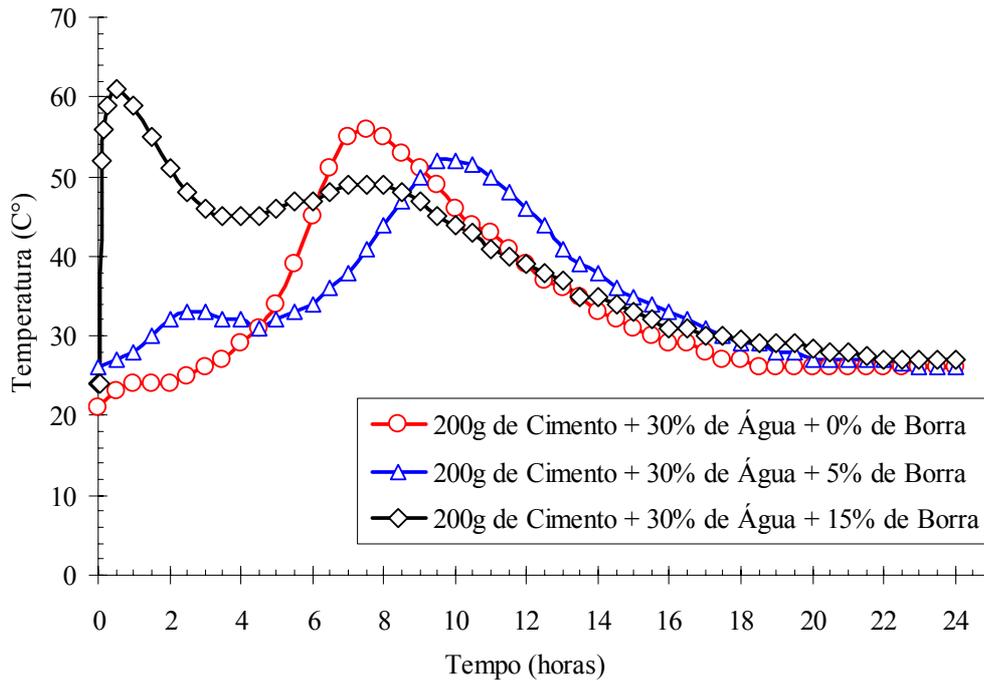


Figura 4.5: Calor de hidratação da pasta de cimento e das pastas com adição de 5% e 15% de borra oleosa ácida em relação à massa de cimento, ao longo de 24 horas.

Os dados obtidos na curva de hidratação das misturas cimento/água e cimento/água/borra oleosa ácida podem ser observados através da Tabela 4.8, juntamente com os resultados do índice de inibição.

Tabela 4.8: Dados das curvas tempo versus temperatura e índice de inibição.

Dosagem			Temperatura	Tempo	$S_{\text{máx}}$	Índice de
Cimento (g)	a/c (%)	Borra (%)	Máxima (°C)	Mínimo (h)	(°C/h)	inibição (%)
200	30	0	56	7,56	2,55	---
200	30	5	52	9,50	1,30	0,94
200	30	15	61	0,50	23,85	-69,60

Segundo Okino et al. (2004), quanto menor for o índice de inibição, maior será a compatibilidade entre a substância e o material analisado. Analisando os resultados obtidos, pode-se afirmar que existe compatibilidade entre o cimento Portland CP-V ARI e a borra oleosa ácida, não havendo inibição da hidratação do cimento para os teores estudados.

Através da Tabela 4.8 pode-se perceber que a adição de borra oleosa ácida não interfere no desprendimento do calor de hidratação do cimento, o que se pode notar é que o acréscimo de 5% de borra oleosa ácida na mistura de pasta de cimento apresenta o efeito retardador da hidratação em aproximadamente 2 horas, tendo um pico menos acentuado.

Para 15% de borra oleosa ácida, o calor de hidratação é dissipado de uma forma pronunciada a partir dos primeiros minutos, comportamento devido, provavelmente, à reação entre o ácido sulfúrico presente na borra oleosa ácida e a água, pois a reação de hidratação do ácido sulfúrico é altamente exotérmica.

Nas Figura 4.6 e 4.7 tem-se a evolução da temperatura de hidratação das misturas de solo com 10% e 20% de cimento para crescentes quantidades de borra oleosa ácida. As proporções das misturas são as mesmas utilizadas para a confecção dos corpos-de-prova de resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica, conforme item 3.2.2. Logo que a borra oleosa ácida foi acrescentada ao cimento, a mistura atingiu altas temperaturas em um pequeno intervalo de tempo, tendo aquecido inclusive o recipiente onde a mesma foi realizada, gerando forte odor.

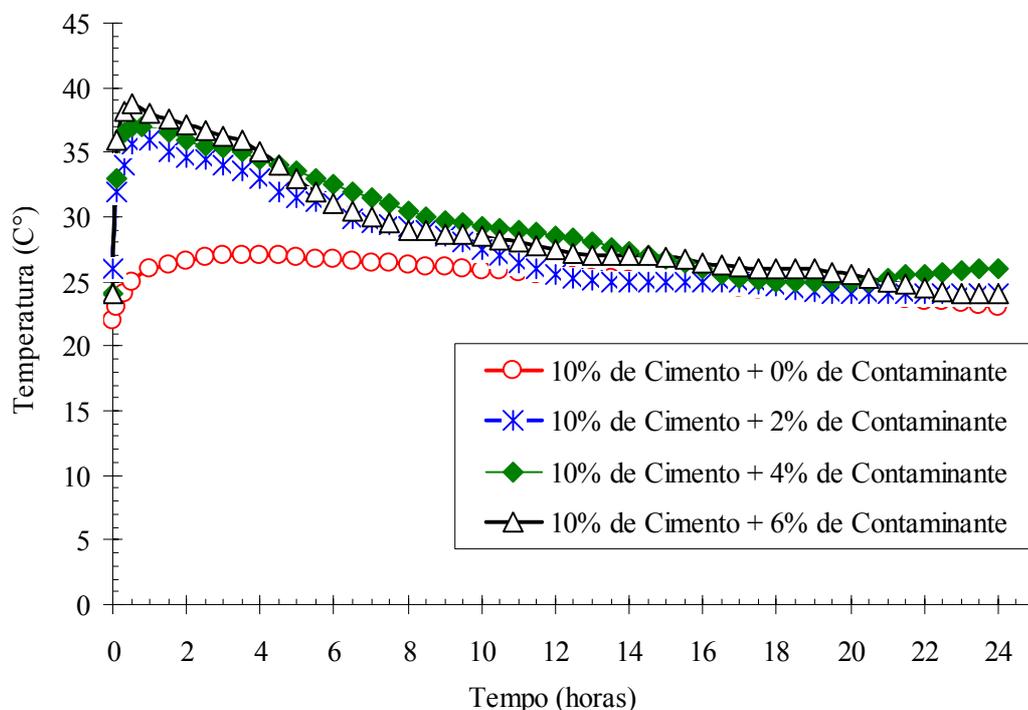


Figura 4.6: Curvas de hidratação das misturas de solo com 10% de cimento e crescentes quantidades de borra oleosa ácida.

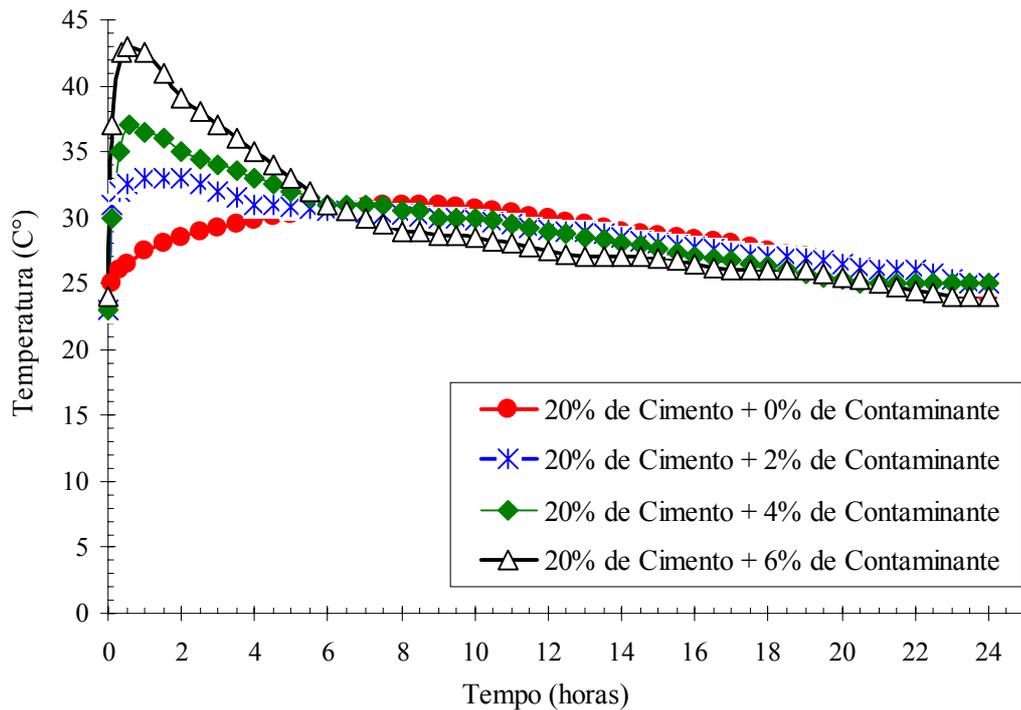


Figura 4.7: Curvas de hidratação das misturas de solo com 20% de cimento e crescentes quantidades de borra oleosa ácida.

A partir do comportamento das curvas ilustradas nas Figuras 4.6 e 4.7, verifica-se que as misturas de solo/cimento/borra oleosa ácida apresentam um tempo praticamente igual para atingir o pico máximo de temperatura, não importando a quantidade de contaminante e o teor de cimento. A Tabela 4.9 apresenta os dados obtidos das curvas de hidratação para as misturas de solo/cimento/água/borra oleosa ácida.

Tabela 4.9: Dados das curvas temperatura versus tempo para as misturas de solo/cimento e solo/cimento/borra oleosa ácida.

Dosagem		Temperatura Inicial	Temperatura Máxima (°C)	Tempo Mínimo (h)
Cimento (%)	Borra (%)			
10	0	22	27	4,50
10	2	26	36	1,0
10	4	24	37	0,8
10	6	24	38	0,5
20	0	23	31	8,5
20	2	22	33	1,5
20	4	23	36	0,6
20	6	24	43	0,35

Nas misturas de 10% e 20% de cimento, sem borra oleosa ácida, as curvas sofreram uma suave elevação, sendo que, para cada teor de cimento observou-se um tempo diferente para alcançar a temperatura máxima. A mistura de solo com 20% de cimento apresentou um retardamento quando comparada às misturas de 10% de cimento, porém a mistura com 20% de cimento apontou uma temperatura um pouco mais elevada, 31°C. Já para 10% de cimento a temperatura foi de 27°C.

4.5 Análise do comportamento físico

Neste item estão apresentados os resultados dos ensaios destinados à obtenção do comportamento físico das misturas de solo/cimento/borra oleosa ácida, abrangendo os seguintes ensaios: resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica.

4.5.1 Resistência à compressão simples

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência à compressão simples aos 7 e 28 dias de cura, com imersão em água dos corpos-de-prova quatro horas antes da ruptura.

Tabela 4.10: Resistência à compressão simples do solo/cimento/borra oleosa ácida.

0% Cimento		10% Cimento		20% Cimento		10% Cimento		20% Cimento	
% Borra	RCS (MPa)	% Borra	RCS-7 (MPa)	% Borra	RCS-7 (MPa)	% Borra	RCS-28 (MPa)	% Borra	RCS-28 (MPa)
0	0,16	0	3,70	0	6,72	0	4,56	0	8,82
2	0,19	2	3,26	2	5,08	2	4,80	2	7,11
4	0,33	4	1,77	4	3,39	4	3,02	4	4,24
6	0,36	6	1,16	6	2,13	6	1,44	6	2,82

A Figura 4.8 ilustra o comportamento da resistência à compressão simples para as duas quantidades de cimento e crescentes quantidades de borra oleosa ácida, presente no solo.

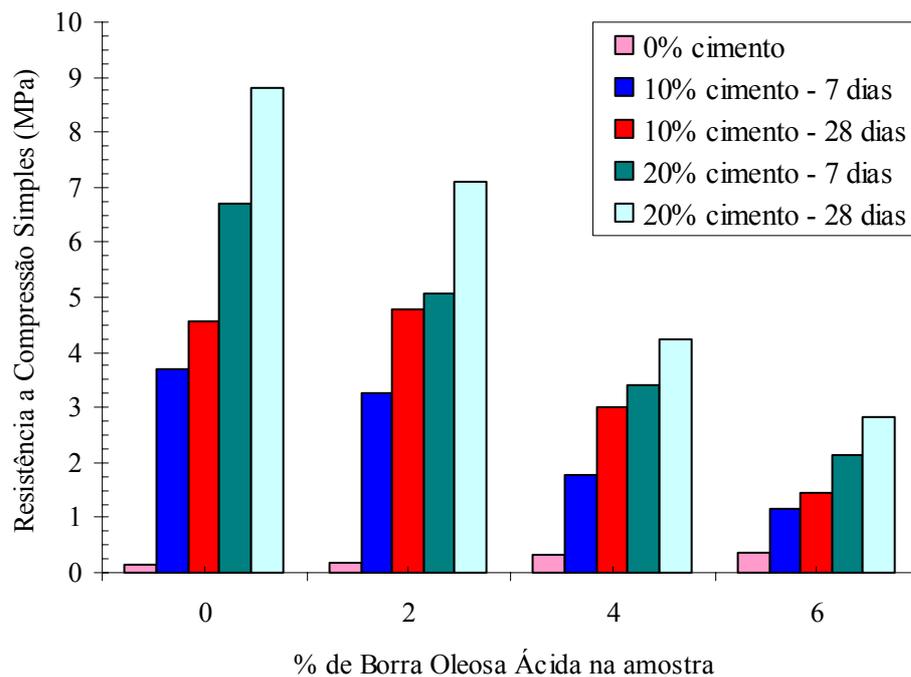


Figura 4.8: Resistência à compressão simples das variadas misturas de solo/cimento e solo/cimento/borra oleosa ácida.

Para os corpos-de-prova não cimentados e contaminados com 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida verifica-se um ligeiro aumento de resistência à compressão simples, ou seja, quanto maior a quantidade de borra oleosa ácida maior a resistência dos corpos-de-prova. Possivelmente, o ganho de resistência das amostras contaminadas esta relacionado com as características físicas da borra oleosa ácida, ou seja, a borra está trabalhando como um agente estabilizante, devido principalmente à sua viscosidade e similaridade a materiais betuminosos, conferindo coesão e resistência às misturas de solo e borra oleosa ácida.

Os resultados demonstram também que quanto maior for à quantidade de borra oleosa ácida nos corpos-de-prova encapsulados, gradativamente menor é a resistência. Um dos motivos desta perda de resistência possivelmente é a coesão ou aglutinação adquirida com a borra oleosa ácida, a qual poderá criar uma película ao redor dos grãos do solo e do cimento, película que possivelmente encapsula uma parte do cimento adicionado na mistura, interferindo na obtenção de resistência das amostras encapsuladas.

Outro motivo da perda de resistência pode estar relacionado com o elevado calor liberado pela hidratação do cimento nos minutos iniciais da mistura, podendo levar ao aparecimento de fissuras de origem térmica, produzindo uma estrutura fisicamente mais pobre (LEMOS, 2006).

De um modo geral, constatou-se que a resistência à compressão simples dos corpos-de-prova encapsulados com cimento Portland está relacionada com a quantidade de cimento adicionada, com o tempo de cura e com a quantidade de borra oleosa ácida presente no solo, corroborando com os resultados obtidos por Park (2000), Cioffi et al. (2002), Knop (2003), Caberlon (2004) e Caberlon et al. (2006).

Após o ensaio de resistência à compressão simples observou-se nos corpos-de-prova dois diferentes modos de ruptura, sendo que estes variam conforme a quantidade de borra oleosa ácida e o grau de cimentação. Para amostras encapsuladas com 10% e 20% de cimento e teores de borra oleosa ácida abaixo ou iguais a 4% foram observados planos de ruptura bem definidos, a amostra após a ruptura se comportou essencialmente como dois blocos rígidos deslizando-se um sobre o outro, conforme Figura 4.9 (a).

Quando submetidos aos ensaios de resistência à compressão simples as amostras contaminadas e sem agente cimentante não apresentaram uma ruptura com planos definidos, seja de forma cisalhante ou com formato cônico e nem mesmo queda significativa de resistência após a tensão máxima ter sido atingida. Os corpos-de-prova apresentaram fissuras verticais e aumento do volume lateral, como pode ser visto pela Figura 4.9 (b). Este mesmo comportamento foi identificado para alguns corpos-de-prova contaminados com 6% de borra oleosa ácida e encapsulados com 10% e 20% de cimento.



Figura 4.9: Planos de ruptura: (a) 20% de cimento + 2% de contaminante; (b) 10% de cimento + 6% de contaminante.

4.5.2 Durabilidade

Os ensaios de durabilidade a ciclos de molhagem e secagem foram realizados para corpos-de-prova com misturas de 10% e 20% de cimento e 0%, 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida. Foram realizados 8 ensaios de durabilidade segundo a NBR 13554 (ABNT, 1996), abrangendo ensaios de determinação da variação volumétrica por secagem e molhagem, além de determinação da perda de massa por secagem, molhagem e escovamento. Segundo o método IOWA, proposto por Hoveer et al. (1955), foram realizados 8 ensaios, onde a durabilidade é medida através da relação de resistência à compressão simples das amostras submetidas e não submetidas a ciclos de molhagem e secagem.

Nos próximos itens são apresentados os resultados dos ensaios de durabilidade para os corpos-de-prova de solo contaminado e encapsulado.

4.5.2.1 Variação volumétrica

A determinação da variação volumétrica produzida por ciclos de molhagem e secagem, para os corpos-de-prova em pesquisa se deu da seguinte forma: antes e depois de submetidos aos ciclos foram medidos quanto ao diâmetro e a altura, foram realizadas 4 medições de diâmetro e 4 medições de altura para cada ciclo, em locais estabelecidos após a moldagem e de mesma forma para todos os corpos-de-prova.

A Figura 4.10 apresenta a variação volumétrica versus os ciclos de molhagem e secagem dos corpos de prova com 10% de cimento e 0%, 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida em relação aos respectivos volumes iniciais, medidos após a moldagem.

Observou-se que os corpos-de-prova contendo 0% de borra oleosa ácida e 10% de cimento apresentam variação volumétrica até o último ciclo. Os corpos-de-prova com mesma quantidade de cimento, porém com 2% de contaminante, apresentam uma regularidade até o quinto ciclo, onde logo após, surge uma ligeira variação volumétrica.

No caso dos corpos-de-prova contaminados com 4% e 6% de borra oleosa ácida e encapsulados com 10% de cimento, o comportamento inicial é de contração, havendo a partir do primeiro ciclo uma expansão gradativa de ambas as amostras, chegando a valores muito próximos à amostra inicial.

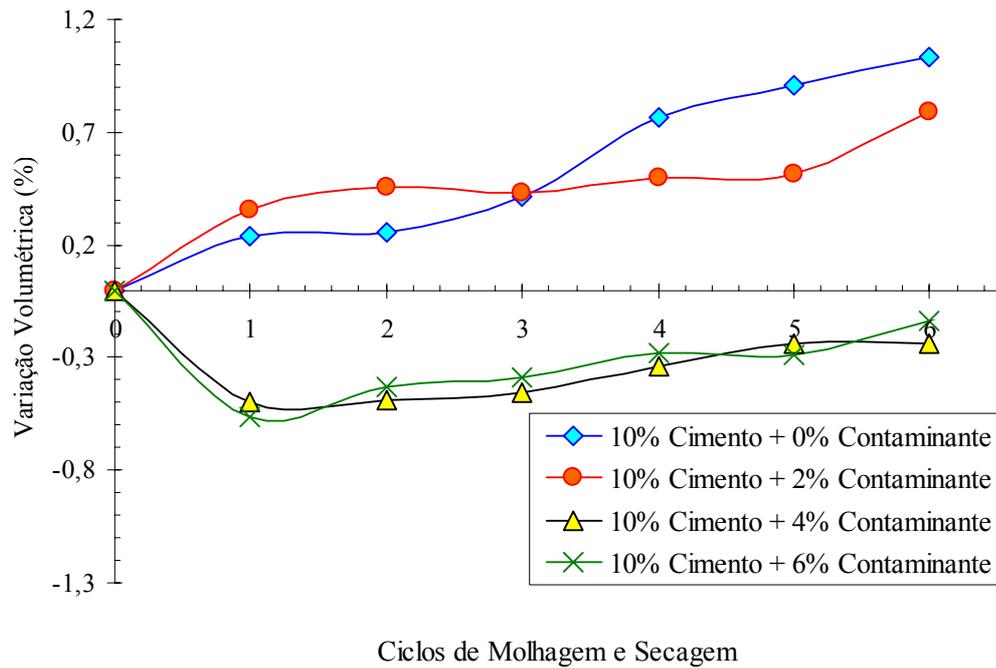


Figura 4.10: Variação volumétrica dos corpos-de-prova com 10% de cimento e 0%, 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida.

A Figura 4.11 apresenta a variação volumétrica versus os ciclos de molhagem e secagem dos corpos de prova com 20% de cimento e 0%, 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida em relação aos respectivos volumes iniciais, medidos após a moldagem.

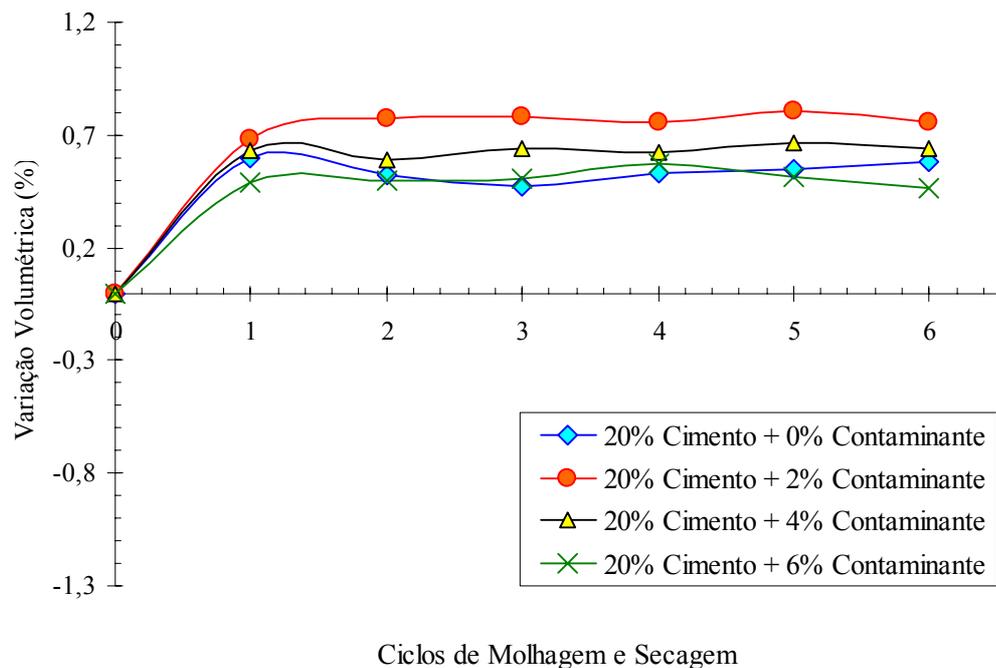


Figura 4.11: Variação volumétrica dos corpos-de-prova com 20% de cimento e 0%, 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida.

No que diz respeito à variação volumétrica do solo contaminado e estabilizado com 20% de cimento, os corpos-de-prova, independente do teor de borra oleosa ácida, seguiram o mesmo comportamento. A partir do primeiro ciclo, onde todos sofreram uma variação volumétrica de mesma magnitude em relação à amostra inicial, os corpos-de-prova apresentaram até o final dos ciclos propostos valores estáveis, entre 0,4% e 0,8%, sofrendo oscilações dentro desta margem.

A tabela 4.11 apresenta os resultados dos ensaios de variação volumétrica para os corpos-de-prova de solo-cimento e solo-cimento-contaminante para cada ciclo.

Tabela 4.11: Variação volumétrica para amostras encapsuladas e contaminadas.

Cimento (%)	Borra oleosa ácida (%)	Variação volumétrica para cada ciclo (%)					
		1	2	3	4	5	6
10	0	0,235	0,259	0,413	0,767	0,905	1,030
10	2	0,353	0,452	0,427	0,494	0,517	0,794
10	4	-0,501	-0,492	-0,452	-0,338	-0,237	-0,237
10	6	-0,565	-0,427	-0,387	-0,282	-0,285	-0,138
20	0	0,598	0,522	0,472	0,532	0,544	0,584
20	2	0,685	0,774	0,784	0,759	0,808	0,759
20	4	0,632	0,592	0,636	0,619	0,668	0,644
20	6	0,490	0,495	0,507	0,572	0,511	0,463

Devido à falta de parâmetros específicos para a análise da variação volumétrica dos corpos-de-prova de solo-cimento e contaminante, foram adotados valores de referencia para fins de pavimentação. Portanto na Tabela 4.12 também são apresentados os valores de classificação de expansão e contração para fins de pavimentação segundo Nogami & Villibor (1995). Os valores limites desta classificação foram obtidos em ensaios de mini-CBR realizados em solos lateríticos arenosos sem aglomerante.

Por se tratar do ensaio mini-CBR estes valores de expansão são obtidos em corpos-de-prova confinados, diferente do ensaio de expansão livre que teoricamente expõe o corpo-de-prova a uma condição de maior expansão. Os métodos utilizados pelos autores citados é outro diferencial, mas o objetivo não é comparar resultados entre autores, mas sim, ter parâmetros balizadores para a interpretação dos resultados desta pesquisa. Vale ressaltar que este mesmo

procedimento de interpretação foi adotado por Costa (2005) para a determinação do limite de expansão e contração de solo-cimento e solo-cal.

Tabela 4.12: Valores limites de expansão e contração propostos por Nogami & Villibor (1995), para solos tropicais.

Expansão		Contração	
Elevada	> 3,0%	Elevada	> 3,0%
Média	0,5 a 3%	Média	0,5 a 3%
Baixa	< 0,5 %	Baixa	< 0,5 %

Quanto aos resultados é possível observar pela Tabela 4.11 que os corpos-de-prova apresentam dois comportamentos, expansão e contração, sendo que este último fato apenas aconteceu para amostras com 10% de cimento e 4% e 6% de borra oleosa ácida, onde, praticamente todos os ciclos apresentam resultados considerados como baixa contração. Em amostras com a mesma quantidade de cimento, porém, contaminadas com 0% e 2% de borra oleosa ácida o comportamento é de expansão, resultando em valores superiores a 0,5% a partir do 4º ciclo, considerado como média expansão.

Já para 20% de cimento observa-se que o comportamento, não importando a quantidade de borra oleosa ácida, é de expansão. Devido aos resultados e aos limites impostos na Tabela 4.12 os corpos-de-prova encapsulados, não contaminados e contaminados são considerados de média expansão, tendo como valor máximo de expansão 0,80%.

4.5.2.2 Perda de massa

A Figura 4.12 apresenta os resultados dos ensaios de perda de massa por ciclos de molhagem, secagem e escovamento em corpos-de-prova encapsulados com 10% e 20% de cimento para as combinações de 0%, 2%, 4% e 6% de borra oleosa ácida.

Conforme mostra a Figura 4.12, os resultados obtidos demonstram que o aumento de borra oleosa ácida nas amostras encapsuladas faz com que haja uma crescente perda de massa, tanto para amostras com 10% de cimento como para as amostras encapsuladas com 20% de cimento. Porém, nas amostras encapsuladas com 10% de cimento e contaminadas com 6% de borra oleosa ácida a perda de massa apresenta resultado de 10,37%, enquanto que para todas

as demais amostras, não importando a quantidade de contaminante e de cimento, a perda de massa não foi superior a 5,35%.

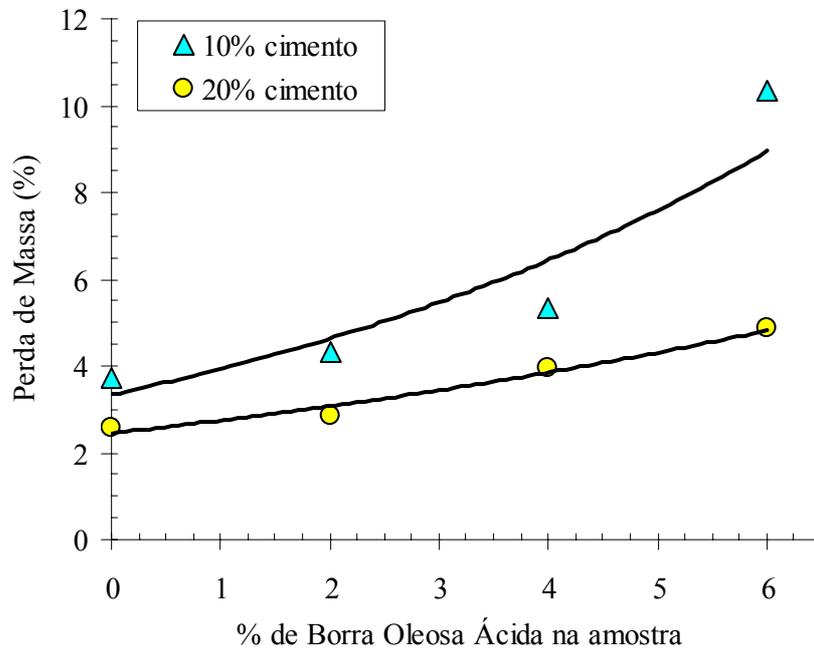


Figura 4.12: Perda de massa em relação à porcentagem de borra oleosa ácida e cimento nas amostras.

A Tabela 4.13 apresenta as porcentagens de perda de massa para as crescentes combinações de cimento e borra oleosa ácida.

Tabela 4.13: Perda de massa das diferentes combinações de cimento e borra oleosa ácida.

10% de cimento		20 % de cimento	
Perda de massa (%)	% de borra	Perda de massa (%)	% de borra
3,73	0	2,55	0
4,31	2	2,86	2
5,35	4	3,95	4
10,37	6	4,85	6

Devido à falta de limites balizadores para o ensaio de durabilidade por molhagem, secagem e escovamento proposto pela NBR 13554 (ABNT, 1996) foram utilizados os limites estabelecidos por De la Fuente (1995) e ASTM 559 (1996), os quais estabelecem como boa durabilidade perda de massa inferior a 10% para 12 ciclos de molhagem, secagem e

escovamento. Porém o ensaio proposto pela norma brasileira assume 6 ciclos de molhagem, secagem e escovamento.

Para os corpos-de-prova encapsulados com 10% de cimento contendo 0% e 2% de borra oleosa ácida, percebe-se que a durabilidade por perda de massa encontrasse a baixo do limite de 10% e se comparado, proporcionalmente, o número de ciclos com a metade do limite estabelecido, estas amostras atestariam boa durabilidade. Já para amostras com a mesma quantidade cimento, porém, quantidades maiores de borra oleosa ácida, os resultados apontam uma perda de massa maior, sendo que para 6% de contaminante, com 6 ciclos, a perda de massa extrapolaria o limite máximo, sendo considerado um material de baixa durabilidade.

Nos corpos-de-prova contendo 20% de cimento e contaminado com variadas quantidades de borra oleosa ácida observa-se que todos os resultados de perda de massa estão abaixo de 5%, sendo que se comparado, proporcionalmente, o número de ciclos com a metade do limite estabelecido, estas amostras atestariam boa durabilidade.

A Figura 4.13 apresenta os corpos-de-prova encapsulados com 10% e 20% de cimento, contaminados com 6% de borra oleosa ácida, antes e após 6 ciclos de molhagem, secagem e escovamento.

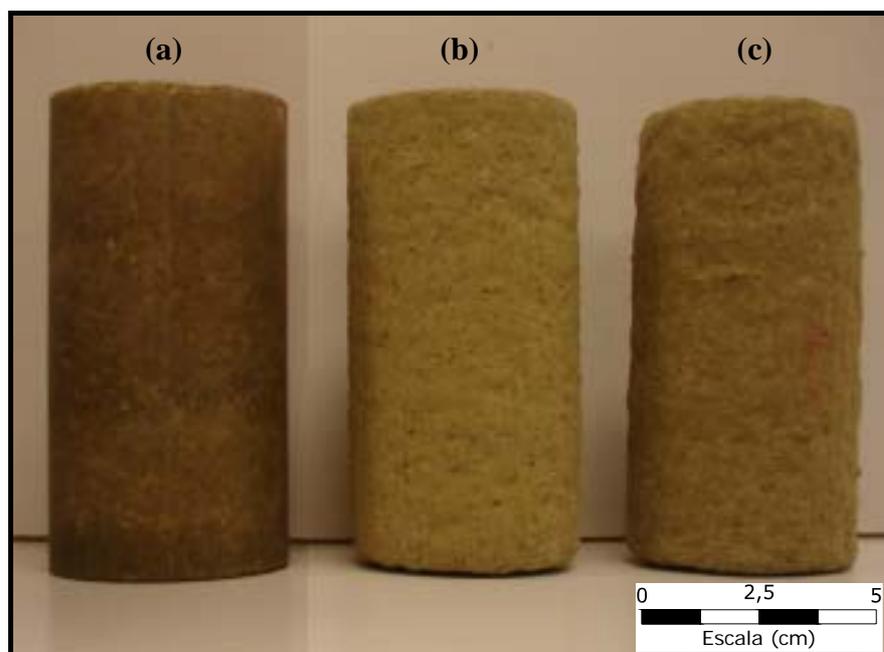


Figura 4.13: Corpos-de-prova antes e após 6 ciclos de molhagem, secagem e escovamento: (a) 6% de borra + 10% de cimento (sem ciclo); (b) 6% de borra + 20 % de cimento (com ciclo); 6% de borra + 10% de cimento (com ciclo).

4.5.2.3 Método IOWA

De acordo com o método IOWA, descrito no (3.4.7.2), a durabilidade pode ser estimada através da relação entre a resistência à compressão simples dos corpos-de-prova submetidos e não submetidos a ciclos de molhagem e secagem. O tempo total desde a moldagem até a ruptura foi de 19 dias, sendo 7 dias de cura e 12 dias de molhagem e secagem. A Tabela 4.14 e a Figura 4.14 sintetizam os resultados dos ensaios de resistência à compressão simples e a influência dos ciclos de molhagem e secagem na resistência.

Tabela 4.14: Resistência à compressão simples de corpos-de-prova submetidos e não submetidos a ciclos de molhagem e secagem.

10% Cimento Sem ciclo		10% Cimento Com ciclo		Relação RCS (%)	20% Cimento Sem ciclo		20% Cimento Com ciclo		Relação RCS (%)
% Borra	RCS (MPa)	% Borra	RCS (MPa)		% Borra	RCS (MPa)	% Borra	RCS (MPa)	
0	3,69	0	3,87	104,88	0	6,57	0	7,64	116,29
2	3,08	2	3,42	111,04	2	5,42	2	5,33	98,34
4	1,80	4	1,57	87,22	4	3,40	4	3,65	107,35
6	1,36	6	1,24	91,18	6	2,35	6	1,87	77,44

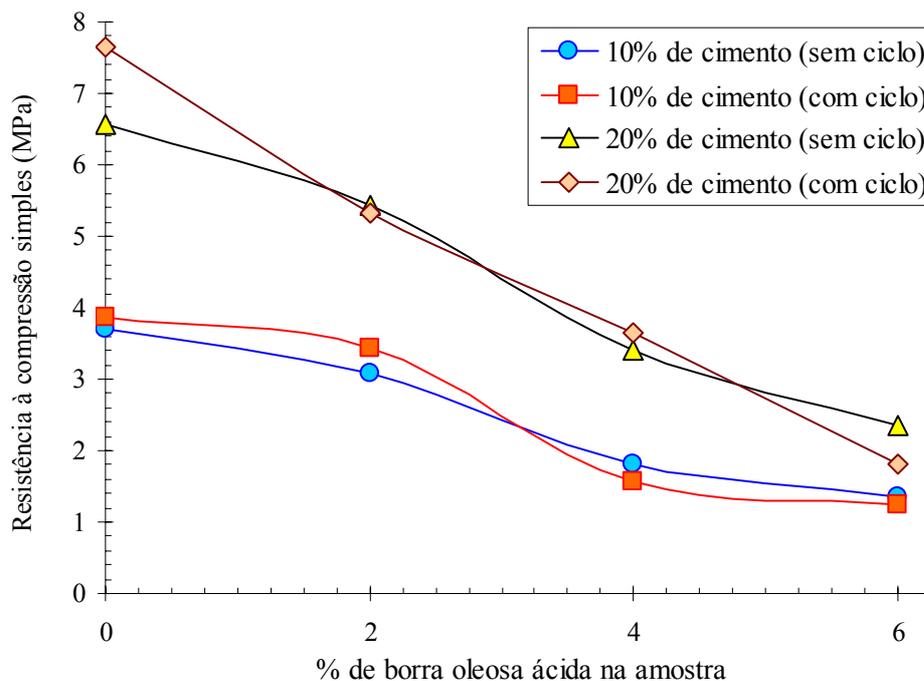


Figura 4.14: Comportamento da resistência à compressão simples dos corpos-de-prova submetidos ou não a ciclos de molhagem e secagem.

Marcon (1977) admitiu que quando a relação de resistência à compressão simples entre as amostras submetidas e não submetidas aos ciclos de molhagem e secagem for superior a 80% pode-se considerar que o material apresenta uma boa durabilidade.

Segundo a relação das resistências obtidas, todos os corpos-de-prova encapsulados com 10% de cimento atingiram valores superiores ao limite mínimo de 80%. Já os corpos-de-prova com 20% de cimento e 6% de borra oleosa ácida não obtiveram resultados satisfatórios, obtendo uma relação de resistência de 77,44%, muito próximo do mínimo estabelecido. Para as demais amostras contaminadas e encapsuladas com 20% de cimento a relação de resistência apresenta-se com valores superiores a 80%, atestando boa durabilidade.

4.5.3 Condutividade hidráulica

Os ensaios para a determinação do coeficiente de condutividade hidráulica do solo contaminado e encapsulado com cimento Portland CP-V ARI foram realizados através do permeâmetro de parede flexível com carga constante. Como líquido percolante foi utilizado água destilada. Os resultados estão apresentados na Figura 4.15 e Tabela 4.15.

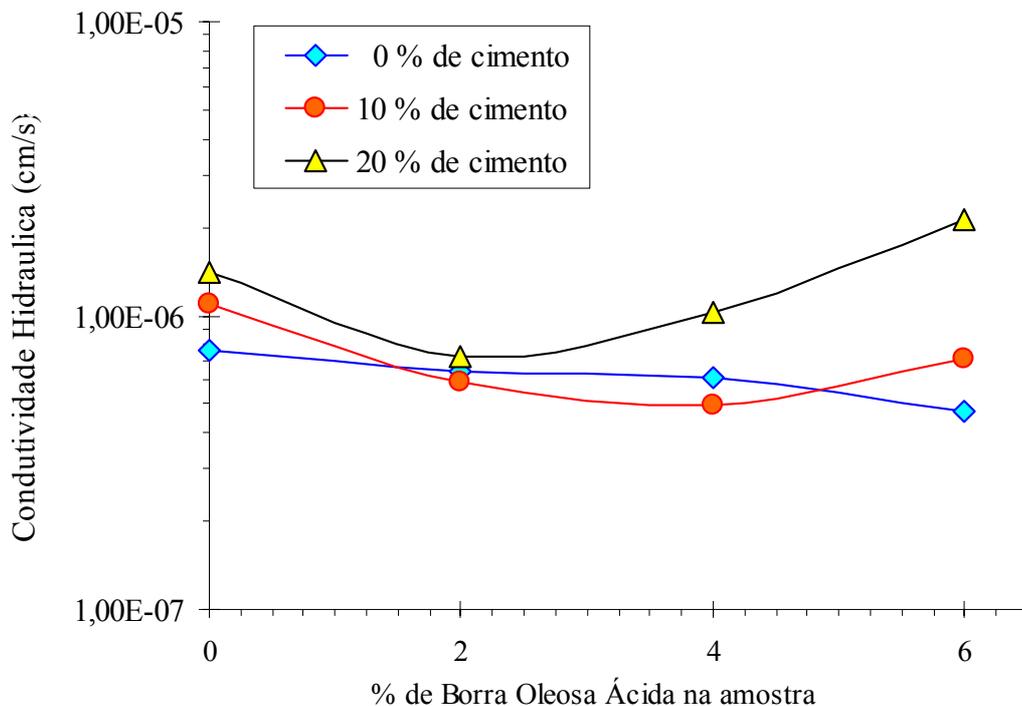


Figura 4.15: Condutividade hidráulica de amostras contaminadas e tratadas com cimento Portland.

Tabela 4.15: Resultado dos ensaios de condutividade hidráulica.

Borra Oleosa Ácida (%)	0% de cimento	10% de cimento	20% de cimento
0	$7,58 \times 10^{-7}$ cm/s	$1,10 \times 10^{-6}$ cm/s	$1,40 \times 10^{-6}$ cm/s
2	$6,47 \times 10^{-7}$ cm/s	$5,96 \times 10^{-7}$ cm/s	$7,24 \times 10^{-7}$ cm/s
4	$6,11 \times 10^{-7}$ cm/s	$4,98 \times 10^{-7}$ cm/s	$1,03 \times 10^{-6}$ cm/s
6	$4,70 \times 10^{-7}$ cm/s	$7,18 \times 10^{-7}$ cm/s	$2,12 \times 10^{-6}$ cm/s

Através dos resultados verifica-se que para 0% de cimento a condutividade hidráulica diminui para crescentes quantidades de contaminante, o mesmo ocorre para amostras encapsuladas com 10% e 20% de cimento, porém para pequenas quantidades de borra oleosa ácida. Este comportamento é devido, possivelmente, à viscosidade da borra oleosa ácida, através do simples bloqueio dos poros das amostras, impedindo o fluxo de água.

Para os teores de 10% e 20% de cimento observou-se um padrão de comportamento onde inicialmente a condutividade hidráulica decresce e posteriormente volta a aumentar para crescentes quantidades de borra oleosa ácida. Em amostras com 4% de borra oleosa ácida e encapsulada com 10% de cimento a condutividade hidráulica teve uma ligeira diminuição quando comparada à amostra cimentada e não contaminada, passando de $1,10 \times 10^{-6}$ cm/s para $4,98 \times 10^{-7}$ cm/s. Já para amostras com 6% de borra oleosa ácida a condutividade hidráulica voltou a aumentar.

Para amostras encapsuladas com 20% de cimento verificou-se uma queda inicial de condutividade hidráulica quando comparada à amostra não contaminada. Porém, com 4% e 6% de borra oleosa ácida a condutividade hidráulica tornou a aumentar, chegando a $2,12 \times 10^{-6}$ cm/s. Vale ressaltar que o calor de hidratação da mistura solo/cimento/borra oleosa ácida, constatado tactilmente na moldagem dos corpos de prova e detectado através do monitoramento do calor de hidratação do cimento, possivelmente favorece o aumento da condutividade hidráulica. Segundo Lemos (2006), uma hidratação inicial rápida, aparentemente, forma produtos com uma estrutura fisicamente mais pobre, provavelmente mais porosa, de modo que uma fração dos poros permanecerá sempre não preenchida. Deste modo, o calor de hidratação acelerado também poderá criar fissuras internas nos corpos-de-prova, favorecendo a percolação da água.

4.5.4 Correlação dos resultados quanto ao comportamento físico

Utilizando os resultados de resistência à compressão simples, durabilidade por ciclos de molhagem, secagem e escovamento e condutividade hidráulica, pode-se analisar e obter o melhor comportamento físico dos compostos solo/cimento/contaminante, além de poder verificar a eficiência da técnica fisicamente.

4.5.4.1 Resistência à compressão simples versus Perda de massa

Na Figura 4.16 são apresentados os resultados obtidos para a relação de resistência à compressão simples aos 7 dias versus a perda de massa por ciclos de molhagem, secagem e escovamento para amostras de solo/cimento e solo contaminado com crescentes quantidades de borra oleosa ácida, encapsulados com 10% e 20% de cimento.

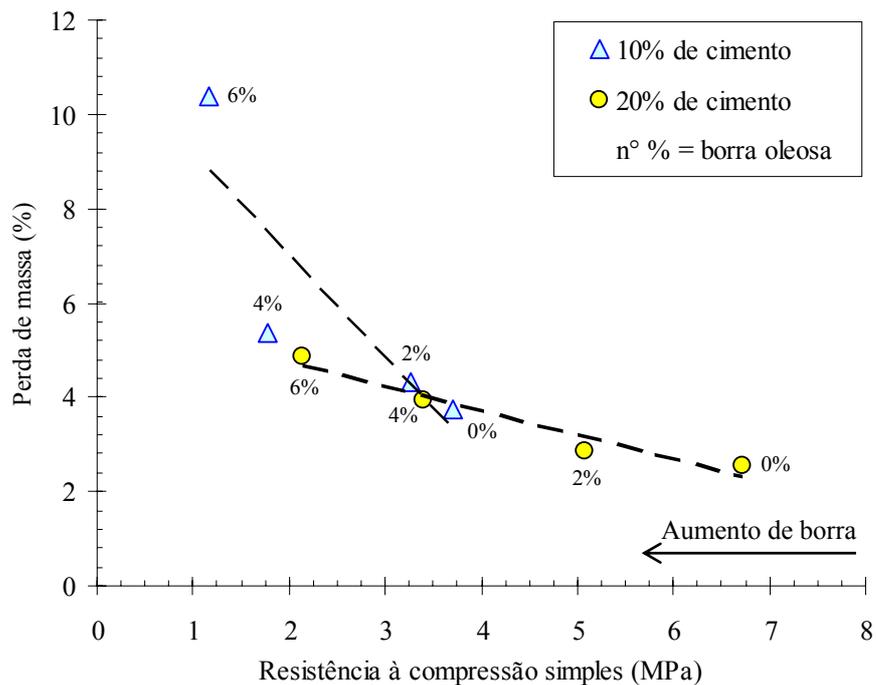


Figura 4.16: Resistência à compressão simples versus perda de massa.

Observa-se que o aumento de borra oleosa ácida, não importando a quantidade de cimento, gera uma diminuição da resistência a compressão simples e um aumento na perda de massa. Quando analisado em função do teor de cimento, de forma esperada, nota-se que a perda de massa e perda de resistência ocorre em maior grau para as amostras com menor teor de cimento.

4.5.4.2 Resistência à compressão simples versus condutividade hidráulica

Os resultados obtidos para a resistência à compressão simples versus coeficiente de condutividade hidráulica são apresentados na Figura 4.17. Os dois ensaios foram realizados para 7 dias de cura.

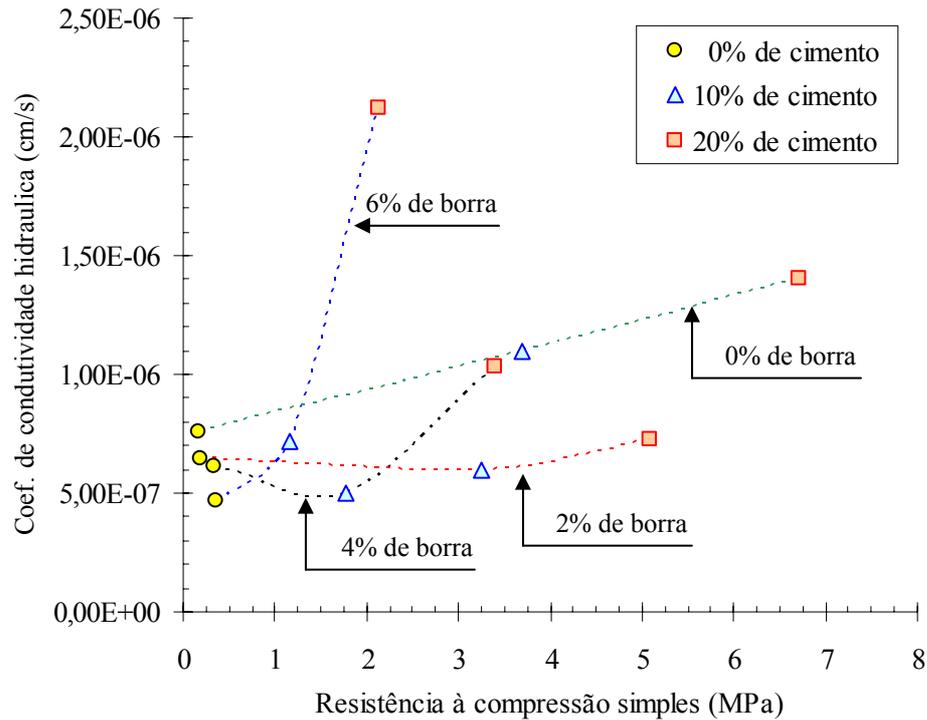


Figura 4.17: Resistência à compressão simples versus condutividade hidráulica.

Analisando em função da mesma quantidade de borra oleosa ácida contida nos corpos-de-prova, porém para crescentes quantidades de cimento, observa-se que o aumento de cimento gera, como esperado, ganho de resistência e ao mesmo tempo uma condutividade hidráulica maior.

Este comportamento é registrado para todos os corpos-de-prova cimentados, porém, algumas amostras, com mesma quantidade de borra oleosa ácida, passam por uma ligeira queda de condutividade hidráulica quando passam do estágio não cimentado para cimentado e logo voltam a aumentar com o aumento de cimento. Em suma, a maior resistência à compressão simples de amostras com mesma quantidade de contaminante está para a maior condutividade hidráulica e maior quantidade de cimento.

4.5.5 Correlação dos resultados quanto ao comportamento físico versus calor de hidratação.

Utilizando os resultados obtidos através dos ensaios de monitoramento do calor de hidratação do cimento e correlacionando-os com os ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade por ciclos de molhagem, secagem e escovamento (perda de massa) e condutividade hidráulica, pode-se analisar a influência do calor de hidratação sobre o comportamento físico dos corpos-de-prova encapsulados com cimento Portland e contaminados com borra oleosa ácida.

4.5.5.1 Resistência à compressão simples versus Calor de Hidratação

Na Figura 4.18 são apresentados os resultados obtidos para a relação entre a resistência à compressão simples aos 7 dias versus o calor de hidratação para as amostras de solo/cimento e solo contaminado com crescentes quantidades de borra oleosa ácida, encapsulados com 10% e 20% de cimento.

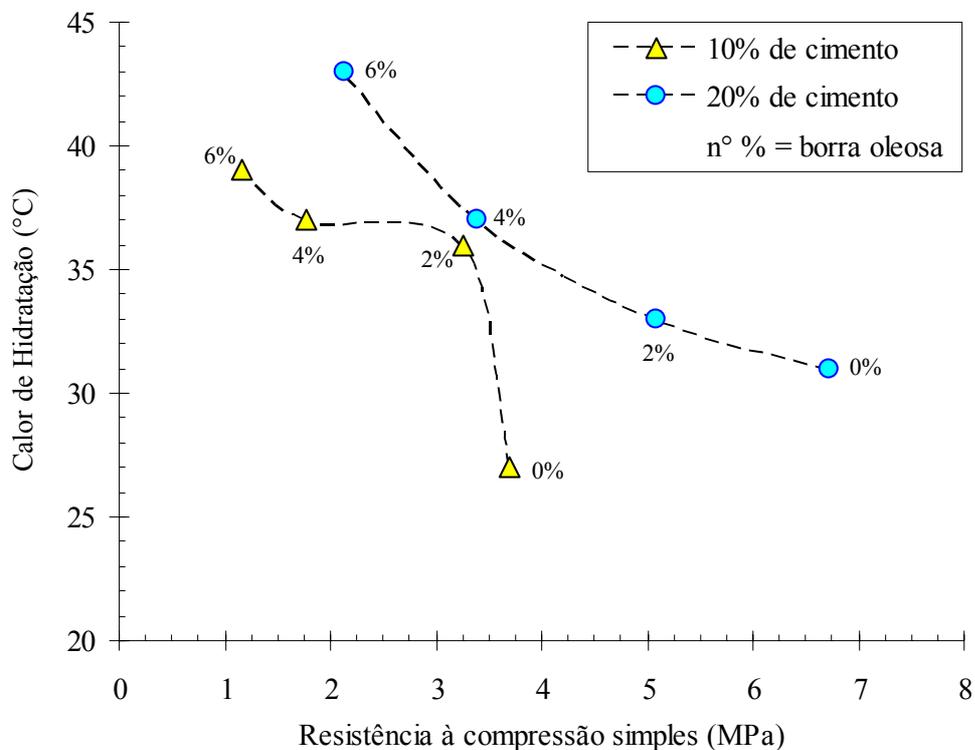


Figura 4.18: Calor de hidratação versus resistência a compressão simples.

Analisando a figura citada, percebe-se que o calor de hidratação está relacionado com a perda de resistência das amostras encapsuladas, ou seja, quanto mais alta a temperatura menor a resistência à compressão simples, tanto para amostras com 10% de cimento, como para amostras com 20% de cimento. Outro fato visualizado na Figura 4.18 e já discutido anteriormente, é o aumento de temperatura com o acréscimo de borra oleosa ácida presente no solo contaminado encapsulado.

Vale ressaltar que para todas as amostras contaminadas e encapsuladas, além das reações exotérmicas provenientes da hidratação do cimento, também há as reações exotérmicas do ácido sulfúrico presente na borra oleosa ácida, o qual libera calor com o contato com água.

A partir do tempo necessário para se obter a temperatura máxima de hidratação do cimento pode-se relacionar o tempo necessário de hidratação com a perda de resistência à compressão simples, como pode ser visualizado através da Figura 4.19. Portanto, constatou-se que quanto mais borra oleosa ácida nas amostras, mais rápida a dissipação de calor máximo e menor a resistência.

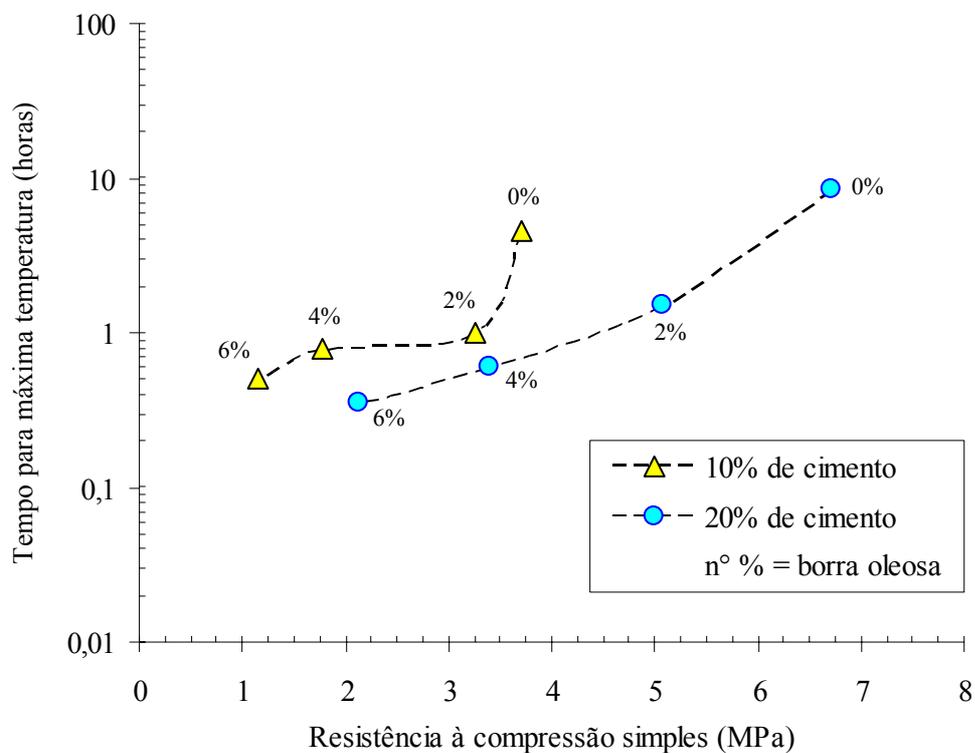


Figura 4.19: Tempo para a máxima temperatura versus resistência a compressão simples.

4.5.5.2 Perda de massa versus Calor de hidratação

Verifica-se, em primeira análise, que o calor gerado pela hidratação do cimento exerce certa influência na perda de massa dos corpos-de-prova contaminados e encapsulados. Consta-se que quanto maior a quantidade de cimento no solo, contaminado ou não, menor a perda de massa, no entanto quanto maior a quantidade de borra oleosa ácida maior a perda de massa. Porém, em relação ao calor de hidratação é possível observar, através da Figura 4.20, que quanto mais elevada a temperatura dos compostos de solo/cimento/borra/água analisados maior a perda de massa, não importando a quantidade de cimento.

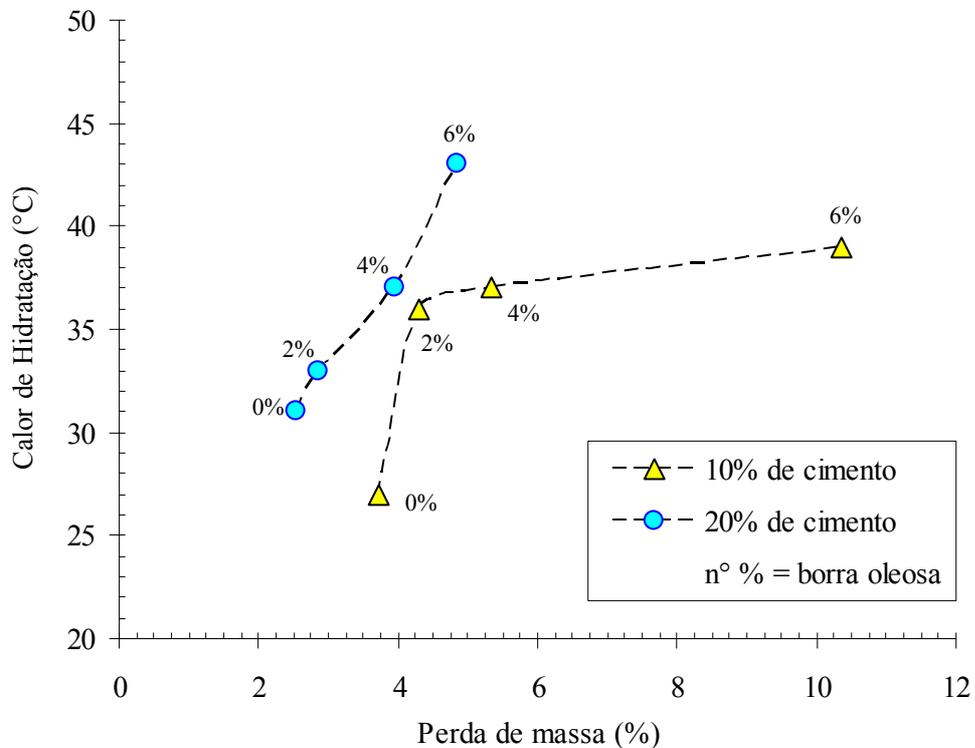


Figura 4.20: Calor de hidratação versus perda de massa.

Na Figura 4.21 é possível observar a influência do tempo de hidratação sobre a perda de massa do solo contaminado e encapsulado. Os resultados levam a afirmar que quanto maior o tempo necessário para o desprendimento ou liberação total de calor, melhor será a condição dos corpos-de-prova encapsulados. Este fato é facilmente visualizado na Figura 4.21, onde percebe-se que quanto maior o tempo para o auge da temperatura máxima, menor é a perda de massa, ou seja, quanto menor a quantidade de borra oleosa ácida, menor o tempo, menor a perda de massa.

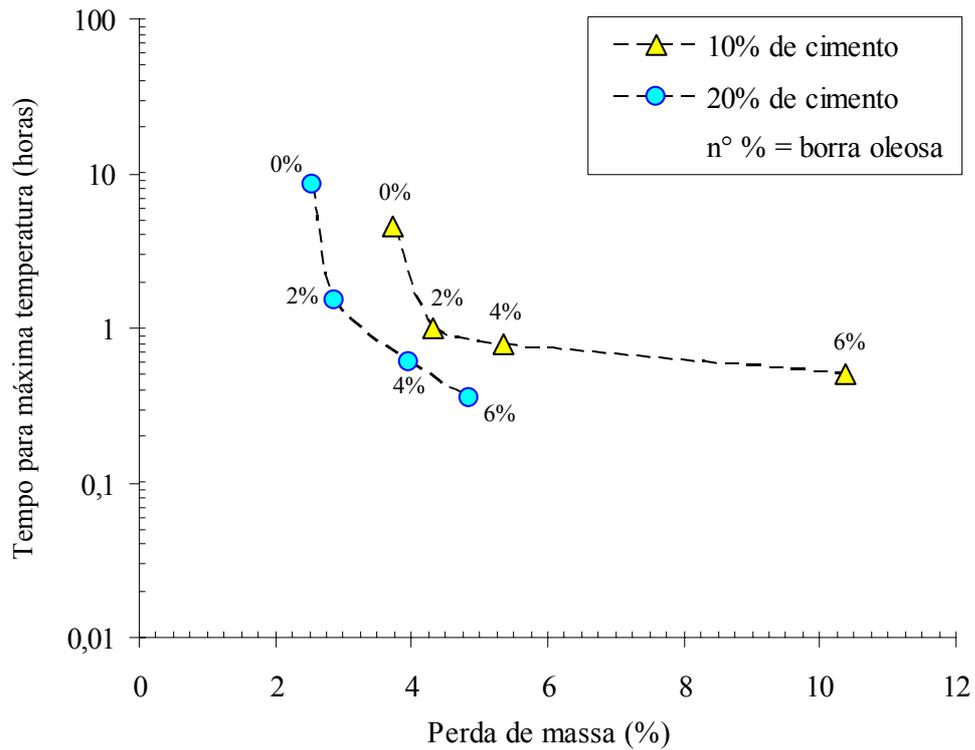


Figura 4.21: Tempo para a máxima temperatura versus perda de massa.

4.5.5.3 Condutividade Hidráulica versus Calor de hidratação

Utilizando os resultados de condutividade hidráulica com o respectivo calor de hidratação, pode-se verificar que, inicialmente, há uma diminuição de condutividade hidráulica com o aumento da temperatura em amostras encapsuladas com 10% de cimento, sendo que, para 6% de contaminante a condutividade hidráulica volta a aumentar e a temperatura continua em elevação. Para amostras encapsuladas com 20% de cimento o comportamento é variável, observa-se um aumento gradual de temperatura e inicialmente uma diminuição de condutividade para 2% de borra oleosa ácida, voltando a aumentar com a crescente quantidade de cimento. Estes comportamentos estão apresentados na Figura 4.22.

Quanto ao tempo necessário para a obtenção do pico máximo de temperatura, percebe-se que para os dois teores de cimento estudados o comportamento é o mesmo, a condutividade hidráulica inicialmente decresce, diminuindo também o tempo para a obtenção da temperatura máxima. Com o aumento de borra oleosa ácida, nas amostras com 20% de cimento, percebe-se o menor tempo de espera para a máxima temperatura e a maior condutividade hidráulica entre todas as amostras analisadas, como visto na Figura 4.23.

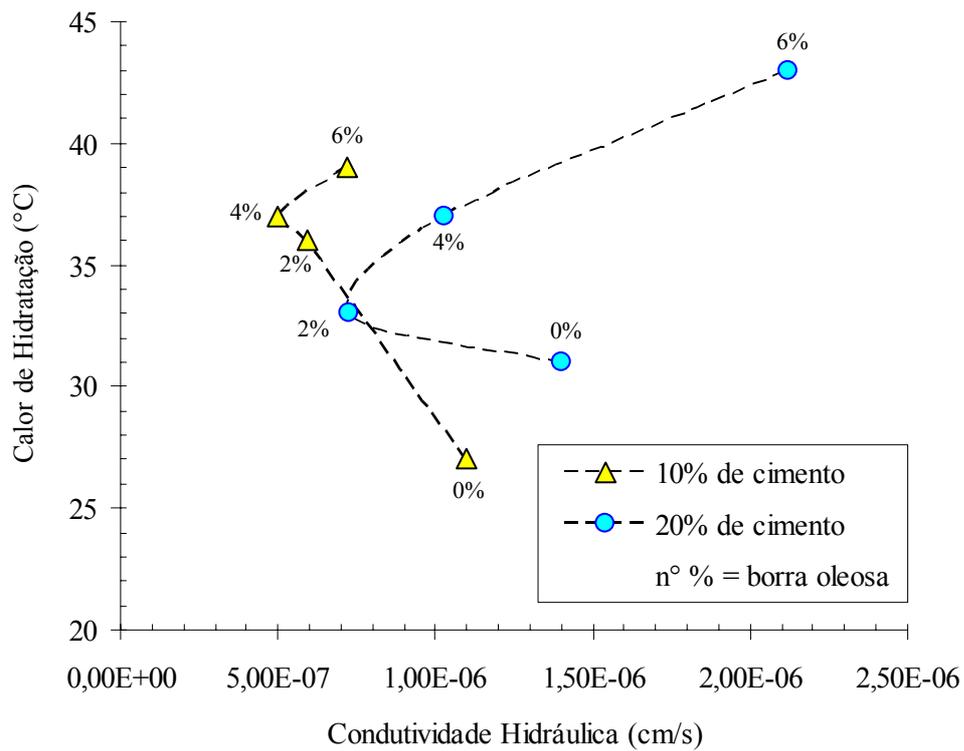


Figura 4.22: Calor de hidratação versus condutividade hidráulica.

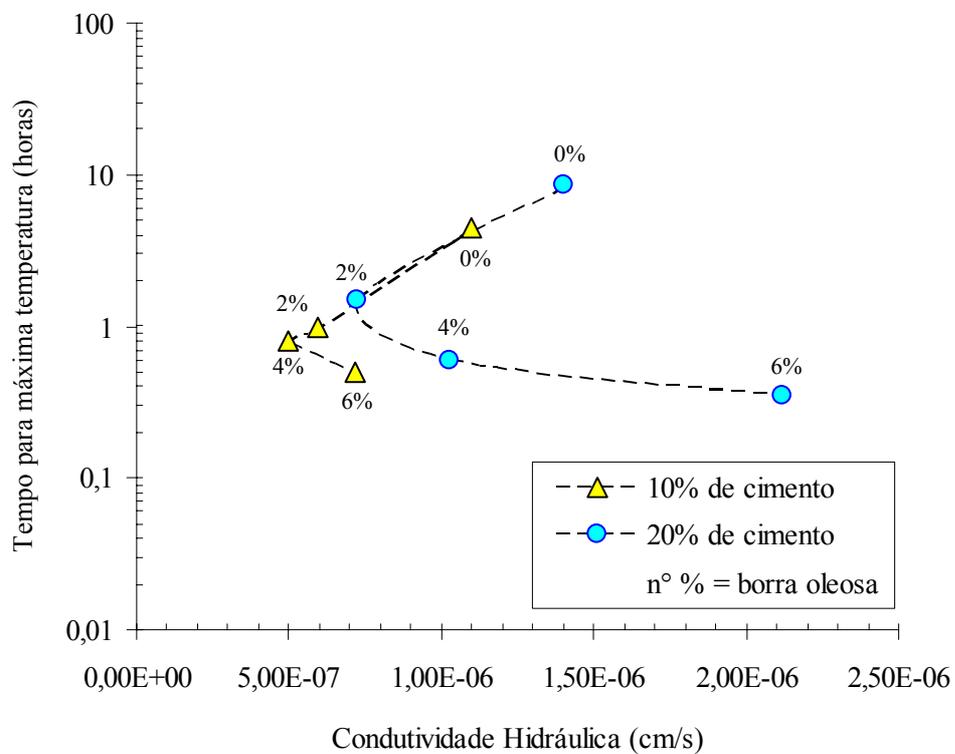


Figura 4.23: Tempo para a máxima temperatura versus condutividade hidráulica.

4.5.6 Análise global das correlações

O comportamento físico, quanto à resistência a compressão simples e durabilidade por perda de massa dos solos encapsulados mostra-se bastante dependente do teor de borra oleosa ácida contida nas amostras de solo. O comportamento é padrão para os ensaios realizados, ou seja, quanto maior a resistência menor a perda de massa, quanto maior a quantidade de cimento mais satisfatório o resultado.

Quando a resistência é analisada em função da condutividade hidráulica, não há um padrão de comportamento. Segundo Bellezza e Pasqualini (1997), a adição de cimento pode provocar valores de condutividade hidráulica maiores ou menores em relação ao solo não tratado. Nas amostras analisadas pode-se perceber que o aumento de cimento gera aumento de resistência a compressão simples e maior condutividade hidráulica do composto encapsulado contaminando.

O comportamento das amostras contaminadas com crescentes quantidades de borra oleosa ácida e tratadas com cimento apresenta elevadas temperaturas de hidratação liberada pela energia correspondente às reações exotérmicas, gerando assim alguns comentários pertinentes quanto ao comportamento físico dos compostos em estudos.

Em termos de resistência à compressão simples, tem-se que um solo encapsulado e contaminado com crescentes quantidades de borra oleosa ácida perde resistência com o aumento do calor gerado a partir das reações exotérmicas do cimento e do ácido sulfúrico proveniente do re-processamento do óleo lubrificante usado, borra oleosa ácida. Porém, vale ressaltar que a temperatura não exerce influência significativa, mas sim a velocidade com que o calor é liberado, como pode ser observada pelas Figuras 4.24 e 4.25, onde estão apresentadas as relações entre temperatura máxima/tempo máximo de hidratação versus a resistência à compressão simples e a perda de massa.

As reações entre o cimento e a água são responsáveis pela formação da estrutura da matriz solo/cimento, o elevado calor gerado e a velocidade com que é alcançada a temperatura máxima, geram indícios de que esse comportamento afeta a estrutura, tornando-a menos resistente e vulnerável as degradações exercidas por ciclos de molhagem e secagem. Além de possivelmente criar fissuras internas, originadas por alterações volumétricas causadas pela variação de temperatura, as quais permitem que haja uma maior condutividade hidráulica.

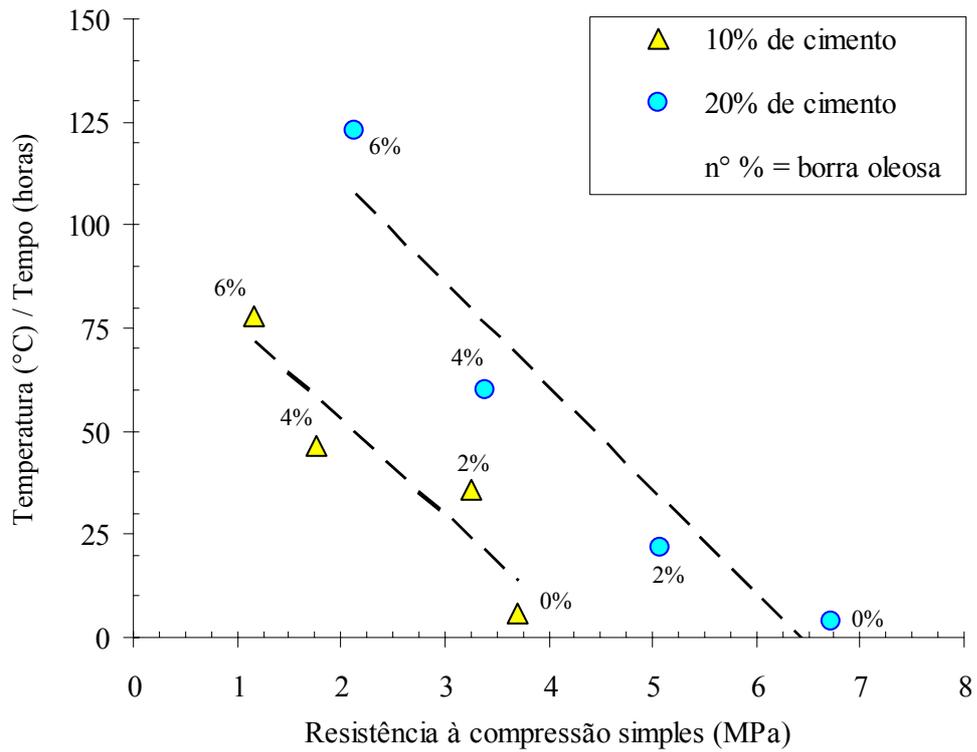


Figura 4.24: Relação entre temperatura e tempo máximo de hidratação versus resistência a compressão simples.

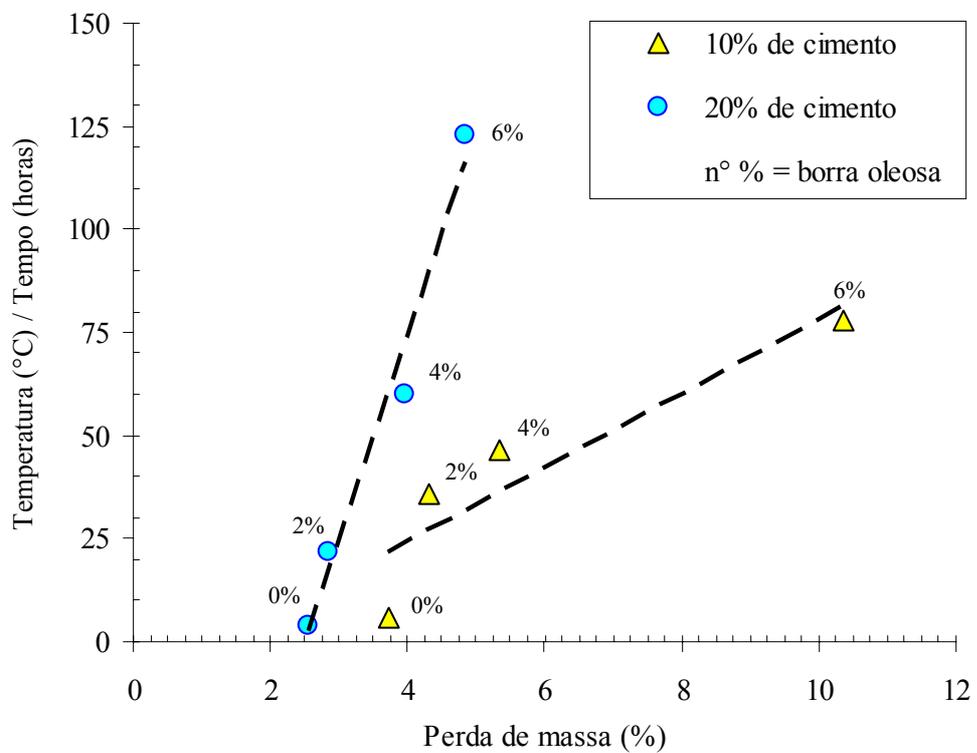


Figura 4.25: Relação entre temperatura e tempo máximo de hidratação versus perda de massa.

4.6 Análise do comportamento químico

Neste item estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação em coluna e análises químicas e físico-químicas do líquido extraído. Para a verificação da eficácia da técnica de encapsulamento foram realizados ensaios de lixiviação em amostras contaminadas, contaminadas e encapsuladas e em uma amostra natural, sem contaminante e sem tratamento com cimento.

4.6.1 Lixiviação em coluna

Foram realizados 7 ensaios de lixiviação em coluna, conforme os procedimentos descritos pela ASTM D 4870. O tempo de cura das amostras cimentadas foi de 3 dias. Uma amostra sem contaminação e sem agente cimentante foi submetida ao ensaio para a obtenção de uma amostra branca.

Com o objetivo de obter uma amostragem significativa de lixiviado, foi adotado que a coleta daria-se por encerrada a partir do momento em que o volume extraído ultrapassasse 1 vez o volume de vazios do corpo-de-prova.

Para cada ensaio de lixiviação em coluna obtiveram-se tempos diferentes de coleta, algumas amostras foram ensaiadas por até 17 dias. A Tabela 4.16 apresenta a quantidade de lixiviado coletado, a relação dos volumes de coleta e de vazios, e o tempo aproximado de coleta para cada amostra.

Tabela 4.16: Dados referentes aos ensaios e coletas do lixiviado.

Amostra	Dosagem		Volume de vazios (cm ³)	Volume coletado (cm ³)	Relação volumes	Tempo de coleta (dias)
	Cimento (%)	Borra (%)				
Branca	0	0	775,29	801,25	1,033	04
Lix 01	0	2	729,45	752,23	1,031	13
Lix 02	0	6	665,05	702,28	1,056	17
Lix 03	10	2	825,73	879,58	1,065	06
Lix 04	10	6	768,79	821,89	1,069	04
Lix 05	20	2	853,92	875,56	1,025	05
Lix 06	20	6	801,24	832,47	1,039	02

A Figura 4.26 permite a visualização das amostras coletadas para a determinação do pH. É possível verificar que com a adição e aumento do teor de cimento em amostras com 6% de borra oleosa ácida, há um clareamento do lixiviado, enquanto que o líquido coletado na amostra natural não apresentou mudanças significativas na sua coloração.

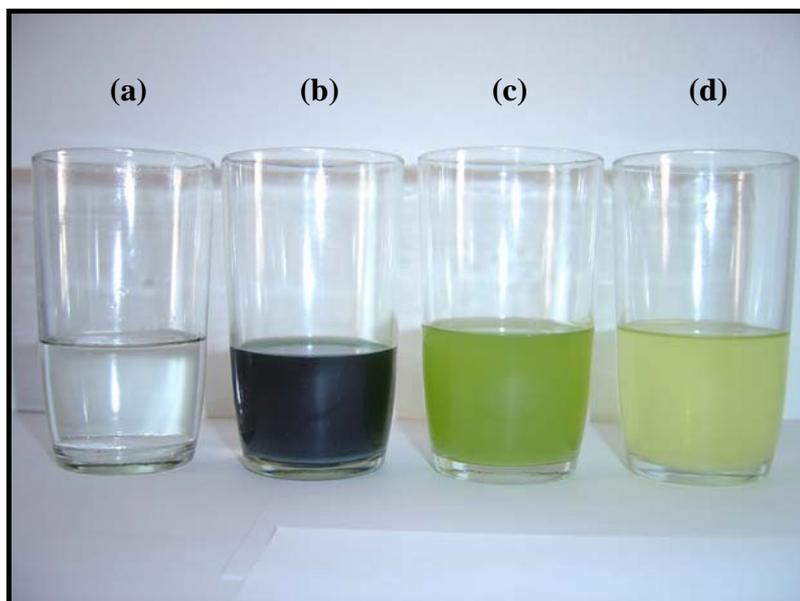


Figura 4.26: Aspecto visual do lixiviado: (a) amostra natural, (b) 6% de borra oleosa ácida, (c) 6% de borra oleosa ácida + 10% de cimento, (d) 6% de borra oleosa ácida + 20% de cimento.

4.6.2 Análise físico-química do lixiviado

Após a coleta, as amostras foram enviadas para o laboratório contratado. Nas análises químicas e físico-químicas analisaram-se os seguintes parâmetros: Al, Cd, Pb, Mg, Ni, Zi, cloreto, sulfato, DBO, DQO, sólidos suspensos, condutividade elétrica e pH.

Como níveis de referência utilizaram-se os teores obtidos a partir do lixiviado da amostra representativa do solo natural, chamada de amostra branca, estes níveis foram utilizados como balizadores para a interpretação dos dados obtidos. Conjuntamente, comparam-se os valores de intervenção para águas subterrâneas estabelecida pela CETESB (2001) e padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA, 2006).

A Tabela 4.17 apresenta os resultados obtidos nas análises químicas e físico-químicas das amostras submetidas aos ensaios de lixiviação em coluna.

Tabela 4.17: Resultado das análises químicas e físico-químicas dos ensaios de lixiviação em coluna.

Parâmetro	Unidade	LD	LC	Amostra Branca	0% de CPO 2% de BOA	10% de CPO 2% de BOA	20% de CPO 2% de BOA	0% de CPO 6% de BOA	10% de CPO 6% de BOA	20% de CPO 6% de BOA
Alumínio	mg/L	0,08	0,2 ⁽¹⁾	ND	3,4	0,30	0,16	4,05	0,80	0,17
Cádmio	mg/L	0,002	0,005 ⁽¹⁾	ND	0,05	0,002	ND	0,07	0,003	ND
Chumbo	mg/L	0,02	0,01 ⁽¹⁾	ND	0,60	ND	ND	0,71	ND	ND
Magnésio	mg/L	0,04	----	3,4	4,69	0,08	0,03	298	0,22	0,04
Níquel	mg/L	0,002	0,05 ⁽¹⁾	ND	1,20	0,35	0,43	1,40	0,52	0,71
Zinco	mg/L	0,02	5,0 ⁽¹⁾	0,51	471	0,12	0,07	637	0,19	0,09
Cloreto	mg/L	0,5	250 ⁽¹⁾	98,0	29,3	127	40,2	3.726	147	58,8
Sulfato	mg/L	0,3	250 ⁽²⁾	7,8	18.779	606	533	2.535	1.896	2.678
DBO	mgO ₂ /L	1,0	180 ⁽²⁾	29	487	170	ND	1.006	2	16
DQO	mgO ₂ /L	5,0	400 ⁽²⁾	164	8.637	4.740	3.765	20.791	15.131	13.916
Sólidos Suspensos	mg/L	1	180 ⁽²⁾	52	237	16	2	1.350	92	25
Condut. Elétrica	µS/cm	0,01	----	166,8	49.600	6.830	12.490	13.200	5.590	11.680
TDS (teórico)	mg/L	0,01	----	125,1	37.200	5.122	9.367	10.125	4.192	8.760
pH	----	0-14	6-9 ⁽²⁾	6,36	1,56	10,32	12,86	0,69	11,25	12,59

ND: Não detectado.

CPO: Cimento Portland CP V - ARI

BOA: Borra oleosa ácida.

TDS: Total de sólidos dissolvidos: calculado a partir da condutividade elétrica multiplicado por um fator de 0,75 (FUNCEME, 2006).

LC: (1) Limite máximo estabelecido pela CETESB (2001) – valores de intervenção para águas subterrâneas. (2) Padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA, 2006).

LD: Limite de detecção do método utilizado.

Observado as concentrações obtidas através das análises químicas e físico-químicas realizadas para o lixiviado da amostra representativa do solo natural, percebe-se que os parâmetros estão abaixo dos limites de intervenção estabelecidos pela CETESB para águas subterrâneas e pelos limites estabelecidos pela CONSEMA (2006). O lixiviado das amostras não tratadas e contaminadas com borra oleosa ácida apresenta em todos os parâmetros concentrações superiores ao da amostra branca, ressaltando que apenas o parâmetro cloreto na amostra contaminada com 2% de borra oleosa ácida, apresenta teor inferior a amostra branca.

Observou-se que o acréscimo de 2% para 6% de contaminante nas amostras não tratadas, gera o aumento dos teores de metais pesados, cloretos, DBO, DQO e sólidos suspensos no lixiviado. O sulfato, CE e pH diminuíram com o aumento de borra oleosa ácida. De uma forma geral, os lixiviados oriundos das amostras contaminadas e não tratadas, possuem características bastante agressivas, como pH extremamente baixo, altos valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO), metais pesados e sulfato.

De acordo com os resultados obtidos através das análises químicas e físico-químicas do lixiviado obtido das variadas amostras estudadas (Tabela 4.15), algumas considerações estão apresentadas e relacionadas nos próximos itens.

4.6.2.1 Metais Pesados e pH

Através dos dados apresentados na Tabela 4.15 constatou-se que a concentração de metais pesados e o pH do lixiviado estão relacionados com a quantidade de borra oleosa ácida e o teor de cimento nas amostras. Para melhor visualização e compreensão deste comportamento, as Figuras 4.27, 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 apresentam as relações entre as concentrações de metais pesados e o pH para as diferentes quantidades de contaminante e cimento presentes no solo. As Figuras também apresentam através de linhas horizontais tracejadas os limites máximos de intervenção para águas subterrâneas estabelecido pela CETESB para cada metal analisado. Os teores obtidos a partir do lixiviado da amostra representativa do solo natural também são apresentados nas figuras a seguir. Devido a que os metais pesados alumínio, cádmio, chumbo e níquel não foram detectados nas análises laboratoriais ou estão abaixo dos valores de detecção do método utilizado, os teores da amostra branca apresentam o termo “não detectado” e a linha representa o limite de detecção. O magnésio não apresenta limite de intervenção na figura devido à falta de tal.

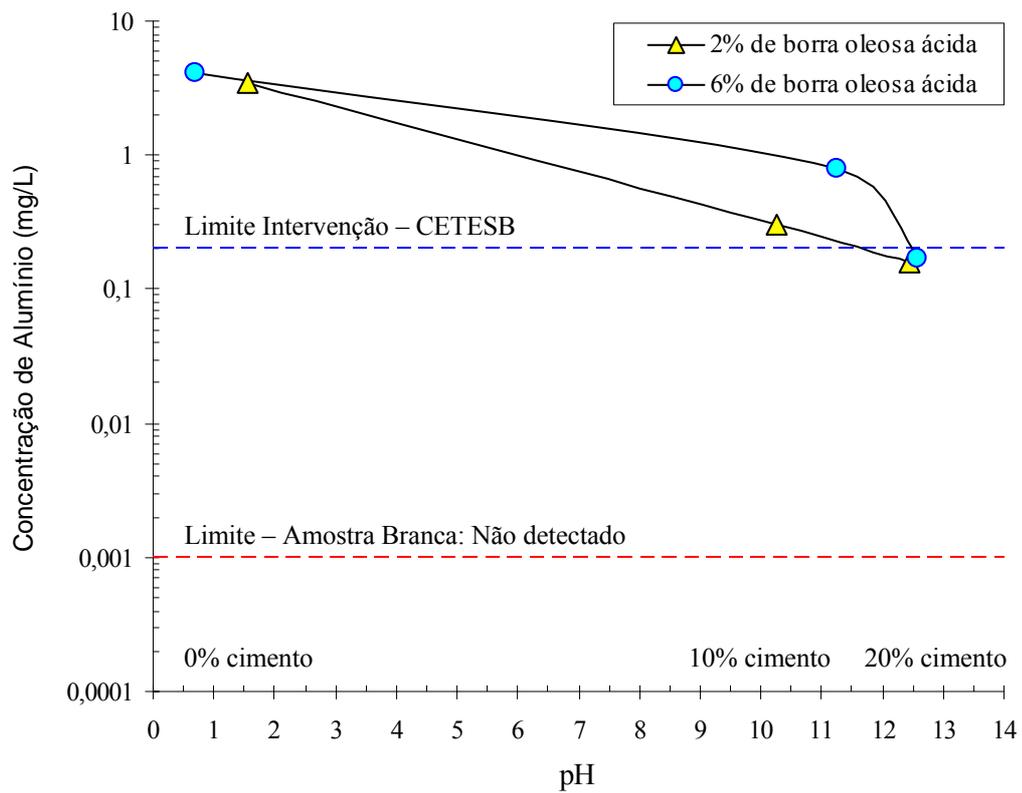


Figura 4.27: Concentração de Alumínio versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas

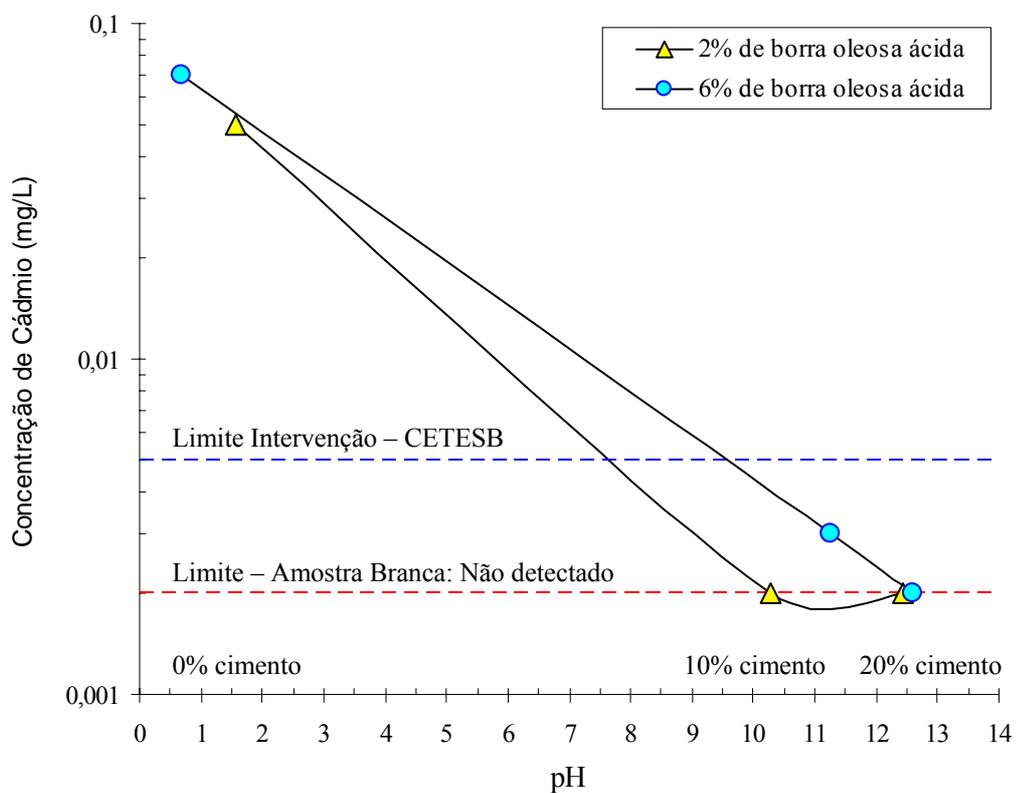


Figura 4.28: Concentração de Cádmio versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.

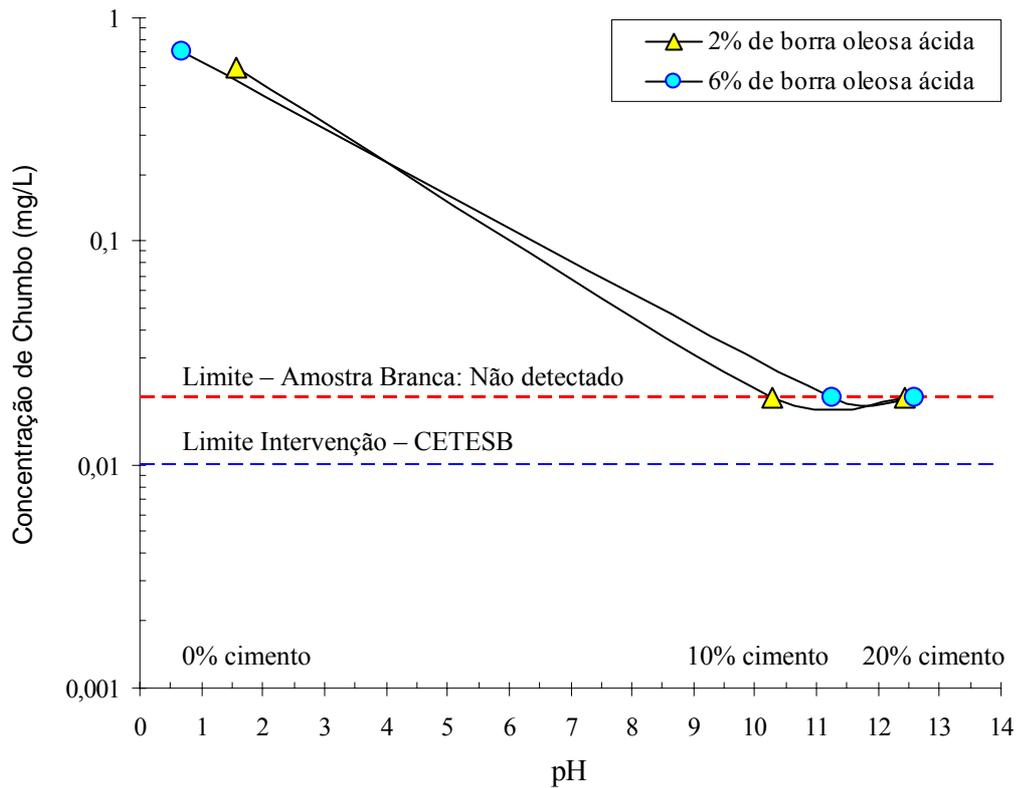


Figura 4.29: Concentração de Chumbo versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.

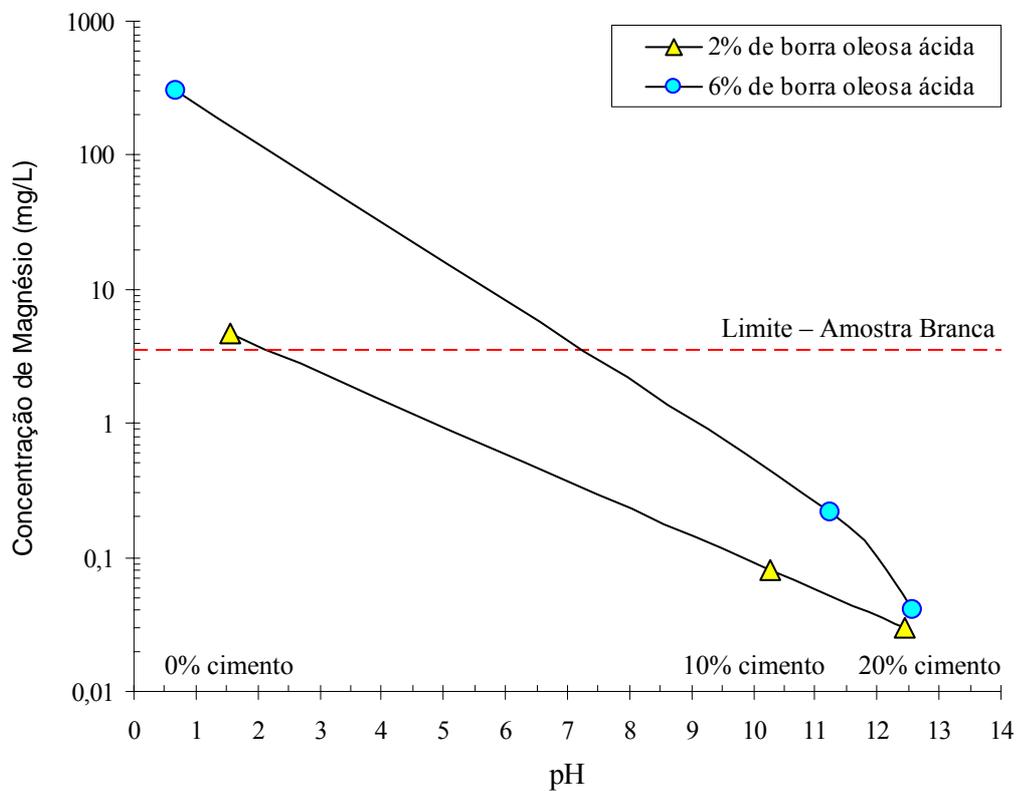


Figura 4.30: Concentração de Magnésio versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.

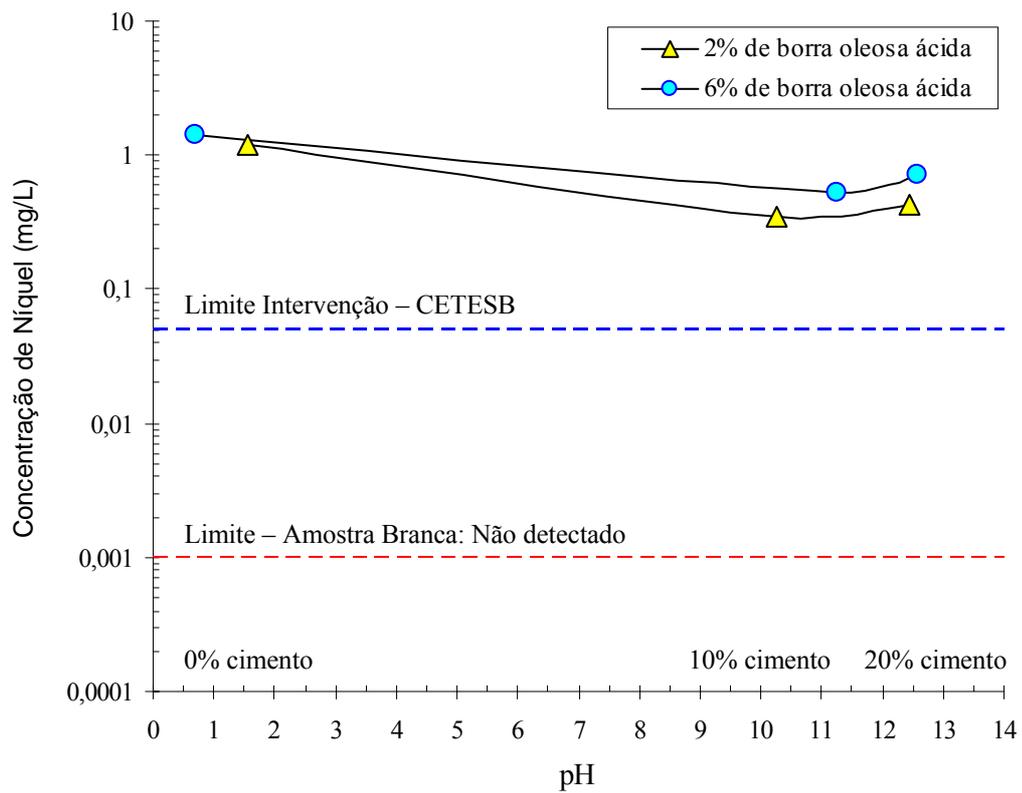


Figura 4.31: Concentração de Níquel versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.

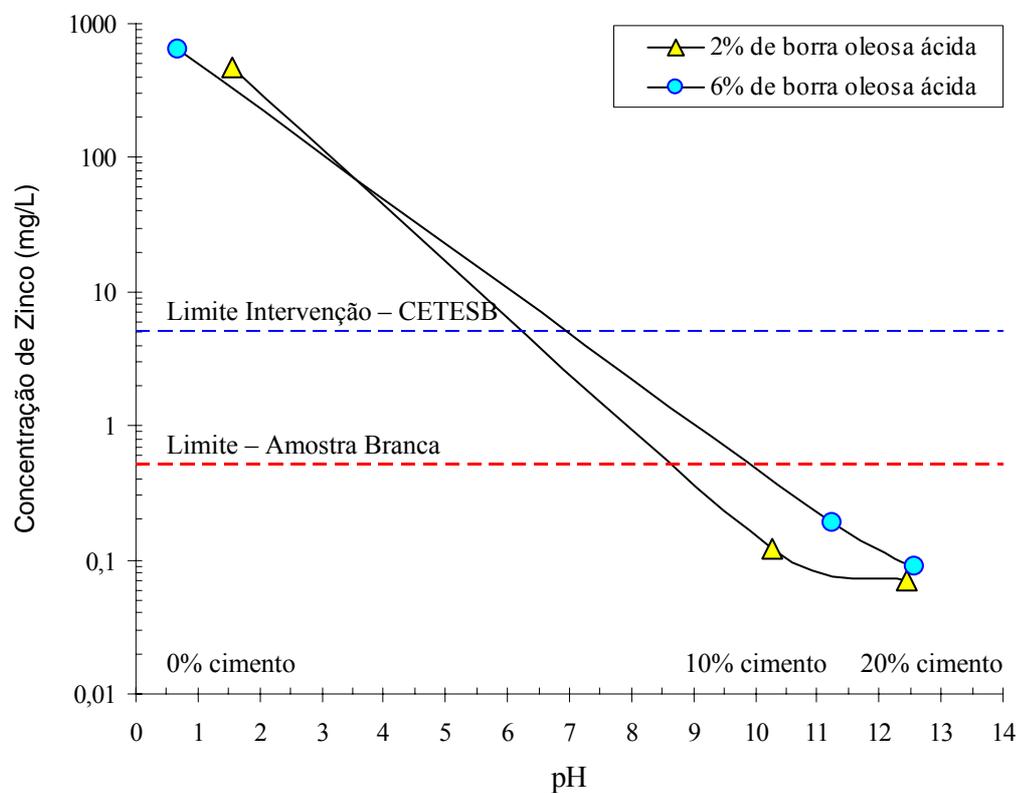


Figura 4.32: Concentração de Zinco versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas.

Observou-se nas Figuras 4.27 a 4.32 que a concentração de metais pesados diminui com a adição de cimento, quanto maior a quantidade de cimento menor a concentração de metais pesados no lixiviado, porém para o níquel o aumento de cimento, e respectivo aumento de pH, não mostrou o mesmo comportamento que para os demais metais analisados. Segundo Labunska et al. (2000), o níquel pode sofrer adsorção nas partículas de argila, porém geralmente apresenta solubilidade razoável em água para valores elevados de pH.

O cimento Portland, como esperado, alterou o pH do lixiviado, passando de pH inferior a 1,5 para superiores a 10. Por este motivo possivelmente ocorre o processo de precipitação tornando os metais pesados menos solúveis, sendo que os hidróxidos, óxidos, carbonatos e fosfatos de alguns metais precipitam em condições alcalinas. Nota-se que o chumbo e o cádmio, após o tratamento, não foram detectados ou estão abaixo dos limites de detecção do método utilizado. Segundo McLean & Bledsoe (1992), isso ocorre porque o cádmio para valores de pH maiores que 6,0 é adsorvido pelo solo ou é precipitado. O chumbo em valores de pH superiores a 6,0 é absorvido, formando carbonatos, sulfatos e fosfatos que são bastante insolúveis em água.

4.6.2.2 Demanda Química de Oxigênio e Demanda bioquímica de oxigênio

Demanda Química de Oxigênio reflete a quantidade total de componentes oxidáveis, seja carbono ou hidrogênio de hidrocarbonetos, nitrogênio (de proteínas, por exemplo), ou enxofre e fósforo de detergentes. Através das análises químicas e físico-químicas dos variados lixiviados é possível observar (Figura 4.33) que a DQO teve suas concentrações reduzidas com o aumento do teor de cimento para amostras contaminadas com a mesma quantidade de borra oleosa ácida, no entanto, como esperado, o aumento de contaminante gerou o aumento da DQO. Em geral observa-se que as concentrações encontram-se acima dos valores estabelecidos pelo CONSEMA (2006) e pela amostra branca.

A Demanda Bioquímica de Oxigênio do lixiviado coletado apresenta uma redução com a adição de 10% e 20% de cimento em amostras contaminadas com 2% de borra oleosa ácida, chegando a valores abaixo dos limites estabelecidos pelo CONSEMA (2006) para 10% de cimento e abaixo dos valores da amostra branca para 20% de cimento. Para amostras contaminadas com 6% de borra oleosa ácida ocorreu uma redução brusca de DBO para 10% de cimento, voltando a aumentar para amostras contendo 20% de cimento. Porém, para as duas dosagens de cimento, a DBO está abaixo dos valores de referência estabelecidos. A

Figura 4.34 apresenta o comportamento da DBO para as diferentes porcentagens de cimento e contaminante, juntamente com os valores de referência CONSEMA (2006) e amostra natural.

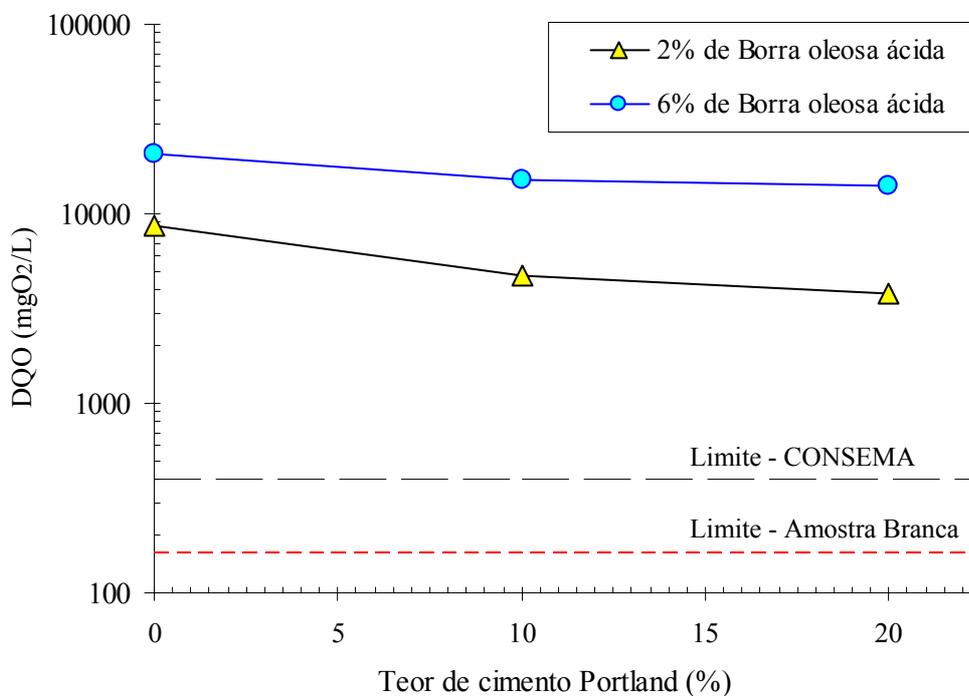


Figura 4.33: Demanda Química de Oxigênio das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.

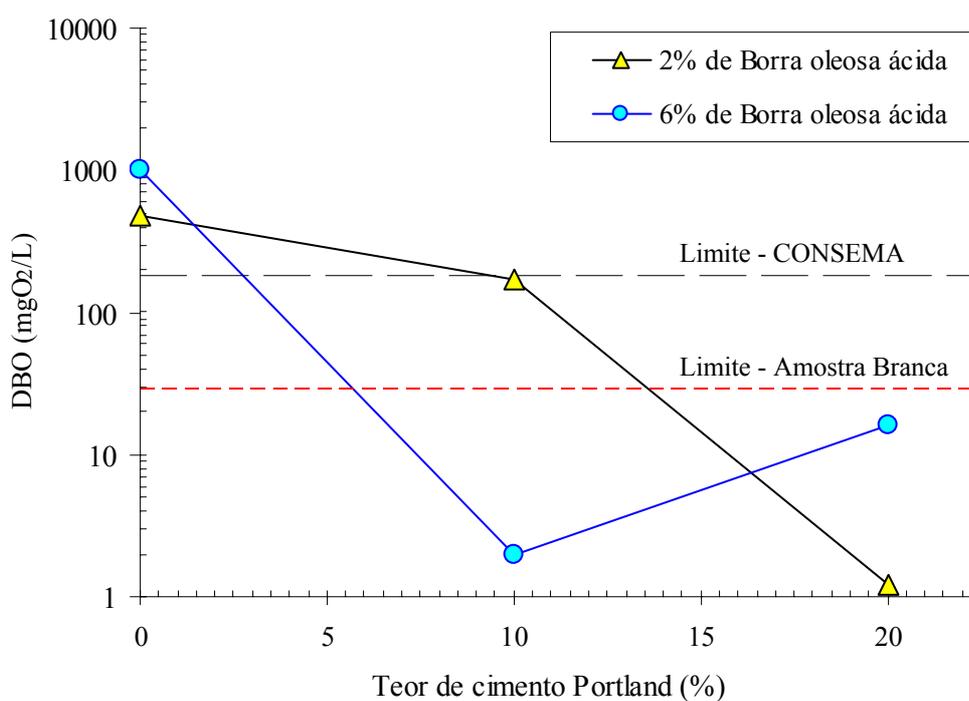


Figura 4.34: Demanda Bioquímica de Oxigênio das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.

A existência e magnitude da matéria orgânica não biodegradável, em relação à parcela biodegradável, foram avaliadas através do cálculo da relação entre a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Segundo a CETESB (2006), valores muito elevados desta relação indicam grandes possibilidades de insucesso, uma vez que a fração biodegradável torna-se pequena, tendo-se ainda o tratamento biológico prejudicado pelo efeito tóxico sobre os microrganismos exercido pela fração não biodegradável, ou seja, o lixiviado terá mais características de não biodegradabilidade quanto maior for sua relação DQO/DBO.

A Figura 4.35, apresenta o gráfico de barras correspondente à relação DQO/DBO para cada dosagem de cimento e borra oleosa ácida analisada. Para a amostra natural, não representada na figura, a relação foi de aproximadamente 6.

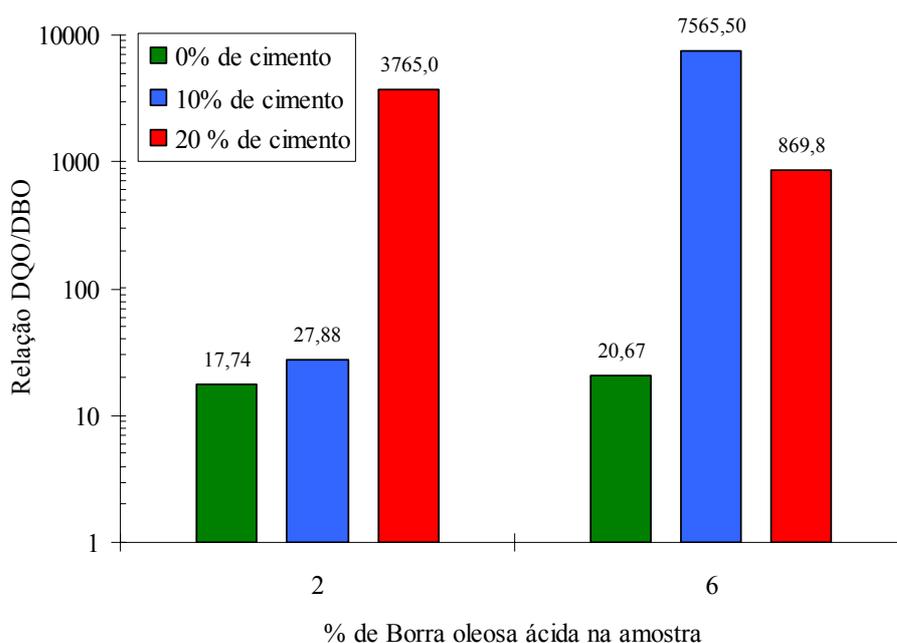


Figura 4.35: Relação DQO/DBO para cada dosagem de cimento e borra oleosa ácida analisada.

É possível observar na Figura 4.35 que o aumento de 2% para 6% de borra oleosa ácida em amostras não cimentadas não gerou um aumento significativo na relação da DQO/DBO. Para as demais dosagens, observa-se que o aumento de cimento em amostras contaminadas com 2% de borra oleosa ácida gera um aumento da relação entre a DQO/DBO, já para amostras encapsuladas e contaminadas com 6% de borra oleosa ácida há uma redução da relação entre os dois parâmetros analisados.

Devido aos altos valores obtidos, quando comparados à amostra branca, pode-se afirmar que o lixiviado possui uma baixa biodegradabilidade, sendo que um dos fatores preponderantes para justificar os altos valores encontrados entre a relação dos parâmetros de interesse são os elevados teores de DQO e a eficiência do cimento em reduzir os valores de DBO para todas as amostras analisadas.

4.6.2.3 Sólidos Suspensos

Quanto aos sólidos suspensos nas amostras encapsuladas, as concentrações no lixiviado estão abaixo dos limites estipulados pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente – RS (CONSEMA, 2006). Porém, para 6% de borra oleosa ácida e 10% de cimento, a concentração de sólidos suspensos apresenta-se acima do valor de referência natural (amostra branca). Já as amostras não tratadas com cimento apresentam elevadas concentrações, extrapolando os limites estabelecidos. A Figura 4.36 ilustra o comportamento dos sólidos suspensos para crescentes quantidades de cimento e de borra oleosa ácida, como também os limites de referência natural e os limites estabelecidos pelo CONSEMA (2006).

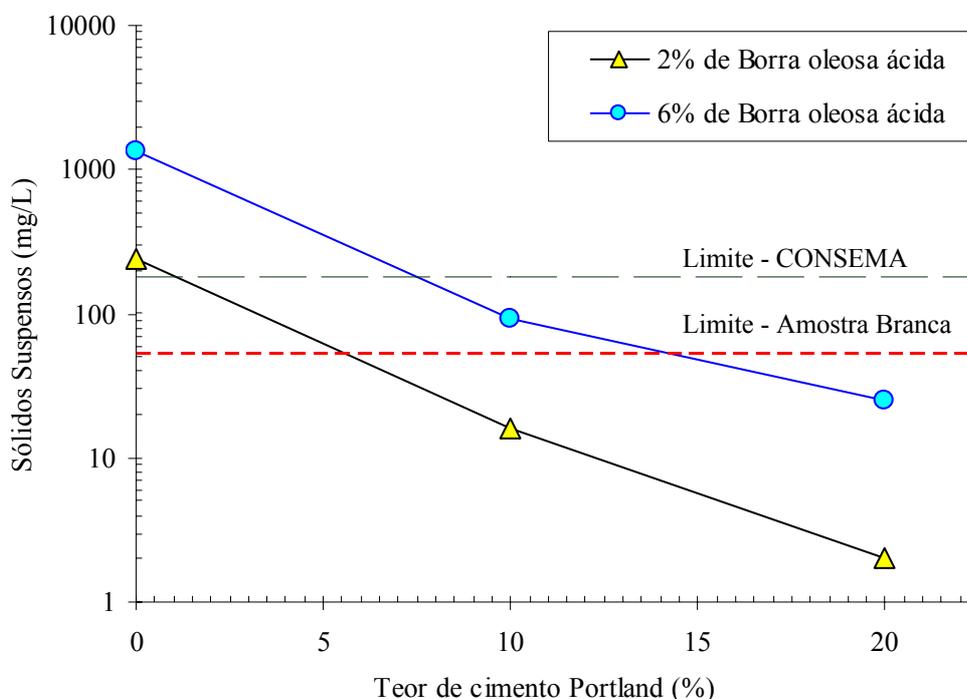


Figura 4.36: Concentração de Sólidos Suspensos das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.

4.6.2.4 Condutividade Elétrica

Observa-se com os resultados físico-químicos, Figura 4.37, que o aumento de borra oleosa ácida nas amostras não tratadas, gerou um decréscimo de condutividade elétrica, já em amostras tratadas com cimento Portland a condutividade aumenta com o acréscimo de cimento. No entanto, a condutividade elétrica apresenta-se, em todas as amostras tratadas e não tratadas, resultados bastante elevados, possivelmente originados pelos sais formados pela presença de ácido sulfúrico na borra oleosa ácida.

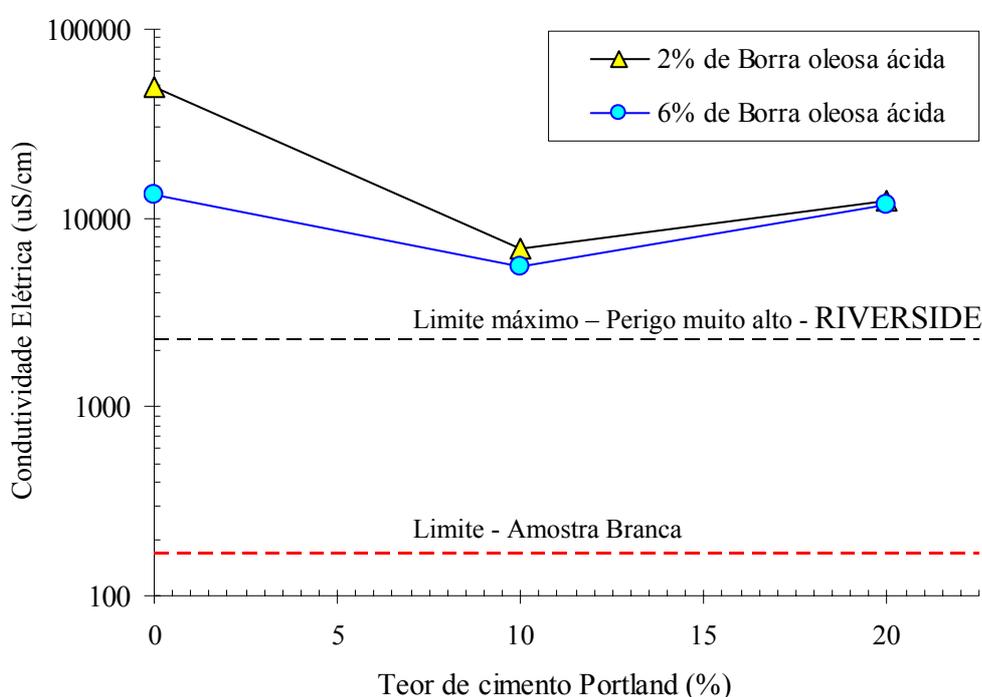


Figura 4.37: Condutividade elétrica das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.

A figura 4.37, apresenta também, a classe de perigo proposta por técnicos do Laboratório de Salinidade de RIVERSIDE, Califórnia (SUASSUNA, 2006) baseada na condutividade elétrica. Observa-se que a condutividade elétrica apresenta em todos os lixiviados analisados resultados acima do limite máximo de perigo (2250 uS/cm), sendo assim, considerado um lixiviado de altíssima periculosidade.

Segundo Laraque (1991) apud Suassuna (2006) os riscos ligados a utilização dessas águas muito salgadas são tão consideráveis que torna-se impossível a sua utilização para quaisquer que sejam as circunstâncias.

4.6.2.5 Cloretos

A concentração de cloreto no lixiviado das amostras contaminadas com 2% de borra oleosa ácida mostrou-se variável, apresentando um aumento de cloreto com 10% de cimento, em relação ao lixiviado da amostra não tratada, e logo com 20% de cimento a concentração voltou a diminuir. Já o lixiviado das amostras contaminadas com 6% de borra oleosa ácida apresentou um decréscimo significativo da concentração de cloretos devido ao acréscimo de cimento, como pode ser visualizado na Figura 4.38.

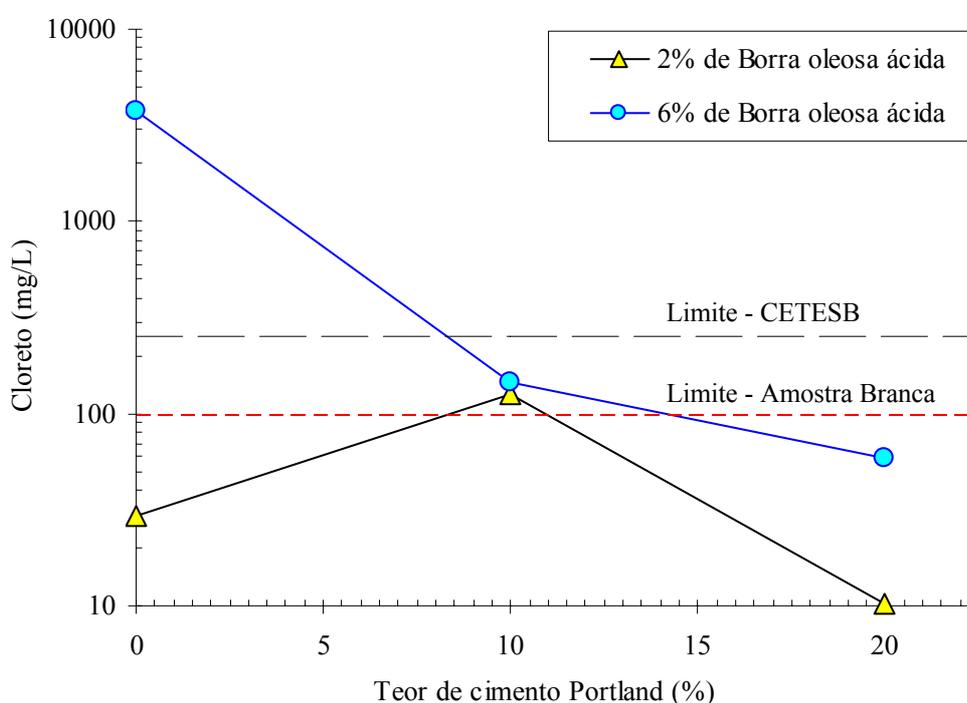


Figura 4.38: Concentração de Cloretos no lixiviado das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.

É possível observar que apenas o lixiviado da amostra com 6% de borra oleosa ácida, não tratada com cimento, apresenta valores excedentes aos limites máximos estabelecidos pela CETESB (2001) para águas subterrâneas e limites de referência do lixiviado da amostra branca. As demais concentrações estão abaixo dos referidos limites, sendo que os lixiviados das amostras com 20% de cimento, não importando a quantidade de contaminante, estão abaixo dos valores representativos do solo natural ou amostra branca.

Vale ressaltar que o ensaio de solubilização realizado na borra oleosa ácida (Item 3.34, Tab. 3.10) apresenta elevada concentração deste parâmetro, entorno de 1.750 mg/l.

4.6.2.6 Sulfato

O sulfato apresentou elevadas concentrações em todas as amostras de lixiviado analisadas, para teores de 2% de contaminante presente no solo as concentrações, de sulfato, diminuíram com a adição de 10% e 20% de cimento.

Para amostras contaminadas com 6% de cimento as concentrações não apresentaram decréscimo significativo com a adição de cimento, apresentaram sim, um aumento da concentração de sulfato com o aumento do teor de cimento.

A Figura 4.39 apresenta os resultados obtidos nas análises químicas realizadas para as diferentes quantidades de contaminante e cimento presentes no solo, é possível observar que nenhuma das amostras analisadas está dentro dos limites máximos aceitáveis pela COSEMA (2006) para esse tipo de elemento.

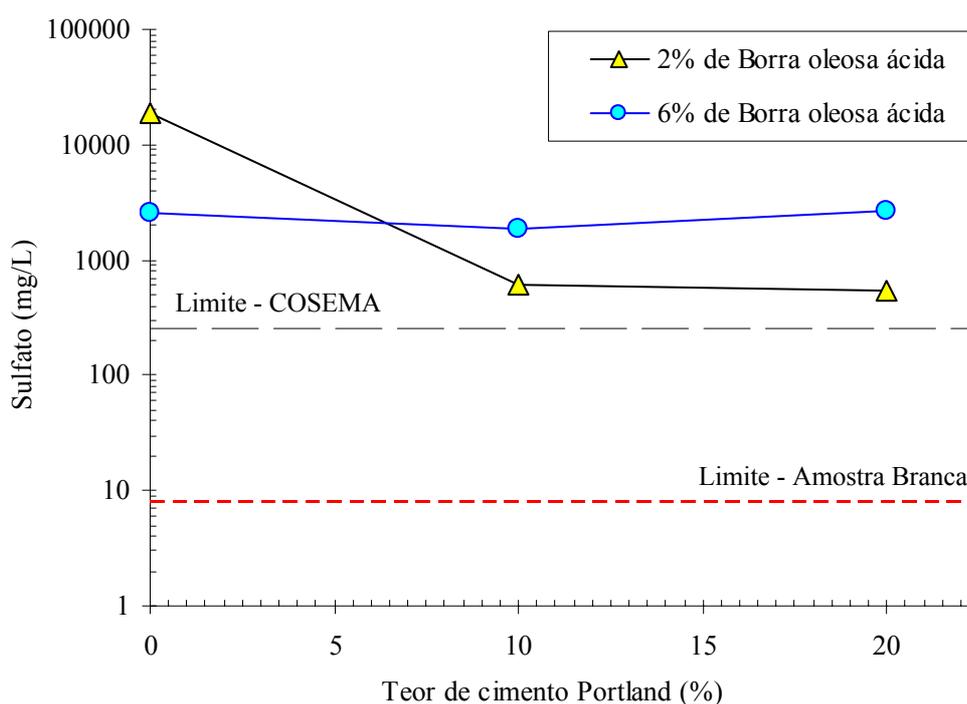


Figura 4.39: Concentrações de Sulfato no lixiviado das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas com cimento.

Através do ensaio de solubilização da borra oleosa ácida (Item 3.34, Tab. 3.10) é possível observar o elevado teor de íons sulfato (SO_4^{-2}) devido, principalmente, à presença de ácido sulfúrico na borra oleosa. Segundo Portella (2006) soluções contendo íons sulfato são

meios agressivos as matrizes de cimento, causando perda de resistência, expansões volumétricas, trincas e degradação.

4.6.3 Avaliação da redução de poluentes quanto ao comportamento químico

A avaliação da redução de poluentes devido ao processo de encapsulamento do contaminante borra oleosa ácida presente no solo foi realizada com base nos resultados das análises químicas e físico-químicas dos ensaios de lixiviação em coluna, calculando a porcentagem de redução de poluentes disponíveis para a lixiviação antes e após o tratamento.

A porcentagem de redução ou taxa de redução, foi calculada através da equação sugerida por LaGrega (2001).

$$\text{Taxa de Redução} = \frac{(\text{CNT} - \text{CT})}{(\text{CNT})} \times 100$$

Onde:

CNT = Concentração do parâmetro não tratado

CT = Concentração do parâmetro tratado

A elevada taxa de redução implica em resultados satisfatórios do processo de encapsulamento. A Tabela 4.18 apresenta as taxas de redução calculadas para as amostras contaminadas e tratadas com 10% e 20% de cimento, comparadas com as amostras com a mesma quantidade de contaminante, porém sem a adição de cimento. Estas comparações foram chamadas de comparação “A” e comparação “B”.

Tabela 4.18: Taxas de redução das amostras contaminadas e encapsuladas.

Parâmetro	Taxa de Redução (%)			
	Comparação A		Comparação B	
	10% de cimento 2% de Borra	20% de cimento 2% de Borra	10% de cimento 6% de Borra	20% de cimento 6% de Borra
Alumínio	91,18	95,29	80,25	95,80
Cádmio	96,00	100,00	95,71	100,0
Chumbo	100,0	100,00	100,0	100,0
Magnésio	98,29	99,36	99,93	99,99
Níquel	70,83	64,17	62,86	49,29
Zinco	99,97	99,99	99,97	99,99
Cloreto	-3,33	-37,20	96,05	98,42
Sulfato	96,77	97,16	25,21	-5,64
DBO	65,09	100,00	99,80	98,41
DQO	45,12	56,41	27,22	33,07
Sólidos Suspensos	93,25	99,16	93,19	98,15
Conduct. Elétrica	86,23	74,82	57,65	87,27

A partir dos resultados obtidos na Tabela 4.18 é possível estabelecer as seguintes considerações:

a) Comparação A – Amostras contaminadas com 2% de borra oleosa ácida

Para amostras encapsuladas com 10% de cimento a redução dos teores de poluentes no lixiviado ocorreu em todos os parâmetros analisados, excluindo o cloreto, o qual apresentou resultado negativo, sendo que para as amostras encapsuladas com 20% de cimento o cloreto apresentou o mesmo comportamento.

Tanto para amostras tratadas com 10% de cimento, como para 20% de cimento a DQO apresentou uma taxa de redução baixa, entorno de 45% e 56%, respectivamente.

Os metais pesados Al, Cd, Pb, Mg, Ni e Zi apresentaram bons índices de redução, todos acima de 90%, sendo que o níquel foi o parâmetro com menor taxa de redução, em torno de 70% para amostras encapsuladas com 10% de cimento. Para amostras tratadas com 20% de cimento o níquel apresentou uma taxa ainda menor, aproximadamente 65%.

b) Comparação B - Amostras contaminadas com 6% de borra oleosa ácida

De um modo geral, para amostras contaminadas com 6% de borra oleosa ácida e encapsuladas com 10% de cimento, a DQO e o sulfato sofreram uma redução próxima a 25%. Já para amostras encapsuladas com 20% de cimento os resultados demonstram que a DQO apresenta uma taxa de redução inferior a 35%, chegando a valores negativos para o sulfato.

Para a amostra tratada com 20% de cimento o níquel apresenta uma taxa de redução inferior a 50%, menor ainda que a amostra tratada com 10% de cimento, que apresentou uma taxa de aproximadamente 62% de redução.

4.7 Análise global do encapsulamento de borra oleosa ácida

Devido à quantidade de ensaios realizados nesta pesquisa, este item trata de uma análise global da aplicação da técnica de encapsulamento com cimento Portland em um solo contaminado em laboratório, com borra oleosa ácida.

Para a avaliação da técnica adotou-se uma variedade de limites de aceitação sugerida por órgãos ambientais e alguns autores, entre eles a proposta do *Environmental Canada* apud Stegemann e Cote (1996), os quais sugerem uma série de ensaios físicos e químicos para avaliar ambientalmente a aceitabilidade de resíduos encapsulados em cenários de utilização e disposição. Os limites de aceitação estão bem explicados por Brito et al. (2004), o qual ressalta a importância dos parâmetros de aceitação, além da importância do Brasil ter seus próprios parâmetros.

Alguns limites de aceitação foram adaptados de outros ensaios e outros materiais, pois não há limites ou parâmetros balizadores para a referida comparação, como por exemplo, a variação volumétrica, a qual é comparada com expansão e contração de solos tropicais sem aglomerante sugerida por Nogami & Villibor (1995). Os resultados de variação volumétrica utilizados para as devidas comparações são os valores máximos obtidos nos 6 ciclos de molhagem e secagem.

Nas tabelas 4.19 e 4.20 estão apresentados os resultados dos ensaios do comportamento físico (resistência à compressão simples, durabilidade e condutividade hidráulica) e do comportamento químico (ensaios de lixiviação em coluna com análise

química do lixiviado), sendo que as amostras contendo 4% de borra oleosa ácida não foram analisadas quimicamente e, portanto estão fora da análise global.

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.19 e 4.20 são considerados quanto a sua condição final, ou seja, satisfatórios ou não satisfatórios, sendo este um processo importante, pois auxilia na identificação das possíveis deficiências do composto encapsulado.

Para os ensaios de lixiviação em coluna são apresentados os limites estipulados por órgãos ambientais e limites obtidos para a amostra branca. Deste modo são apresentadas duas condições de aceitação.

Vale ressaltar que para a disposição do solo, contaminado e tratado, não é preciso que o solo tenha suas características ambientais naturais e sim condições de aceitação, ou seja, parâmetros dentro dos limites estabelecidos por órgãos ambientais.

Tabela 4.19: Resumo do comportamento físico e químico das amostras contaminadas e encapsuladas com cimento Portland.

10% de cimento / 2% de borra oleosa ácida							10% de cimento / 6% de borra oleosa ácida						
Parâmetro	Unidade	Meta		Resultados	Condição		Parâmetro	Unidade	Meta		Resultados	Condição	
Resistência aos 7 dias	MPa	> 0,35 ⁽³⁾		3,26	S		Resistência aos 7 dias	MPa	> 0,35 ⁽³⁾		1,16	S	
Perda de massa	%	< 10 ⁽³⁾		4,31	S		Perda de massa	%	< 10 ⁽³⁾		10,37	NS	
Variação volumétrica	%	< 3 ⁽⁴⁾		0,794	S		Variação volumétrica	%	< 3 ⁽⁴⁾		-0,565	S	
Durabilidade IOWA	%	> 80% relação ⁽⁵⁾		111,04	S		Durabilidade IOWA	%	> 80% relação ⁽⁵⁾		91,18	S	
Condutividade Hidráulica	cm/s	< 10 ⁻⁶ ⁽³⁾		5,96 x 10 ⁻⁷	S		Condutividade Hidráulica	cm/s	< 10 ⁻⁶ ⁽³⁾		7,18 x 10 ⁻⁷	S	
Lixiviação		LC	AB		LC	AB	Lixiviação		LC	AB		LC	AB
Alumínio	mg/L	0,2 ⁽¹⁾	ND	0,30	NS	NS	Alumínio	mg/L	0,2 ⁽¹⁾	ND	0,80	NS	NS
Cádmio	mg/L	0,005 ⁽¹⁾	ND	0,002	S	NS	Cádmio	mg/L	0,005 ⁽¹⁾	ND	0,003	S	NS
Chumbo	mg/L	0,01 ⁽¹⁾	ND	ND	S	S	Chumbo	mg/L	0,01 ⁽¹⁾	ND	ND	S	S
Magnésio	mg/L	----	3,4	0,08	S	S	Magnésio	mg/L	----	3,4	0,22	S	S
Níquel	mg/L	0,05 ⁽¹⁾	ND	0,35	NS	NS	Níquel	mg/L	0,05 ⁽¹⁾	ND	0,52	NS	NS
Zinco	mg/L	5,0 ⁽¹⁾	0,51	0,12	S	S	Zinco	mg/L	5,0 ⁽¹⁾	0,51	0,19	S	S
Cloreto	mg/L	250 ⁽¹⁾	98,0	127	S	NS	Cloreto	mg/L	250 ⁽¹⁾	98,0	147	S	NS
Sulfato	mg/L	250 ⁽²⁾	7,8	606	NS	NS	Sulfato	mg/L	250 ⁽²⁾	7,8	1.896	NS	NS
DBO	mgO ₂ /L	180 ⁽²⁾	29	170	S	NS	DBO	mgO ₂ /L	180 ⁽²⁾	29	2	S	S
DQO	mgO ₂ /L	400 ⁽²⁾	164	4.740	NS	NS	DQO	mgO ₂ /L	400 ⁽²⁾	164	15.131	NS	NS
Sólidos Suspensos	mg/L	180 ⁽²⁾	52	16	S	S	Sólidos Suspensos	mg/L	180 ⁽²⁾	52	92	S	NS
Condutividade Elétrica	μS/cm	----	166,8	6.830	NS	NS	Condutividade Elétrica	μS/cm	----	166,8	5.590	NS	NS

LC: (1) Limite máximo estabelecido pela CETESB (2001) – valores de intervenção para águas subterrâneas. (2) Padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA, 2006).

AB: Amostra representativa do solo natural.

(3): Limites estabelecidos para a disposição de materiais encapsulados em locais de utilização controlada (*Environmental Canada* apud Stegemann e Cote, 1996).

(4): Classificação de expansão e contração (NOGAMI e VILLIBOR, 1995).

(5): relação entre a resistência à compressão simples dos corpos-de-prova submetidos e não submetidos a ciclos de molhagem e secagem.

S: Satisfatório.

NS: Não satisfatório.

ND: Não detectado pelo método utilizado.

Tabela 4.20: Resumo do comportamento físico e químico das amostras contaminadas e encapsuladas com cimento Portland.

20% de cimento / 2% de borra oleosa ácida						20% de cimento / 6% de borra oleosa ácida							
Parâmetro	Unidade	Meta		Resultados	Condição		Parâmetro	Unidade	Meta		Resultados	Condição	
Resistência aos 7 dias	MPa	> 0,35 ⁽³⁾		5,08	S		Resistência aos 7 dias	MPa	> 0,35 ⁽³⁾		2,13	S	
Perda de massa	%	< 10 ⁽³⁾		2,86	S		Perda de massa	%	< 10 ⁽³⁾		4,85	S	
Variação volumétrica	%	< 3 ⁽⁴⁾		0,808	S		Variação volumétrica	%	< 3 ⁽⁴⁾		0,572	S	
Durabilidade IOWA	%	> 80% relação ⁽⁵⁾		98,34	S		Durabilidade IOWA	%	> 80% relação ⁽⁵⁾		77,44	NS	
Condutividade Hidráulica	cm/s	< 10 ⁻⁶ ⁽³⁾		7,24 x 10 ⁻⁷	S		Condutividade Hidráulica	cm/s	< 10 ⁻⁶ ⁽³⁾		2,12 x 10 ⁻⁶	S	
Lixiviação		LC	AB		LC	AB	Lixiviação		LC	AB		LC	AB
Alumínio	mg/L	0,2 ⁽¹⁾	ND	0,16	S	NS	Alumínio	mg/L	0,2 ⁽¹⁾	ND	0,17	S	NS
Cádmio	mg/L	0,005 ⁽¹⁾	ND	ND	S	S	Cádmio	mg/L	0,005 ⁽¹⁾	ND	ND	S	S
Chumbo	mg/L	0,01 ⁽¹⁾	ND	ND	S	S	Chumbo	mg/L	0,01 ⁽¹⁾	ND	ND	S	S
Magnésio	mg/L	----	3,4	0,03	S	S	Magnésio	mg/L	----	3,4	0,04	S	S
Níquel	mg/L	0,05 ⁽¹⁾	ND	0,43	NS	NS	Níquel	mg/L	0,05 ⁽¹⁾	ND	0,71	NS	NS
Zinco	mg/L	5,0 ⁽¹⁾	0,51	0,07	S	S	Zinco	mg/L	5,0 ⁽¹⁾	0,51	0,09	S	S
Cloreto	mg/L	250 ⁽¹⁾	98,0	40,2	S	S	Cloreto	mg/L	250 ⁽¹⁾	98,0	58,8	S	S
Sulfato	mg/L	250 ⁽²⁾	7,8	533	NS	NS	Sulfato	mg/L	250 ⁽²⁾	7,8	2.678	NS	NS
DBO	mgO ₂ /L	180 ⁽²⁾	29	ND	S	NS	DBO	mgO ₂ /L	180 ⁽²⁾	29	16	S	S
DQO	mgO ₂ /L	400 ⁽²⁾	164	3.765	NS	NS	DQO	mgO ₂ /L	400 ⁽²⁾	164	13.916	NS	NS
Sólidos Suspensos	mg/L	180 ⁽²⁾	52	2	S	S	Sólidos Suspensos	mg/L	180 ⁽²⁾	52	25	S	S
Condutividade Elétrica	µS/cm	----	166,8	12.490	NS	NS	Condutividade Elétrica	µS/cm	----	166,8	11.680	NS	NS

LC: (1) Limite máximo estabelecido pela CETESB (2001) – valores de intervenção para águas subterrâneas. (2) Padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA, 2006).

AB: Amostra representativa do solo natural.

(3): Limites estabelecidos para a disposição de materiais encapsulados em locais de utilização controlada (*Environmental Canada* apud Stegemann e Cote, 1996).

(4): Classificação de expansão e contração (NOGAMI e VILLIBOR, 1995).

(5): relação entre a resistência à compressão simples dos corpos-de-prova submetidos e não submetidos a ciclos de molhagem e secagem.

S: Satisfatório.

NS: Não satisfatório.

ND: Não detectado pelo método utilizado.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões e considerações

Este capítulo tem como objetivo relatar as principais conclusões e considerações obtidas a partir dos ensaios laboratoriais, seus resultados e análises, fornecendo sugestões para trabalhos futuros. Portanto a partir destes ensaios foram estabelecidas as seguintes conclusões e considerações.

a) Quanto à caracterização do solo:

- O solo estudado é caracterizado como siltoso a silte argiloso, não plástico ou moderadamente plástico de baixa compressibilidade, constituído predominantemente por fração siltosa, com 43% de sua composição total, apresentando uma capacidade de troca catiônica com resultados próximos de $20 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$, característico do argilo-mineral do grupo Illita.
- A fração argilosa é caracterizada como ativa. O índice de plasticidade é de 4% e o coeficiente de condutividade hidráulica é de $1,05 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$, característico do material siltoso, sendo o solo classificado pedologicamente com um planossolo eutrófico.

b) Quanto ao calor de hidratação do cimento:

- Utilizando o ensaio de monitoramento e determinação do calor de hidratação constatou-se que a adição de borra oleosa ácida ao cimento gera elevadas temperaturas em um curto espaço de tempo. A liberação de calor é devido principalmente às reações exotérmicas do cimento, como já esperado, e as possíveis reações exotérmicas do ácido sulfúrico presente na borra oleosa ácida.

- A adição de 20% de cimento não gerou aumento significativo na temperatura quando comparada às temperaturas das amostras tratadas com 10% de cimento. No entanto, em amostras contaminadas com 2% de borra oleosa ácida a temperatura foi mais elevada para 10% de cimento do que para 20% de cimento.

c) Quanto à resistência à compressão simples:

- A resistência à compressão simples, de amostras encapsuladas com 10% e 20% de cimento, apresenta resultados superiores aos limites mínimos exigidos por órgãos ambientais internacionais para sua disposição em aterros controlados. Podendo este solo encapsulado ser usado em obras de engenharia como um solo com características melhoradas.
- A resistência à compressão simples, de forma já esperada, aumentou com o aumento de cimento e do tempo de cura, tendo uma redução com a adição de borra oleosa ácida. Quanto mais borra oleosa ácida para um mesmo teor de agente cimentante menor será a resistência.
- A inclusão de crescentes quantidades de borra oleosa ácida no solo, sem adição de cimento, gerou um aumento gradativo de resistência à compressão simples. O aumento de resistência se deve, principalmente, às características de viscosidade e coesão da borra oleosa ácida.
- A contaminação com borra oleosa ácida no solo provoca diferentes comportamentos quanto à ruptura dos corpos-de-prova cimentados, quanto maior a quantidade de borra oleosa ácida menor é a rigidez.
- A inclusão do contaminante oleoso no solo cimentado alterou o modo de ruptura, que era frágil, tornando-se dúctil. Estas constatações resultaram da verificação visual da ausência ou presença de planos de ruptura nos corpos-de-prova rompidos.

d) Quanto à durabilidade

- A variação volumétrica do solo contaminado com crescentes quantidades de borra oleosa ácida e encapsulado com 10% de cimento mostrou-se instável em todos os ciclos

de molhagem e secagem. Para amostras encapsuladas com 20% de cimento o comportamento tornou-se estável para todos os ciclos analisados, independente do teor de borra oleosa ácida.

- O aumento de borra oleosa ácida provocou crescente perda de massa, tanto para amostras encapsuladas com 10% de cimento como para as amostras contendo 20% de cimento.
- A perda de massa foi mais pronunciada para amostras tratadas com 10% de cimento, apresentando resultado de 10,37%, enquanto que para as demais amostras o resultado de perda de massa não foi superior a 5,35%.
- A relação de resistência à compressão simples dos corpos-de-prova submetidos e não submetidos aos ciclos de molhagem e secagem apresentam valores superiores ao mínimo estabelecido, mostrando-se duráveis aos ciclos de molhagem e secagem, exceto para os corpos-de-prova contaminados com 6% de borra oleosa ácida e encapsulados com 20% de cimento, o qual apontou uma relação de aproximadamente 77%.

e) Quanto à condutividade hidráulica.

- A condutividade hidráulica do solo sem cimento tende a diminuir com o aumento da quantidade de borra oleosa ácida. Em hipótese, acredita-se que a diminuição de condutividade hidráulica em amostras de solo contaminado e não cimentado esteja relacionada com as características físicas da borra oleosa ácida, tais como a viscosidade, a ação ligante e a ação impermeabilizante, características de materiais betuminosos.
- Para teores de 10% e 20% de cimento a condutividade hidráulica apresentou o mesmo comportamento, inicialmente diminuiu, e para crescentes quantidades de borra oleosa ácida volta a aumentar. Os maiores valores de condutividade hidráulica foram obtidos para amostras encapsuladas com 20% de cimento.
- Os resultados de condutividade hidráulica assemelham-se com os obtidos por Caberlon (2004), onde para teores de 10%, 20% e 30% de cimento o autor observou um padrão de comportamento, onde inicialmente a condutividade hidráulica diminuiu e posteriormente volta a aumentar para crescentes quantidades de óleo diesel em um solo residual de arenito Botucatu.

- A borra oleosa ácida quando adicionada em baixas quantidades exerce função de estabilizante, preenchendo os vazios do solo compactado. No entanto, o aumento do contaminante causa a diminuição na estabilidade, pois a borra passa a agir como lubrificante e encapsulante das partículas de solo e cimento. Esta mesma conclusão pode explicar a perda de resistência à compressão simples e o aumento da perda de massa.

f) Quanto às correlações do comportamento físico

- A relação entre a resistência à compressão simples versus perda de massa apresenta-se de forma linear, ou seja, quanto maior a quantidade de cimento maior a resistência e menor a perda de massa, quanto maior a quantidade de borra oleosa ácida menor a resistência e maior a perda de massa.
- A resistência à compressão simples e a durabilidade por ciclos de molhagem, secagem e escovamento mostram-se análogos, pois uma alta resistência significa uma baixa vulnerabilidade aos fatores climáticos.
- A relação entre a resistência à compressão simples versus condutividade hidráulica não apresentou comportamento padrão, mas foi registrado que para a mesma quantidade de borra oleosa ácida o aumento de cimento gera aumento de condutividade hidráulica e ganho de resistência à compressão simples.

g) Quanto às correlações do comportamento físico versus calor de hidratação

- Quando analisada a resistência à compressão simples e a perda de massa em função do calor de hidratação e do tempo de hidratação, tem-se que quanto mais elevada à temperatura e mais rápida a velocidade de liberação desse calor, menor é a resistência e maior a perda de massa das amostras de solo contaminado e encapsulado.

h) Quanto às análises químicas e físico-químicas:

- A amostra branca forneceu valores representativos do solo natural, considerados adequados para a identificação de anomalias associadas à contaminação.

- A concentração de metais pesados no lixiviado está relacionada com a quantidade de borra oleosa ácida presente no solo, quanto maior a quantidade de contaminante maior a concentração de metais pesados.
- Quanto maior a quantidade de cimento maior o pH do lixiviado e menor a concentração de metais pesados em amostras contaminadas por 2% e 6% de borra oleosa ácida. Sendo o principal motivo da diminuição da concentração destes poluentes no lixiviado, o processo de precipitação e/ou absorção devido ao elevado pH do meio.
- O metal pesado níquel não apresentou em nenhuma das amostras de lixiviado teores abaixo dos limites estipulados por órgãos ambientais ou pela amostra branca. Este fenômeno acontece porque o níquel para teores elevados de pH apresenta solubilização.
- A partir do cálculo da taxa de redução dos poluentes, pode-se confirmar que a adição de cimento Portland mostrou-se eficaz na redução de praticamente todos os parâmetros analisados, principalmente os metais pesados.
- Para amostras contaminadas com 2% de borra oleosa ácida a adição de cimento não se mostrou eficaz na redução das concentrações de cloretos e DQO. Para as amostras contaminadas com 6% de borra oleosa ácida, o cimento, não importando a quantidade, não se mostrou eficaz ou se mostrou com pouca eficácia para o níquel, sulfato e DQO.
- A relação entre a demanda química de oxigênio pela demanda bioquímica de oxigênio indica que o lixiviado das amostras contaminadas, tratadas e não tratadas, seja considerado como um material de baixa biodegradabilidade.

i) Quanto ao encapsulamento do solo contaminado

- A aplicação da técnica de encapsulamento utilizando cimento Portland apresentou resultados físicos e químicos satisfatórios quanto ao comportamento pós-tratamento. Constatou-se que quanto maior a quantidade de cimento nas amostras de solo contaminado com borra oleosa ácida maior é a resistência à compressão simples, menor a perda de massa, menor a variação volumétrica e menor a concentração de contaminantes no lixiviado. No entanto para crescentes quantidades de contaminante

presente no solo há uma queda significativa do desempenho físico e químico do composto encapsulado.

- Através da análise global do encapsulamento do solo contaminado pode-se afirmar que a técnica de encapsulamento utilizando teores de até 20% de cimento não apresenta resultados satisfatórios para a retenção e/ou controle do níquel, sulfato, DQO e condutividade elétrica.
- A elevada concentração de alguns parâmetros se dá devido ao alto gradiente hidráulico utilizado no ensaio de lixiviação em coluna. Possivelmente, a utilização de um gradiente hidráulico menor ou de campo, muitos poluentes ou elementos não apresentariam as concentrações obtidas nas análises químicas e físico-químicas do lixiviado.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

São relevantes e relacionadas ao tema de pesquisa, as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Realizar ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade, condutividade hidráulica e lixiviação em coluna em amostras de solo encapsulados com 30% de cimento.
- Empregar novos materiais encapsulantes, substituindo parcialmente e em totalidade o cimento Portland, a fim de reduzir a quantidade de cimento e descobrir novos recursos.
- Realizar e comparar duas ou mais análises químicas e físico-químicas para o mesmo ensaio de lixiviação em coluna. Uma análise ao coletar 1 vez o volume de vazios e outras análises com quantidades maiores de lixiviado.
- Realizar ensaios de durabilidade utilizando outros métodos normatizados (ASTM D 559, 1996) para a possível comparação dos resultados com parâmetros de aceitação de órgãos ambientais internacionais.

- Investigar o comportamento físico e químico do solo contaminado com borra oleosa ácida e encapsulado com cimento Portland de baixo calor de hidratação.
- Analisar quimicamente e fisicamente o solo contaminado e encapsulado após o ensaio de lixiviação, principalmente quanto a óleos e graxas, hidrocarbonetos totais de petróleo e capacidade de troca catiônica.
- Realizar análises microscópicas para auxiliar na compreensão do comportamento dos corpos-de-prova quanto à variação volumétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for leaching solid material in a column apparatus: D 8474** – Philadelphia, 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of porous material using a rigid-wall, compaction-mold permeameter: D 5084**. Philadelphia, 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Test methods for wetting and drying compacted soil-cement mixtures: D 559**. Philadelphia, 1996.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Test methods for freezing and thawing compacted soil-cement mixtures: D 560**. Philadelphia, 1996.
- ANJOS, J. A. S. A. DOS. **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- APHA - **American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th ed. Baltimore. 1998.
- ASAVAPISIT, S.; NANTHAMONTRY, W.; POLPRASERT, C. Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes. **Pergamon, Cement and Concrete Research**, v.31 p. 1147-1152, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solos – Ensaio de compactação. NBR 7182**. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo - Análise granulométrica NBR 7181**. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo - Determinação do limite de liquidez. NBR 6459**. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo - Determinação do limite de plasticidade. NBR 7180**. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo - Determinação da massa específica aparente. NBR 6508**. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo-cimento – Moldagem e Cura de Corpos de Prova. NBR 1224**. Rio de Janeiro, 1986.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo-cimento – Ensaios de Compressão Simples de Corpos de Prova Cilíndricos. NBR 12025.** Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo coesivo - Determinação da resistência à compressão não confinada: NBR 12770.** Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostras de Solo – preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. NBR 6457.** Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solos cimento – Ensaio de durabilidade por molhagem e secagem NBR 13554.** Rio de Janeiro, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – classificação NBR 10004.** Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento – Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant. NBR 12006.** Rio de Janeiro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland de alta resistência inicial. EB-2.** Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Guia básico de utilização do cimento portland.** BT – 106, 7ed. São Paulo, 2002.
- AZAMBUJA, E.; CANCELIR, D. B.; NANNI, A. S.; **Contaminação dos solos por LNAPL: Discussão sobre diagnóstico e remediação.** II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul. Rio Grande do Sul – GEOSUL, Porto Alegre, 2000.
- BELLEZA, I.; PASQUALINI, E. Hydraulic performance of soil-cement liners. **GeoEnvironmental 97 Rotterdam: A. A. Balkema.** p.271-276, 1997.
- BMT Cordah Limited. **Use of Oily Drilling Wastes in Civil Engineering Applications.** 2002 Disponível em: <http://www.bmtcordah.com/downloads/Use%20of%20Oily%20Drilling%20Wastes%20in%20Engineering.pdf>. Acesso em 20 abr. 2006.
- BRAGA, F. dos S.; FONSECA, M. H. G. P.; AGOSTINI, R. de M.; SILVA, V. V.; LOPES, V. L. **Encapsulamento: uma alternativa para o tratamento e destinação final de resíduos oleosos – Um enfoque ambiental (estudos preliminares).** Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vitória, 2002.
- BRITO, A. L. F., SOARES, S. R. **Necessidade de normas e critérios para avaliar e dispor resíduos estabilizados por solidificação.** I Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos Industriais, Porto Alegre, 2004.
- BRUCE, D. A.; BRUCE, M. E. C.; DIMILLIO, A. F. Deep mixing method: A global perspective. **Civil Enginnering.** p. 38-41, 1998.

- CABERLON, R. C. **Condutividade hidráulica em solos contaminados encapsulados**. 2004. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- CABERLON, R. C., KNOP, A., HEINECK, K. S., CONSOLI, N. C., Encapsulation of a Soil Contaminated by Hydrocarbons – **Symposium International Sur L’amélioration des Sols en Place International/ Symposium on Ground Improvement**. ASEP-GI. Paris, França, 2004.
- CIOFFI, R.; LAVORGNA, M.; SANTORO, L. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of galvanic sludge. Elsevier, **Jornaul of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B89, p.165-175, 2002.
- CHAN, Y. M.; AGAMUTHU, P.; MAHALINGAM R. Solidification and stabilization of asbestos waste from an automobile brake manufacturing facility using cement. Elsevier, **Jornaul of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B77, p.209-226, 2000.
- COCKE, D. L. The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidificatins/stabilization systems. Elsevier, **Jornaul of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.24, p.231-253, 1990.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. Diário Oficial do Estado de São Paulo. São Paulo, 232 p. 2001.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. São Paulo, 389 p. 1999.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Variáveis de qualidade das águas**. São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>. Acesso em 7 nov. 2006.
- CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (CONSEMA). Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. **Resolução CONSEMA** n 128, 9p. 2006, Porto Alegre.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resoluções CONAMA**, Brasília. 245p. 1984 a 1992.
- CONSOLI, N. C., CARRARO, J. A. H. **Aspects of industrial by products for soil Improvement in: Contaminated ground: Fate of Pollutants and Remediation**. 1 ed. The Netherlands: Thomas Telford, 1997.
- CONSOLI, N. C., CARRARO, J. A. H.; PRIETTO, P. D. M. **Aspectos da utilização de resíduos industriais na estabilização de solos** In: Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica XI COBRAMSEG. Brasília, v.2, p.1101-1108, 1998.
- COSTA, O. P. **Avaliação de expansão, contração e resistência à compressão simples de barreiras selantes produzidas com solo laterítico estabilizado quimicamente**. 2005. 132p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista – UNESP, São Paulo.

- COSTA, P. O. da S. **Avaliação em Laboratório, do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/Ba.** 2002. 171p. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro.
- DALLACORT, R.; JÚNIOR, H. C. L.; WILLRICH, F. L.; BARBOSA, N. P. Resistência à compressão do solo-cimento com substituição parcial do cimento Portland por resíduo cerâmico moído. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.6, n.3, p. 511-518, 2002.
- DELGADO, C. W. C. **Mecanismos de Transporte e Metais Pesados.** Disponível em: <http://www.geoamb.eng.ufba.br>. Acesso em 16 jan. 2006.
- DE LA FUENTE, E. L. Suelo-cimento, usos, propiedades y aplicaciones, **Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto A.C.**, México, p.56, 1995.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Solos, pH do solo. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/FeijaoVarzeaTropical/solos.htm#ph>. Acesso em 02 out. 2006.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Solidification/Stabilization use at superfund sites.** EPA-542. Washington, 2000.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Recommended Water Quality Criteria.** , EPA-822-R-02-047. 36p. 2006.
- DE FARIA É. F. **Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados.** 2004. 130p. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro.
- FERNÁNDEZ, A. C. **Comportamiento ambiental de lodos de fundición estabilizados/solidificados.** 2001. 235p. Tesis (doctorado en ingeniería industrial) Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica - Universidad de Cantabria. Cantabria, Espanha.
- FEUERHSRMEL, M. R. **Comportamento de solos reforçados com fibras de polipropileno.** 2000. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- FREIRE, R. S., PELEGRINI, R. KUBOTA, L. T. DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, 8p. 2000.
- FRTR - Federal Remediation Technologies Roundtable **Solidification/Stabilization: Ex Situ Physical/Chemical Treatment (assuming excavation).** Disponível em: <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-21.html>. Acesso em 18 jan. 2007.
- GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1986.

- HEINECK, K. S. **Estudo do comportamento hidráulico e mecânico de materiais geotécnicos para barreiras horizontais impermeáveis**. 2002. 234p. Tese (Doutorado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- HEINECK, K. S.; NILO C. C.; CABERLON, R. C.; KNOP. A. Encapsulamento de um solo contaminado por óleo diesel. **Revista da Sociedade Portuguesa de Geotecnia**. A ser publicado 2007.
- IBAÑÉZ, R.; ANDRÉS, A.; ORTIZ, I.; IRABIEN, J.A. Experimental study of the waste binder anhydrite in the solidification/stabilization process of heavy metal sludges. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam, v. 57. p. 155-168. 1998.
- IDEACHIP, ALLU group. Catalogo eletrônico. Disponível em: <http://www.allu.net/pt/aplicacoes/estabilizacao.php>. Acesso em 29 abr. 2006.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA (IBGE). **Projeto RADAMBRASIL** (1985).
- JING, C.; MENG, X.; KORFIATIS, G. P. Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B114, p. 101-110, 2004.
- JONES, L.W. Interference mechanisms in waste stabelization/solidification processes. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam, v. 24. p. 83-88. 1990.
- KLICH, I.; BACHELOR, B; WILDING, L.P; DREES, L.R. Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized waste. Pergamon, **Cement and Concrete Research**, v.29 p.1433-1440, 1990.
- KNOP, A. **Encapsulamento de solos contaminados por hidrocarbonetos**. 2003. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous waste management and environmental resources management**. 2nd Edition, 1157p. 2001.
- LAMBE, T. W., WITHMANN, R. V. **Soil Mechanics**, SI version. New York: John Wiley & Sons INC. 553p. 1996.
- LABUNSKA, I.; SANTILLO, D.; JOHNSTON, P.; STRINGER, R.; STEPHENSON, A. Heavy Metals and organic Contaminants in the Vicinity of the Teshima Island illegal Dumpsite, Kagawa Prefecture. **Greenpeace Research Laboratories**, Technical Note, Japan, 2000.
- LABUNSKA, I.; SANTILLO, D.; JOHNSTON, P.; STRINGER, R.; STEPHENSON, A. Poluição por metais e compostos organicos associada à unidade da Bayer em Belford Roxo. **Greenpeace Research Laboratories, Technical Note**. Brasil, 2000.
- LATORRACA, J. V. F., IWAKIRI, S., LELIS R. C. C., Efeito inibidor de cinco espécies florestais sobre a cura do compósito cimento-madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 6, p.75-82, 1999.

- LEMOS, R. G.; **Estudo do comportamento hidráulico, mecânico e químico de barreiras hidráulicas verticais, compostas por solo residual, bentonita e cimento sob ação de substâncias agressivas.** 2006. 282p. Tese (Doutorado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- LOPES, A. S; GUILHERME, L. R. G. **Interpretação de análise do solo: Conceitos e Aplicações.** Boletim técnico n° 2, São Paulo, 1992. Disponível em: http://www.anda.org.br/portug/boletins/Boletim_02.pdf. Acesso em 27 nov. 2006.
- LOVATO, R. S.; **Estudo do comportamento mecânico de um solo laterítico estabilizado com cal aplicado a pavimentação.** 2004. 164 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS. Porto Alegre.
- LIN, X.D.; POON, C.S.; SUN, H.; LO, I.M.C; KIRK, D.W. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. **Journal of Hazardous Materials.** v. A82. p. 215-230. 2001.
- MANGIALARDI, T. Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process. Elsevier, **Jornaul of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B98, p.225-240, 2003.
- MARCON, A. F. **Durabilidade e Módulo de Elasticidade de Misturas Areia – Cal – Cinza Volante.** 1977. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- MAYERS, T.E; EAPPI, M.E. **Laboratory evaluation of stabilization/solidification technology for reducing the mobility of heavy metals in new Bedford harbor superfund site sediments stabilization of hazardous radioactive and mixed wastes.** Second edition. ASTM publication, Philadelphia, 304p. 1992.
- MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. Behavior of metals in soils. EPA/540/S-92/018, USEPA, 24p. 1992.
- MEEGODA, J. N.; EZELDIN, S. A. FANG, H.; INYANG H. I. Waste immobilization technologies. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management.** V. 7, Issue 1, p. 46-58, 2003.
- MITCHELL, J.K. **Fundamentals of Soil Behaviour.** New York, NY. John Wiley and Sons Inc., 2 ed, 1993, 437p.
- MIRANDA NETO, M. I . **Investigação geoambiental em áreas de mangue na Baía de Guanabra contaminada com resíduo industrial.** 2002, 166 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE, Rio de Janeiro.
- MALVIYA R., CHAUDHARY R. Study of the treatment effectiveness of a solidification/stabilization process for waste bearing heavy metals. **Journal of Material Cycles and Waste Management.** v.6, n.2, p.147-152, 2004.
- MONTARDO, J. P. **Comportamento mecânico de compósitos solo-cimento-fibra: Estudo do efeito das propriedades dos materiais constituintes.** 1999. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS. Porto Alegre.

- NANNI, A. S. **Contaminação do meio físico por hidrocarbonetos em metais na área de refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, RS.** 2003. 156p. Dissertação (Mestrado em Geociência) – Programa de Pós-Graduação em Geociência – UFRGS. Porto Alegre.
- NASCENTES, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado.** 2006, 181p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Viçosa.
- NEVILLE, A.M.. **Properties of concrete.** São Paulo: Pini, 1997.
- NOGAMI, J. S. & VILLIBOR, D. F., **Pavimentação de baixo custo com solos lateríticos.** São Paulo, Vilibor, 240p. 1995.
- NUÑEZ, W. P. **Estabilização Físico-química de um solo residual de Arenito Botucatu, visando seu emprego na pavimentação.** 1991. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – CPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- NEDER, L. T. C.; PASSOS, J. A. L. **Encapsulamento: uma técnica moderna de processamento de resíduos sólidos perigosos.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 1999.
- ODLER I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, Chapt 6 Lea's Chemistry of Cement and Concrete, **Fourth Edit. Ed. by Peter C. Hewlett**, Arnold. 1998.
- OKINO, E. Y. A., SOUZA, M. R., SANTANA, M. A. E., SOUZA, M. E., TEIXEIRA, D. E. Chapa aglomerada de cimento-madeira de Hevea Brasiliensis Müll. Arg.; **Sociedade de Investigações Florestais Revista Árvore**, v.28, p. 451-457, Viçosa, 2004.
- OLIVEIRA, D. M., CASTILHOS Jr. MEIOTELLO, E. **Avaliação da solidificação/estabilização de borras oleosas utilizando caulinita e vermiculita como materiais adsorventes.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville, 2003.
- OLIVEIRA, S. H. **Avaliação do Uso de Borra Oleosa Processada em Sistemas de impermeabilização de Aterros.** 2002. 162p. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro.
- OLSEN, H. W. Hydraulic flow through saturated clays. **Clays and clays minerals.** V.9, n.2, p. 131-161, 1962.
- PASSOS, J. A. L. Cetrel encapsula resíduos com argila modificada. **Revista química e derivados.** 2000. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd391/atualidades2.htm>. Acessado dia 28/08/2005. Acesso em 12 jul. 2005.
- PASSOS, J. A. L. & NEDER, L. T. C. Encapsulamento: Uma Técnica Moderna de Processamento de Resíduos Sólidos Perigosos. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES – III-119**, 2001.
- PARK, C. K. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. Pergamon, **Cement and Concrete Research**, v. 30p. 429-435. 2000.

- PICARELLI, S. **Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção**. 2003. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEM/UFRGS. Porto Alegre.
- PIETROBON, C. L DA R.; ANDRADE, C. M. G.; BERGAMASCO, R.; PIETROBON C. E. Modelo simplificado para lixiviação de contaminantes de compostos de lodo-cimento. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 26, no. 2, p. 103-107, 2004.
- PINTO, C. S. **Curso básico de mecânica dos solos**. São Paulo. Oficina de Textos. 247p. 2000.
- PINTO, M. Exclusivo: Destinação correta dos resíduos sólidos urbanos requer inicialmente investimentos da ordem de R\$ 1,3 bilhão. *Ambiente Brasil, Notícias*, 2005. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br/noticias/index.php3?action=ler&id=19786>. Acesso em 12 nov. 2006.
- POLLARD, S. J. T.; MONTGOMERY, D. M.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. Organic compounds in the cement-based stabilization/solidification of hazardous mixed wastes- Mechanistic and process considerations. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.28, p. 313-327, 1991.
- POON, C.S.; CHEN, Z.Q; WAI, O.W.H. The effect of flow-through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam, v. B81. p. 179-192. 2001.
- PORTELLA, K. F.; JOUKOSKI, A.; FRANCK, R.; DERKSEN, R. Reciclagem secundária de rejeitos de porcelanas elétricas em estruturas de concreto: determinação do desempenho sob envelhecimento acelerado. **Revista Cerâmica**. v.52 p.155-167, 2006.
- PRIETTO, P. D. M. **Estudos do comportamento mecânico de um solo artificialmente cimentado**. 1996. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – CPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- PRIM, E. C. C., CHERIAF, M., CASTILHOS JR., A. B., ROCHA, J. C., LUZ, C. A. **Valorização do lodo da indústria têxtil como material de construção civil utilizando a técnica de solidificação/ estabilização com cimento**. XXVI Congresso Interramericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – AIDIS, Lima – Peru, 14 p. 1998.
- RIZZO, R. P.; LOLO, J. A. Capacidade de retenção de barreiras de proteção produzidas com solo arenoso estabilizado quimicamente. **Revista Eng. Sanitária e Ambiental**, v.11, p. 250-259, 2006.
- ROTTA, G. V.; PRIETTO, P. D. M.; CONSOLI, N. C.; GEHLING, W. Y. Y. Influencia do índice de vazios de formação da matriz cimentante no comportamento mecânico de solos cimentados. **Solos e Rochas**, São Paulo, ABMS/ABGE, v.245, n.1, p. 23-41, 2001.
- SANCHEZ, F., GARRABRANTS, A.C., VANDECASTEELE C., MOSZKOWICZ P., KOSSON D.C. Environmental assessment of waste matrices contaminated with arsenic. Elsevier, **Jornaul of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B96, p.229-257, 2003.

- SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural. *Revista cerâmica*, v. 48 p. 115-120, 2002.
- SCHNAID, F.; PRIETTO, P. D. M.; CONSOLI, N. C. Characterization of cement sand in triaxial compression. **Journal of geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, New York, v.127, n.10, p. 857-868, 2001.
- SCHMITT, C. M. **Manual de formatação de textos para apresentação de dissertações de mestrado e teses de doutorado**. Porto Alegre, Abril de 2004.
- SCHWARZ, L. G.; KRIZEK R. J. Hydrocarbon Residuals and Containment in Microfine Cement Grouted Sand. **Journal of Materials in Civil Engineering**. Vol. 18, n. 2, 214-228, 2006.
- SKEMPTON, A. W. The Colloidal Activity of Clays, International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, 3, Proceedings, Zurich, **International Society for Soil Mechanics and Foundation Engineering**, v.1 p.57- 61, 1953.
- SKEMPTON, A. W. The pore pressure coefficients A and B. **Géotechnique**, London, v.4, p. 143-147, 1954.
- STEGEMANN, J.A.; BUENFELD, N.R. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam, v. B90. p. 169-188. 2002.
- SUTHERSAN, SUTHAN. S. **Remediation Engineering: Design Concepts**. CRC Press Inc. Lewis Publishers. 362p. 1997.
- SILVA, A. B. L. **Investigação geoambiental de uma área contaminada por resíduos industriais**. 2005. 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS. Porto Alegre.
- SILVEIRA, B. I.; DANTAS, A. E. M.; BLASQUES, J. E. M.; SANTOS, R.K.P. Effectiveness of cement-based systems for stabilization and solidification of spent pot liner inorganic fraction. Elsevier, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B98, p. 183-190, 2003.
- STEGEMANN, J.A.; P.L. CÔTÉ. A Proposed protocol for evaluation of solid wastes. **The Science of Total Environmental**. v.178, p.103-110, 1996.
- SUASSUNA, J. **O Processo de Salinização das Águas Superficiais e Subterrâneas no Nordeste Brasileiro**. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10590>. Acesso em 15 jan. 2007.
- TEIXEIRA, D. E., ALVES S. M. V., COSTA, A. F. SOUZA, N. G. Características de chapas de cimento-madeira com partículas de seringueira (*Hevea brasiliensis* Müell. Arg.) tratadas com CCA. **Floresta e Ambiente**, v. 8, p.18 - 26, 2001.
- TREZZA, M. A. Influencia del Fillers Calcáreo en la Solidificación/Estabilización de Metales Pesados. **Revista Materia**, V.11, p. 162-173, 2006. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10590>. Acesso em 23 jun. 2006.

- URURAHY A. F. P.; PEREIRA. N. JR.; MARINS. M D. M.; **Desempenho de um biorreator do tipo CSTR no processo de degradação de borra oleosa.** Boletim técnico. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 41 p. 125-132, 1998.
- U.S ARMY CORPS OF ENGINEERS (USACE). **Tractability Studies for Solidification/Stabilization of Contaminated Material.** Technical Letter N° 1110-1-158. Washington, 1995.
- VENDRUSCOLO, M. A. **Estudo do comportamento de materiais compósitos fibrosos para aplicação como reforço de base de fundações superficiais.** 2003. 248p. Tese (Doutorado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- VALLS, S.; VASQUEZ, E. Stabilization and Solidification of sewage sludges with Portland cement. Pergamon, **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1671-1678, 2000.
- VARGAS, A. S.; **Estudo da viabilidade do uso do pó de aciria elétrica a arco na confecção de blocos de concreto para pavimentação.** 2002 .166p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEM/UFRGS. Porto Alegre.
- WILES, C.C. A review of solidification/stabilization technology. **Journal of Hazardous Materials.** Amsterdam, v. 14. p. 5-21. 1987.
- YILMAZ, O; UNLU, K; COKCA, E. Solidification/Stabilization of Hazardous Wastes Containing Metals and Organic Contaminants. **Journal of Materials in Civil Engineering.** Vol. 129, n. 4, p. 366–376, 2006.
- YOKOZEKIA. K; WATANABEA, K.; SAKATAA, N.; OTSUKIB, N. Modeling of leaching from cementitious materials used in underground environment. Elsevier. **Applied Clay Science** v. 26, p. 293– 308, 2004.
- YONG, R. N.; PHADUNGCHWIT, Y. pH Influence on Selectivity and Retention of Heavy Metals in Some Clay soils. **Canadian Geotechnical Journal** v.30, p. 821-833, 1993.
- YOUCAI Z., LIJIE S., GUOJIAN L. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. Elsevier, **Jornaul of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B95, p.47-63, 2002.
- YUKSELEN, A. M.; ALPASLAN, B. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities. Elsevier, **Jornaul of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.B87, p.289-300, 2001.