

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG



Centro de Ciências e Tecnologia - CCT

Unidade Acadêmica de Engenharia Química - UAEQ



**Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos –
LABGER**

Trabalho de conclusão de curso - TCC

Estudo Comparativo da Integridade e pH de Resíduos de Indústria de Caulim e Cinzas Volantes

Aluno: Gabriel Pontes Figueiredo – TCC

**Campina Grande – PB
2021**

Gabriel Pontes Figueiredo

**Estudo Comparativo da Integridade e pH de Resíduos de Indústria de
Caulim e Cinzas Volantes**

Monografia submetida ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Campina Grande – PB

2021

F475e

Figueiredo, Gabriel Pontes.

Estudo comparativo da integridade e pH de resíduos de indústria de caulim e cinzas volantes / Gabriel Pontes Figueiredo. – Campina Grande, 2021.

45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito".

Referências.

1. Gestão Ambiental. 2. Resíduos Sólidos Industrial – Caulim e Cinzas Volantes. 3. Meio Ambiente. 4. Planejamento Experimental.
I. Brito, André Luiz Fiquene de. II. Título.

CDU 502.14:628.4.038(043)

Gabriel Pontes Figueiredo

**Estudo Comparativo da Integridade e pH de Resíduos de Indústria de
Caulim e Cinzas Volantes**

Monografia aprovada em: ____ / ____ / ____.

Banca Examinadora

Professor Dr. André Luiz Fiquene De Brito
(UAEQ/CCT/UFCG) – Orientador

Professora Dra. Shirley Waleska Cavalcante Araújo
(UAEQ/CCT/UFCG) – Examinadora Interna

Professora Dra. Ana Regina Nascimento Campos
(UAEQ/CCT/UFCG) – Examinadora Interna

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Pedro Jorge Aguiar Figueiredo e Jaqueline Maria Pontes Figueiredo. Sem seu apoio, compreensão, amor e carinho, certamente não chegaria até aqui.

Aos irmãos Leonardo e Pedro Jorge Filho, por todo o incentivo, lições de vida e apoio nesta caminhada.

À minha companheira, Laíssa Vasconcelos, pelo amor, amizade, apoio e incentivo. Sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis.

A todos os amigos e colegas que a UFCG me presenteou, em especial os irmãos Josué Henrique, Welisson Nathan e Igor Lins, que foram essenciais nesta reta final. Sem vocês, essa jornada seria praticamente impossível.

Ao professor André Fiquene, por toda orientação, conhecimento, confiança e amizade ao longo do curso.

Ao PET, por contribuir em minha formação e pelas pessoas incríveis que conheci lá.

A todos os professores da UAEQ por contribuírem com seu conhecimento e com minha formação acadêmica.

E, por fim, aos irmãos que a música me trouxe, Cláudio e André, pelos anos de amizade e por todos os bons momentos que dividimos.

A primeira regra é manter o espírito tranquilo. A segunda é enfrentar as coisas de frente e tomá-las pelo que realmente são.

Marco Aurélio

RESUMO

A geração de RSI ainda é um problema para questões ambientais nos dias de hoje. Praticamente toda indústria produz altas quantidade de resíduos e, caso não sejam tratados devidamente, estes podem ocasionar sérios danos à natureza, bem como à saúde das pessoas. Diante desta realidade, o presente trabalho teve por objetivos realizar o tratamento de resíduos sólidos de caulim e cinzas volantes, determinar o pH e sólidos totais dos elementos tratados. A metodologia foi desenvolvida com auxílio da realização de planejamento experimental, do tipo fatorial com adição de 4 pontos centrais. Os fatores adotados foram percentual de RSL (10 e 30%) e tempo de cura (7 e 28 dias). Avaliou-se o material E/S, através de ensaios de resistência à compressão, pH e sólidos totais. E, por fim, foi realizado o tratamento dos dados, e obtenção do modelo dos ensaios significativos. Como resultado desse estudo, observou – se que todos os tratamentos foram aprovados nos ensaios de integridade/durabilidade. Os modelos obtidos foram significativos apenas para a resistência à compressão. Os melhores resultados foram obtidos com os experimentos que utilizaram mais tempo de cura e menores porcentagens de RSI. O experimento com 30% de resíduo sólido industrial e 7 dias de cura apresentou resistência à compressão 5,2 MPa, apresentando o melhor resultado. O pH das amostras apresentou características alcalinas, devido à natureza química e alcalina do cimento. Este trabalho permite afirmar que é possível tratar o RSI através do processo de estabilização por solidificação e que a propositura de limites de avaliação ambiental contribui para assegurar uma adequada disposição de resíduo e uso adequado do produto final.

Palavras-chave: Resíduo Sólido Industrial, Meio Ambiente, Planejamento Experimental, Cimento

ABSTRACT

The generation of industrial solid waste is still a problem for environmental issues today. Virtually every industry produces high amounts of waste and, if not treated properly, these can cause serious damage to nature, as well as people's health. In view of this reality, the present work aims to carry out the treatment of solid kaolin residues and fly ash, to determine the pH and total solids of the treated elements. The methodology was developed by carrying out the experimental planning, of the factorial type with the addition of 4 central points. The factors adopted were percentages of industrial solid waste (RSI) which was a mixture of kaolin and fly ash (10 and 30%) and curing time (7 and 28 days). Then, the cement matrices were made. Then, the I / O material was evaluated through tests of resistance to compression, pH and total dissolved solids. And finally, statistical analysis of the data and obtaining the model was performed. As a result of this study, it was observed that all treatments passed the integrity tests. The models obtained were significant only for compressive strength. The best results were obtained with experiments that used more healing time and lower percentages of RSI. The experiment with 30% industrial solid waste and 7 days of curing showed resistance to compression 5.2 MPa, presenting the best result. The pH of the samples showed alkaline characteristics, due to the chemical and alkaline nature of the cement used in the sample preparations. This work allows us to affirm that it is possible to treat the RSI through the process of stabilization by solidification and that the proposition of environmental assessment limits contributes to ensure an adequate waste disposal and adequate use of the final product.

Keyword: Industrial Solid Waste, Environment, Experimental Planning, Cement

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - E/S de metais pesados: hidratação do cimento	25
Figura 2 - Materiais e corpos de prova confeccionados para pesquisa	28
Figura 3 - Dinamômetro para ensaio de resistência à compressão	29
Figura 4 - pHmetro para ensaio de pH	29
Figura 5 - Amostras utilizadas para análise de pH	30
Figura 6 - Amostras para análise de sólidos totais	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis dos fatores do processo de estabilização por solidificação	26
Tabela 2 - Matriz de planejamento fatorial com adição de três pontos centrais	27
Tabela 3 - ANOVA.....	31
Tabela 4 - Resultados obtidos do ensaio de resistência à compressão	33
Tabela 5 - Critérios de integridade e durabilidade e seus limites máximos permitidos .	34
Tabela 6 - ANOVA para os ensaios de Resistência à Compressão.....	35
Tabela 7 - Resultados obtidos do ensaio de pH.....	36
Tabela 8 - ANOVA para os ensaios de pH.....	37
Tabela 9 - Resultados obtidos do ensaio de sólidos totais dissolvidos.....	38
Tabela 10 - ANOVA para os ensaios de sólidos totais dissolvidos.....	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1. OBJETIVOS	15
1.1. Objetivo Geral	15
1.2. Objetivos Específicos	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1. CAULIM	16
2.2. CINZAS VOLANTES	19
2.3. ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO	21
3. METODOLOGIA	26
3.1. Planejamento experimental	26
3.2. Confeção dos corpos de prova	27
3.3. Avaliação dos CPs	28
3.3.1. Resistência à Compressão (RC)	29
3.3.2. pH	29
3.3.3. Umidade e Sólidos Totais	30
3.4. Análise estatística	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1. Resistência à compressão	33
4.2. pH	36
4.3. Sólidos totais dissolvidos	37
5. CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

Como consequência natural do aumento das atividades industriais, as técnicas de estabilização por solidificação (E/S) vêm sendo estudadas e pesquisadas ao longo dos últimos anos como alternativa para o tratamento de resíduos sólidos industriais (RSI). Isso porque a E/S tem como objetivo a imobilização de diversos tipos de contaminantes, evitando que estes sejam despejados de forma inadequada, aumentando a possibilidade de causar diversos danos ambientais.

No Brasil, devido à crescente demanda industrial, a geração de resíduos também segue aumentando. Neste sentido, este trabalho visa analisar o comportamento dos RSI, quando submetidos à E/S, gerados a partir do uso do Caulim como matéria prima — utilizado, majoritariamente, em indústrias de produção de papel, bem como resíduos sólidos industriais provenientes da queima do carvão em atividades industriais, conhecidos como cinzas volantes.

O caulim é um material argiloso que é constituído, em sua maior parte, de caulinita, onde geralmente é formada através do intemperismo e através da alteração hidrotérmica fracamente ácida a baixas temperaturas (50-150°C). Normalmente, as rochas de caulim possuem um aspecto macio e argiloso. Quanto maior a qualidade do caulim, mais próximo da coloração branca ele é. O caulim comercial, por exemplo, contém valores de 10 a 60% de caulinita. Entretanto, é comum encontrar outros materiais presentes na rocha, como quartz e feldspato de potássio; algumas vezes muscovita e sericite, ou biotite e turmalina (POHL, 2011).

Cinzas volantes são subprodutos de combustão constituindo por volta de 60-88% do resíduo total da combustão de usinas de carvão. Globalmente, a produção anual é estimada entre 0,75-1 bilhões de toneladas (YAO et al, 2015).

É esperado que esta quantidade cresça nos próximos anos como demanda por “energia barata” (cheappower) nos países em desenvolvimento. Apesar de uma porção de cinzas volantes serem usadas como enchimentos na fabricação de tijolos e construção de estradas ou barragens, uma quantidade significativa ainda é depositada em aterros ou *ashpounds* com sérias consequências ambientais (ZHANG, KANG, YIN, 2015; PRASAD, MONDAL, 2009).

As ameaças ambientais devido a deposição de cinzas volantes surgem devido ao arraste de partículas no ar e pela lixiviação de componentes tóxicos nos solos e “corpos d’água” (waterbodies) (AHMARUZZAMAN, 2010)

Estabilização por solidificação é um método comum que auxilia a gestão ambiental de forma segura em terrenos possivelmente contaminados. De maneira geral, o cimento solidifica os contaminantes, evitando que estes se movam, protegendo populações e o meio ambiente. Por exemplo, através da lixiviação de poluentes provocada pelas chuvas. Desenvolvida na década de 1950, a tecnologia é amplamente usada hoje para tratar resíduos industriais perigosos (RSI) e materiais contaminados em locais potencialmente contaminados. Além disso, a E/S fornece um meio economicamente viável de tratar locais contaminados, reduzindo assim a necessidade de aterros sanitários (CONNER, 1990).

Segundo Brito (2007), E/S tem como principal função a redução da mobilidade dos contaminantes por duas rotas: restringir fisicamente os contaminantes por meio de uma matriz sólida e reduzir a solubilidade dos contaminantes por meio de interações químicas. Este processo é uma tecnologia relativamente econômica e prática para o tratamento de solos potencialmente contaminados. O cimento Portland comum é um agente amplamente utilizado para E/S, devido ao seu baixo custo, aplicabilidade e facilidade de manuseio (XU et al., 2015; BENASSI et al., 2016; WANG et al., 2018).

Desta forma, esta pesquisa teve como justificativa agregar para a amplificação do conhecimento acerca de E/S quando aplicada ao resíduos sólidos industriais de caulim e cinzas volantes, contribuindo para formas alternativas de tratamento e gestão ambiental de resíduos sólidos industriais. Assim, o presente trabalho de conclusão de curso teve o objetivo de realizar um estudo comparativo entre a integridade e o pH de resíduos de indústria de caulim e cinzas volantes

1. OBJETIVOS

1.1.Objetivo Geral

- Realizar um estudo comparativo entre a integridade e o pH de resíduos de indústria de caulim e cinzas volantes.

1.2.Objetivos Específicos

- Determinar a resistência à compressão de resíduos de indústria de caulim e cinzas volantes;
- Determinar o pH de resíduos de indústria de caulim e cinzas volantes;
- Avaliar os sólidos totais dissolvidos em amostras de materiais estabilizados por solidificação;
- Fazer a correlação entre a resistência à compressão e o pH dos resíduos de caulim e cinzas volantes.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1.CAULIM

A rocha argilosa conhecida como “caulim” tem origem em uma palavra chinesa *kau-ling*, que se refere ao local de escavação e coleta deste minério para a produção manufaturada de porcelana. Com o passar do tempo, o caulim assumiu diversas outras utilidades e aplicações industriais de forma que seu uso para a fabricação de porcelana é a de menor relevância (POHL, 2011).

As argilas são materiais definidos como sendo naturais, terrosos, de granulometria fina e que, ao entrarem em contato com água, adquirem caráter plástico. Materiais argilosos são partículas do solo que, em geral, possuem diâmetro em torno de 2 μm . Desses, um grupo de minerais recebe o nome de argilominerais (BERGAYA et al., 2006).

Os argilominerais podem ser classificados como silicatos hidratados. Sua estrutura é em camadas, podendo conter cátions de Al, Fe, Mg e K. Esse material é utilizado para designar os filossilicatos que, por sua vez, são hidrofílicos, conferindo a propriedade plástica das argilas (SOUZA, 1992).

As argilas podem ser agrupadas em dois tipos: primárias e secundárias. As primárias são aquelas formadas no mesmo local da rocha mãe, sendo pouco atacada por agentes atmosféricos. Já as argilas secundárias possuem características mais plásticas, partículas mais finas e coloração mais escura, devido a impurezas presentes nelas quando misturadas com materiais orgânicos e outros minerais (ARANEDA; VASCONSELOS, 2015).

O caulim é um material argiloso que é constituído, em sua maior parte, de caulinita, onde geralmente é formada através do intemperismo e através da alteração hidrotérmica fracamente ácida a baixas temperaturas (50-150°C). Normalmente, as rochas de caulim possuem um aspecto macio e argiloso. Quanto maior a qualidade do caulim, mais próximo da coloração branca ele é. O caulim comercial, por exemplo, contém valores de 10 a 60% de caulinita. Entretanto, é comum encontrar

outros materiais presentes na rocha, como quartz e feldspato de potássio; algumas vezes muscovita e sericite, ou biotite e turmalina (POHL, 2011).

A formação da caulinita está relacionada às alterações dos silicatos de alumínio, principalmente o feldspato. Sua ocorrência se dá em depósitos primários e secundários (FARIA, 2019).

No Brasil, há disposição de caulim em quase todo o território nacional. Normalmente, depósitos primários. Mas, é comum encontrar em grandes reservas de maior extração, como ao longo do rio Jari no estado do Amapá e do rio Capim, no Pará. Inclusive, estes rios podem ser comparados aos depósitos sedimentares da Geórgia (CRISCUOLO, 2008).

Segundo os estudos de Luz (2008) e Silva (2001), o caulim é uma substância formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, que são classificados como um argilomineral, sendo representado principalmente pela caulinita e haloisita, substância abundante na natureza.

Luz (2008) ainda define melhor aspectos químicos do aluminossilicato hidratado. Constituído principalmente de caulinita, sua composição é expressa por $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$. A caulinita, classificada como um filossilicato, possui composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54 % de SiO_2 e 13,96 % de H_2O . Também possuem outros elementos em menor quantidade como ferro, manganês, magnésio, potássio e sódio.

Pohl (2011) enfatiza algumas propriedades úteis do caulim:

Propriedades úteis do caulim incluem ser um material quimicamente inerte, possuir coloração branca, opacidade, maciez, tamanho pequeno de grãos (0,5 – 50 μm na natureza), plasticidade, alto ponto de fusão (1850 °C), cor branca após a queima, baixa condutividade térmica e elétrica, baixa capacidade de absorção e troca de cátions e boa dispersividade (POHL, 2011)

Conforme Hinckley (1962), a caulinita presente no caulim pode ser classificada de duas formas: ordenada (cristalizada) ou desordenada. Através da difração de raio X, pode-se medir o grau desta desordem numa escala conhecida como índice de cristalinidade.

Como o caulim é um mineral argiloso. Sua principal aplicação está na indústria de papel e celulose. Como afirmado por Lyons e Murray (1955): “Várias características das argilas os tornam uma excelente matéria-prima no campo da fabricação de papel.”. O uso do caulim também garante brilho em alguns tipos de papel revestido (MURRAY; LYONS, 1955)

Inclusive, mais de 60% de todo a caulim que é comercializado é utilizado como carga na polpa para produção de papel e no revestimento de superfícies de papel, onde o último, é o mais valioso produto da caulinita. Ainda assim, o caulim compete com outras cargas brancas, tais como barita, calcita, gesso e talco. No entanto, várias propriedades destes substitutos não são idênticas às do caulim (POHL, 2011).

As características morfológicas do caulim têm uma importância singular na utilização de cargas e cobertura de papel. Seu tamanho, distribuição, estrutura e seu formato têm influência direta em propriedades reológicas, opacidade, printabilidade e alvura (HURST; PICKERING, 1997).

Além de sua principal aplicação dentro da indústria de papel e celulose, o caulim pode ser utilizado também como uma alternativa mais econômica para o tratamento de água e efluentes conforme o estudo de Leiviskä et al. (2011) e de Gupta e Bhattacharyya (2007), onde este último encontra bons resultados para o uso de caulinita para remoção de Pb(II), Cd(II) e Ni(II) em meios aquosos.

Uma outra aplicação importante do caulim está na confecção de cimentos e concretos. Uma vez que há duas principais problemáticas relacionadas aos danos ambientais causados pela manufatura do cimento: a primeira, relacionada à emissão de CO₂ e a segunda referente à extração da matéria prima. Com isso, os subprodutos gerados de outras atividades industriais passam a se tornar uma alternativa para esta aplicação (SABIR; WILD; BAI, 2001).

Conforme a revisão de Sabir, Wild e Bai (2001), o metacaulim, proveniente da calcinação do caulim argiloso de alta pureza à temperaturas moderadas (650 – 800 °C), é utilizado como material pozolânico para argamassa e concreto e há fortes evidências de que seu uso provoca fortes modificações na estrutura de poros da argamassa pasta produzindo o refinamento dos poros, levando a uma significativa influência no modo como a água se transporta e na difusão de íons.

Como evidenciado pelo ECC internationalproductdocument (1996), há uma redução nos tamanhos dos poros, normalmente associados ao aumento da permeabilidade. Além disso, Coleman e Page (1997) mostraram que as pastas de cimento constituídas de 10 a 20% de metacaulim possuíam mais capacidade de reter ions Cl⁻ de meios aquosos, que as pastas convencionais de cimento Portland.

2.2.CINZAS VOLANTES

Cinzas volantes são subprodutos de combustão constituindo por volta de 60-88% do resíduo total da combustão de usinas de carvão. Globalmente, a produção anual é estimada entre 0,75-1 bilhões de toneladas (YAO *et al*, 2015).

É esperado que esta quantidade cresça nos próximos anos como demanda por “energia barata” (cheappower) nos países em desenvolvimento. Apesar de uma porção de cinzas volantes serem usadas como enchimentos na fabricação de tijolos e construção de estradas ou barragens, uma quantidade significativa ainda é depositada em aterros ou *ashpounds* com sérias consequências ambientais (ZHANG, KANG, YIN, 2015; PRASAD, MONDAL, 2009).

As ameaças ambientais devido a deposição de cinzas volantes surgem devido ao arraste de partículas no ar e pela lixiviação de componentes tóxicos no solos e “corpos d’água” (waterbodies) (AHMARUZZAMAN, 2010).

Enquanto sua utilização cresce de forma consistente durante os anos, a média global de utilização permanece menor que 30% (BLISSETT, ROWSON, 2012).

Este cenário apresenta oportunidades para a utilização de cinzas volantes como um assistente econômico e como benefícios ao meio ambiente. Por exemplo, usinas que produzem muitas cinzas volantes podem acumular receita as vendendo para compradores que utilizam cinza volante como matéria prima para diferentes produtos e, ao mesmo tempo, eliminar custos de descarte (HUI, CHAO, 2006).

A utilização das cinzas volantes também irá reduzir a necessidade de utilização de aterros sanitários e conservar recursos naturais. Para cada tonelada de

cinza volante de carvão utilizada, 1 tonelada de recursos virgens são salvos (e.g., calcário, gesso, areia e terra) (US EPA, 2005).

Apesar de cinzas volantes terem aplicação em inúmeras indústrias, a mais promissora é no mercado de construção onde ela é utilizada como material cimentício suplementar (RAVINA, MEHTA, 1986; GIACCIO, MALHOTRA, 1988).

Outras aplicações são em áreas de “alteração de solo” (soilamendment) (MITTRA *et al*, 2005; KIKUCHI, 1999), remediação ambiental como absorventes para gases e tratamento de águas residuais (QUEROL *et al*, 2002; APIRATIKUL, PAVASANT, 2008; HUI, CHAO, 2005), benefícios para o consumidor com a fabricação de detergentes (HUI, CHAO, 2006), e processos industriais catalíticos (WANG, 2008). No entanto, à medida que a demanda de energias baratas aumenta, especialmente em países com grandes reservas de carvão e requisitos de desenvolvimento como China e Índia, mais cinzas volantes serão produzidas que, se não for gerida apropriadamente, pode haver sérios impactos ambientais e consequências na saúde pública (LIOR, 2009-2010). Portanto, existe uma necessidade para pesquisa e desenvolvimento para expandir as opções de utilização das cinzas volantes.

Cinzas volantes consistem de uma mistura complexa de constituintes orgânicos (1-9%) e inorgânicos (90-99%), onde 30-84% são amorfos e 17-63% são cristalinos (VASSILEV, VASSILEVA, 2005). São produzidas como partículas finas num intervalo entre $<1 - 500 \mu\text{m}$ no tamanho havendo uma distribuição trimodal da distribuição do tamanho da partícula. A cinza grossa é menor que $75 \mu\text{m}$ (LINAK *et al*, 2002)

Diferentes componentes de cinzas volantes possuem formatos diferentes com a fase vítrea do alumino-silicato sendo rodeada por cenosferas, enquanto quartzo cristalino e o carbono não queimado são partículas de formato irregular.

Sua densidade está entre $0,54 \text{ g/cm}^3$ e $0,86 \text{ g/cm}^3$ (YAO *et al*, 2015) e sua área superficial normalmente está entre $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (BERRY, 1976). No entanto, nas cinzas volante com muito carvão não queimado, a área superficial pode ser ainda maior como $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (MAROTO-VALER *et al*, 2008) devido a porosidade intrínseca do carbono. Quimicamente, os componentes predominantes da

cinza volante são SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , e CaO juntamente com os de menor quantidade que são: MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , MnO , TiO_2 , e C . Todos existindo em variedades de composições diferentes a depender do tipo de carvão utilizado. Apesar do pH estar entre 1 a 12, a maioria das cinzas volantes são alcalinas, com a alcalinidade aumentando na medida que a quantidade de cal livre presente na matriz das cinzas aumenta

Baseado na presença de Ca , Si , Al , e Fe , a American Society of Testing and Materials (ASTM) classifica as cinzas como classe C ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) ou classe F ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) (ASTM, 2005). A classe C é caracterizada pelo alto teor de cálcio ou cal (ASTM, 2005). Estudos mineralógicos de cinzas volantes revelam fases de quartzo, mulita, hermatita, magnetita, e calcita com quartzo e mulita sendo as fases dominantes (WANG, ZHU, 2008). Cinzas volantes também contém metais pesados como Cr , Pb , Ni , Ba , Sr , V e Zn que formam sua base tóxica, pois sua mobilidade e possibilidade de lixiviação em aterros quando as cinzas volantes são descartadas (FRANUS, WIATROS-MOTYKA, WDOWIN, 2015).

2.3. ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO

Estabilização por solidificação é um método comum que auxilia a gestão ambiental de forma segura em terrenos possivelmente contaminados. De maneira geral, o cimento solidifica os contaminantes, evitando que estes se movam, protegendo populações e o meio ambiente. Por exemplo, através da lixiviação de poluentes provocada pelas chuvas. Desenvolvida na década de 1950, a tecnologia é amplamente usada hoje para tratar resíduos industriais perigosos (RSI) e materiais contaminados. Além disso, diversos estudos mostram que a E/S fornece um meio economicamente viável de tratar locais contaminados, reduzindo assim a necessidade de aterros sanitários (CONNER, 1990).

Na década de 1970, a técnica de estabilização por solidificação com a utilização de cal e cinzas volantes era implementada para tratar resíduos provenientes da indústria do aço. Nesse caso, a cal neutralizava componentes ácidos e a cinza volante - ou cimento Portland - tinha como função formar um aglomerante

sólido que pudesse ser descartado em aterros sanitários. Posteriormente, operadores perceberam ser possível incorporar outros resíduos, como o lodo proveniente da refinaria do petróleo, em sistemas de cal/cinza volante e produzir um sólido com propriedades físicas razoáveis (BRINK, 1972).

A técnica de estabilização por solidificação se mostra como uma opção relevante de tratamento, ao passo que outros tratamentos possuem diversas limitações técnicas e econômicas.

Aliás, a E/S também pode tratar frações resultantes dos outros processos, por exemplo, lodos provenientes de estações de tratamentos ou de lagoas de sedimentação, até mesmo cinzas tóxicas resultantes da incineração. Ao longo dos anos, a E/S se mostra como uma importante área das tecnologias ambientais, sendo considerada, em muitos relatórios governamentais e publicações científicas, como a “melhor tecnologia disponível comprovada” (SHI e SPENCE, 2004).

O processo de aprisionamento e estabilização através da E/S limita-se por duas condições. Primeiramente pela redução da área superficial do contaminante exposta ao meio ambiente. Segundo pelo isolamento dos contaminantes impedindo a interação com o meio externo (MALONE et al.1980).

Além do mais, a E/S pode ser entendida como duas etapas que acontecem quando os agentes aglomerantes entram em contato com os resíduos: a solidificação e estabilização. A primeira, visa encapsular o resíduo, formando um material sólido, não havendo, necessariamente, a interação química entre resíduo e aglomerantes; a segunda, por sua vez, promove a alteração das características perigosas, imobilizando-os na matriz e reduzindo sua migração para o meio externo (BRITO, 2007).

Segundo Brito (2007), E/S tem como principal função a redução da mobilidade dos contaminantes por duas rotas: restringir fisicamente os contaminantes por meio de uma matriz sólida e reduzir a solubilidade dos contaminantes por meio de interações químicas. O processo de estabilização por solidificação (E/S) é uma tecnologia relativamente econômica e prática para o tratamento de solos potencialmente contaminados.

O cimento Portland comum é um agente amplamente utilizado para E/S, devido ao seu baixo custo, aplicabilidade e facilidade de manuseio (XU et al., 2015; BENASSI et al., 2016; WANG et al., 2018).

Inclusive, Catalan (2002) afirma que a técnica de estabilização por solidificação também pode aumentar a integridade estrutural do material tratado. Ou seja, do ponto de vista técnico e econômico, a E/S possui uma grande vantagem em relação a outras técnicas (BRITO, 2007).

Stegemann e Buenfeld (2003) atestam que a técnica de estabilização por solidificação é utilizada como tratamento prévio aplicado aos resíduos perigosos - provenientes, ou não, de indústrias - que, portanto, não podem ser descartados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente de origem.

Elementos nocivos e tóxicos podem ser imobilizados e estabilizados na matriz cimento Portland através da encapsulação física e fixação química (LIU et al., 2018; SHAO et al., 2018). Além disso, outros materiais suplementares são utilizados para auxiliar a incorporação e imobilização de alguns contaminantes, como cinza volante, sílica ativa e escória de alto forno granulada. Estes, são amplamente usados para substituir parcialmente o cimento, reduzindo o custo e consumo de energia (GU et al., 2018; KE et al., 2018 ; KUMAR et al., 2018)

Neste caso, o cimento Portland, tem como objetivo fornecer uma matriz sólida que garanta o isolamento do resíduo, bem como fazer com que haja ligações químicas com a água reduzindo sua solubilidade. Assim, o cimento Portland é o material mais eficaz para o tratamento de resíduos perigosos que contenham íons metálicos (MANAHAN, 2013).

Os processos baseados em cimento Portland fornecem esta característica sólida ao aglomerante devido a reações de hidratação dos silicatos no cimento, formando um sólido granular, ou monolítico, que incorpora o material residual e imobiliza os contaminantes.

O cimento Portland certamente é o aglomerante inorgânico de maior aplicação a diversos resíduos perigosos, principalmente quando combinado com cinzas volantes. Por ser um material de construção, o cimento Portland geralmente é produzido em larga escala proporcionando um custo reduzido quando comparado a processos que demandam muita energia como a vitrificação e a incineração. Dentre os diversos tipos de cimentos, somente os classificados como Portland têm demonstrado relevância para a técnica de estabilização por solidificação (CONNER, 1990).

A utilização do cimento Portland comum para aplicação da estabilização por solidificação para resíduos sólidos industriais perigosos, provoca alterações no pH da matriz favorecendo a conversão de cátions em hidróxidos, óxido e carbonatos insolúveis. Tais alterações facilitam a incorporação de íons metálicos à estrutura cristalina da matriz de cimento. A elevação do pH, faz com que os cátions de bário e mercúrio sejam convertidos para a forma de óxido e carbonatos insolúveis (CONNER, 1990).

Vale ressaltar que, o processo de estabilização por solidificação necessita de um conhecimento prévio acerca dos contaminantes presentes que, nesse caso, serão tratados. Tais respostas são obtidas pelo estudo das propriedades químicas e físicas dos resíduos (BRITO; SOARES, 2009).

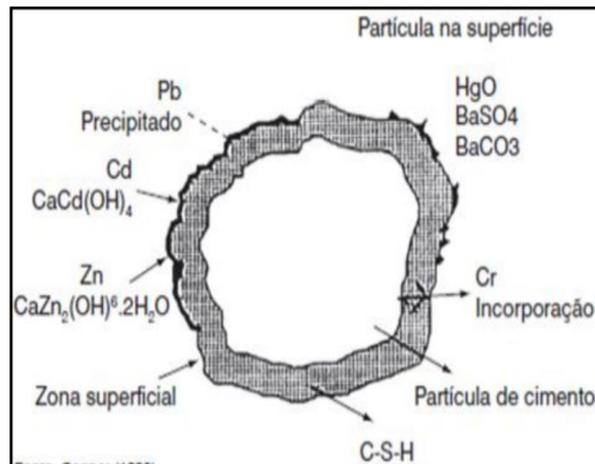
A técnica de estabilização por solidificação pode ser entendida através de processos inorgânicos e orgânicos. Caso os contaminantes sejam de natureza inorgânica, o agente ligante empregado é o cimento Portland e material pozolânico. Já se os contaminantes forem orgânicos, os agentes ligantes - normalmente empregados - são os polímeros naturais (como uréia e epóxido) e artificiais (como os polímeros termorrígidos e termoplásticos) (BRITO; SOARES, 2009).

Ademais, os mecanismos pelos quais o contaminante é imobilizado, podem ser de natureza química, ou física. No caso da imobilização física, o contaminante sofre um processo de encapsulamento, onde há uma mudança de sua forma física sem necessariamente haver ligações químicas. Já em uma imobilização química, há uma redução na solubilidade dos constituintes (BRITO; SOARES, 2009).

A Figura 1, representa um contaminante encapsulado e imobilizado dentro de uma matriz sólida, bem como submetido à reação química com intuito de imobilização

do constituinte. Os metais pesados como cádmio, zinco e chumbo são precipitados na superfície após a reação de hidratação do cimento, já o cromo é incorporado no interior do composto (BRITO; SOARES, 2009; CONNER, 1990).

Figura 1 - E/S de metais pesados: hidratação do cimento



FONTE: CONNER, 1990

Além do mais, Brito (2007) assegura que as principais reações químicas que garantem a resistência da matriz, são as de hidratação. Nesse caso, o processo de estabilização por solidificação começa quando a água é adicionada, hidratando o alumínio tricálcico (C3A), endurecendo a mistura.

3. METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) situada no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) na cidade de Campina Grande, Paraíba, Brasil.

3.1. Planejamento experimental

Inicialmente, foi adotado o planejamento fatorial b^k com adição de quatro repetições no ponto central (PtCt), onde o ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores, k representa o número de fatores e b representa o número de níveis.

O planejamento fatorial com adição de PtCt foi usado para testar a linearidade do modelo. A adição do ponto central (PtCt) permitirá avaliar a variância do erro experimental quando experimentos não replicados nos pontos fatoriais forem realizados.

Os fatores adotados foram: Percentagem mássica em matriz cimentícia dos corpos de prova e o tempo de cura. Para o fator de porcentagem da massa do resíduo sólido (Caulim e cinzas volantes) em relação à massa do cimento, foram usados os níveis 10 e 30% de resíduo sólido (Caulim e cinzas volantes) em matriz cimentícia, codificados com (-1) e (+1), para níveis baixos e altos, respectivamente. Para o fator tempo de cura, foram usados os níveis 7 e 28 dias, codificados nos níveis baixo (-1) e alto (+1), respectivamente.

Na Tabela 1 é apresentado os níveis dos fatores, os pontos centrais têm códigos: (0).

TABELA1 - Níveis dos fatores do processo de estabilização por solidificação

Fatores	Nível baixo (-)	Ponto Central (0)	Nível Alto (+)
Percentagem (%)	10	20	30
Tempo de Cura (dias)	7	17,5	28

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

O número total de ensaios com o planejamento fatorial b^k , com adição de 4 repetições no ponto central (PtCt) foi dado pela Equação 1:

$$n = 2^k + m \quad (1)$$

Em que:

- 2^k : número de pontos fatoriais

- m: número de replicações do ponto central

Como o planejamento foi composto por 2 fatores (porcentagem e tempo de cura) e 4 pontos centrais, foram realizados 8 experimentos sem repetições, exceto no PtCt.

Para que fosse possível a realização de todas as análises que verificassem a estabilização por solidificação e a integridade dos materiais, foi necessário confeccionar 1 corpo de prova para cada experimento. Logo, foram confeccionados 8 corpos de provas.

Na Tabela 2 é apresentada a matriz de planejamento:

TABELA2 - Matriz de planejamento fatorial com adição de três pontos centrais

Experimento	Nível do Fator 1 (Porcentagem)	Nível do Fator 2 (Tempo de Cura)	Fator 1 - Real (Porcentagem)	Fator 2 – Real (Tempo de Cura)	Variável Resposta (VR)
Exp ₁	-1	-1	10%	7 dias	Y ₁
Exp ₂	+1	-1	30%	7 dias	Y ₂
Exp ₃	-1	+1	10%	28 dias	Y ₃
Exp ₄	+1	+1	30%	28 dias	Y ₄
Exp ₅	0	0	20%	17,5 dias	Y ₅
Exp ₆	0	0	20%	17,5 dias	Y ₆
Exp ₇	0	0	20%	17,5 dias	Y ₇
Exp ₈	0	0	20%	17,5 dias	Y ₈

LEGENDA - VR: Variável resposta; y:Resposta do experimento.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

3.2.Confecção dos corpos de prova

Para avaliação da técnica de estabilização por solidificação foram confeccionados corpos de prova (CPs) seguindo as etapas apresentadas abaixo:

(i) Inicialmente definiu-se o traço de 1:5 (quantidade de cada componente que obedece a uma determinada proporção, variando de acordo com a finalidade do uso e com as condições de aplicação) para corpos de provas com 450 g e pesaram-se os

aglomerantes (Cimento Portland e areia) separadamente em uma balança analítica com precisão de 0,01 g;

(ii) Pesou-se o resíduo sólido (Caulim e cinzas volantes) de acordo com as percentagens pré-determinadas em relação à massa do cimento em uma balança analítica com precisão de 0,01 g;

(iii) Foram adicionados os aglomerantes e o resíduo (Caulim e cinzas volantes) em uma cuba metálica e misturou-se manualmente, de forma a obter uma massa homogênea;

(iv) Registrou-se a hora em que os aglomerantes foram postos em contato com a água de mistura, iniciando-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de prova, em média, 24 horas;

(v) Foram adicionadas na parte superior do molde placas de vidro retangulares medindo: 70 mm x 100 mm visando homogeneizar os corpos de prova;

(vi) Deixou-se em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta;

A Figura 3 mostra os materiais usados, a moldagem do corpo de prova e os corpos de prova após 24h da moldagem.

Figura 2 - Materiais e corpos de prova confeccionados para pesquisa



FONTE: IMAGEM CONSTRUÍDA PELO AUTOR, 2021

3.3. Avaliação dos Corpos de Prova

Foram realizados os ensaios de resistência à compressão (ABNT NBR 7215, 1997), Umidade e Sólidos Totais (Standard Methods, 1998) e pH.

3.3.1. Resistência à Compressão (RC)

No ensaio de resistência à compressão, utiliza-se os corpos-de-prova cilíndricos com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, em que foram postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa de maneira que ficou rigorosamente centrado em relação ao eixo de carregamento. A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo-de-prova é equivalente a $0,25 \pm 0,05$ MPa/s.

A Figura 4 mostra o dinamômetro usado para realizar a análise de RC.

Figura 3 - Dinamômetro para ensaio de resistência à compressão



FONTE: IMAGEM CONSTRUÍDA PELO AUTOR, 2021

3.3.2. pH

Foi usado para expressar o grau de acidez ou basicidade da amostra. A determinação do pH (potencial hidrogeniônico) da amostra se faz, preferivelmente, a partir de material recentemente colhido e com sua umidade natural. Para determinação deste parâmetro, utilizou-se o método eletrométrico (APHA, 2002).

Figura 4 - pHmetro para ensaio de pH



Fonte: Imagem construída pelo autor, 2021

Procedimentos Analíticos

- Ferveu-se 150 mL de água destilada e deixou-se esfriar até temperatura ambiente (isenta de CO₂);
- Pesou-se 5 g da amostra para cada becker de 100 ml;
- Colocou-se 50 mL de água fervida em cada becker;
- Aguardou-se entre 3 e 12 horas;
- Calibrou-se o pHmetro com as soluções tampões 7,0 e 4,86;
- Realizou-se a leitura do pH.

Figura 5 - Amostras utilizadas para análise de pH



Fonte: Imagem construída pelo autor, 2021

3.3.3. Umidade e Sólidos Totais

Os sólidos totais dissolvidos (STD) são avaliados pela quantidade de substâncias sólidas dissolvidas na água ou outro efluente, como materiais orgânicos e inorgânicos, além de minerais (ART, 2001). No presente trabalho este parâmetro foi determinado utilizando o condutivímetro de bancada TecnoPON, modelo mCA-100, seguindo a mesma metodologia usada para verificar a condutividade, porém seleciona-se a função de leitura STD.

A Figura 6 mostra as amostras e as cápsulas que foram submetidas às análises.

Figura 6 - Amostras para análise de sólidos totais



FONTE: IMAGEM CONSTRUÍDA PELO AUTOR, 2021

3.4. Análise estatística

Para a validação do modelo, checar as respostas e verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos, foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance – ANOVA). A Tabela 3 apresenta a saída do software Minitab para ANOVA (Análise de Variância).

TABELA3 - ANOVA

Fonte	g.l.	Soma quadrática	Média quadrática	p^{1e2}
Regressão (Linear/quadrático/interação)	p-1	SQ_{reg}	$SQ_{reg}/p-1$	-
Resíduo	n-m	SQ_r	$SQ_r/n-m$	-
Falta de ajuste	m-p	SQ_{faj}	$SQ_{faj}/m-p$	
Erro puro	n-m	SQ_{ep}	$SQ_{ep}/n-m$	
Total	n-1	SQ_t	$SQ_t/n-1$	

LEGENDA - n: número de experimentos; g.l.: graus de liberdade; p: numero de coeficientes; m: número de experimentos distintos; Valor p^1 : Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); 2 Não significativo ($p > 0,05$); n: Número de observação.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

A regressão testa se os termos do modelo têm algum efeito na resposta, testa o linear, o quadrático e a interação. Os termos quadráticos são usados para avaliar se existe ou não curvatura (quadrática) na superfície de resposta. Se houver curvatura significa que a resposta não segue um plano, e sim uma curva. Já o erro (residual) mede

quanto da variação da resposta não é explicado pelo modelo. Essa variação não explicada é subdividida em duas partes: lack-of-fit (É a variação devido à inadequação do modelo) e puro erro.

Para o teste P, são comparadas as médias dos fatores relevantes. Neste caso, tempo de cura e porcentagem de resíduo sólido industrial. Neste trabalho, o nível de significância adotado foi de 95%.

Isto é, se $p \leq 0,05$, significa que as médias dos fatores são significativamente diferentes. Em outras palavras, a manipulação e interação entre as variáveis afetam significativamente a resposta.

Por outro lado, se $p > 0,05$, as médias dos fatores não são significativamente diferentes. Ou seja, a manipulação e interação entre as variáveis não afetam a resposta. Neste sentido, as médias são estatisticamente iguais (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Além disso, é possível determinar quando um modelo (originado de dados estatisticamente tratados) será relevante, ou não. Para isso, a utilização dos coeficientes R^2 , R e R^2_{MAX} , permitem verificar a qualidade do ajuste do modelo (RODRIGUES, 2005). R^2 é chamado de coeficiente de determinação, sendo uma das formas de verificar a qualidade do ajuste da regressão. Sua expressão está representada abaixo (MONTGOMERY; RUNGER, 2003)

$$R_{sq} = R^2 = \frac{SQ_{reg}}{SQ_{total}} \quad (2)$$

Onde:

SQ_{reg} : Soma do quadrado dos fatores significativos

SQ_{total} : Soma do quadrado total

O coeficiente de correlação (R), por sua vez, é determinado extraindo a raiz quadrada do coeficiente de determinação. Dessa forma,

$$R = \sqrt{R^2} \quad (3)$$

Montgomery e Runger (2003), afirmam que este número pode ajudar a classificar o modelo da seguinte forma:

- $R = +1$ ou -1 , a Correlação é perfeita;

- $R > 0,75$, a Correlação é Forte;
- $R = 0,5$ e $< 0,75$, a Correlação é Média;
- $R < 0,5$, a Correlação é Fraca;
- $R=0$, a Correlação é Inexistente.

Resumindo, quanto mais próximo de 1 (ou -1), melhor o resultado da correlação entre variáveis.

Por fim, R^2_{MAX} mostra a porcentagem máxima explicável. Isto é, ela representa o máximo de variação que o modelo explica.

$$R^2_{MAX} = \frac{SQ_{FATORES\ SIGNIFICATIVOS} - SQ_{ERRO}}{SQ_{TOTAL}} * 100\% \quad (4)$$

Onde SQ_{erro} é Soma quadrática do erro

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos referem-se aos ensaios realizados de resistência à compressão, análise de pH e sólidos totais.

4.1. Resistência à compressão

Na tabela 4, estão representados os resultados obtidos referentes aos ensaios de resistência à compressão, considerando planejamento experimental de dois fatores.

TABELA 4 - Resultados obtidos do ensaio de resistência à compressão

Experimento	% RSI	Tempo de cura	Carga (kgf)	RC (kgf/cm ²)	RC (MPa)
Exp ₁	10%	7 dias	617	3,14	3,1
Exp ₂	30%	7 dias	1036	5,28	5,2
Exp ₃	10%	28 dias	637	3,24	3,2
Exp ₄	30%	28 dias	474	2,41	2,4
Exp ₅	20%	17,5 dias	543	2,77	2,7
Exp ₆	20%	17,5 dias	505	2,57	2,5
Exp ₇	20%	17,5 dias	557	2,84	2,8
Exp ₈	20%	17,5 dias	535	2,72	2,7

LEGENDA - RC: Resistência à compressão; RSI: Resíduo sólido industrial.
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

O ensaio de resistência à compressão pode ser entendido como sendo um dos critérios de avaliação da integridade e durabilidade do material. Para que este possa ser aprovado neste critério, o material deve corresponder aos requisitos presentes na tabela 5 abaixo. Além disso, este ensaio visa verificar a capacidade do material de resistir a altas pressões exercidas de maneira mecânica, comprimindo-o.

TABELA 5 - Critérios de integridade e durabilidade e seus limites máximos permitidos

Critério de avaliação	Material E/S	Material E/S c/ restrição	Material Solidificado	Material Estabilizado	Material Estabilizado c/ restrição
RC	≥ 1 MPa	≥ 1 MPa	$\geq 0,8$ MPa	< 1 MPa	< 1 MPa
CAA	$\leq 40\%$	$\leq 40\%$	$> 40\%$	$> 40\%$	$> 40\%$
U/S	15% do peso inicial	15% do peso inicial	15% do peso inicial	15% do peso inicial	15% do peso inicial

LEGENDA - RC: Resistência à compressão; CAA: Capacidade de Absorção de Água; U/S: Umidificação e secagem

Fonte: BRITO, 2007.

Dessa forma, comparando os resultados obtidos da tabela 4, com as referências de Brito (2007) na tabela 5, percebemos que todos os ensaios apresentaram resultados superiores ao limite máximo permitido. Isto é, acima de 1 MPa.

Dito isto, tais materiais podem ter as seguintes utilidades segundo Brito (2007):

- Base e cobertura em obras de pavimentação
- Material de construção civil, por exemplo:
- Confeção de tijolos
- Blocos
- Agregados
- Peças de concreto com ou sem função estrutural.

Além disso, o material poderá ser classificado como solidificado, uma vez que, um dos requisitos para ser classificado como material solidificado, é que o material apresente um valor de RC superior a 1 MPa (BRITO, 2007). Destacando o experimento

2 cuja resistência à compressão foi a maior (5,2 MPa), com 30% de RSI e 7 dias de tempo de cura.

Vale ressaltar os trabalhos de Pietrobon et al. (2002) e Galindo et al. (2002) que estudaram E/S a partir de lodos provenientes da lavanderia têxtil e resíduos em suspensão da indústria têxtil, respectivamente, obtendo resultados mecânicos superiores a 10 MPa.

A tabela 6 apresenta a análise de variância - ANOVA - dos ensaios de resistência à compressão.

TABELA6 - ANOVA para os ensaios de Resistência à Compressão

Fonte	g.l.	SQ	MQ	F	P
Modelo	4	5,62750	1,40688	88,86	0,002
Linear	2	2,24500	1,12250	70,89	0,003
% RSI	1	0,42250	0,42250	26,68	0,014
Tempo de cura	1	1,82250	1,82250	115,11	0,002
Interação	1	2,10250	2,10250	132,79	0,001
ERRO	3	0,04750	0,01583		
TOTAL	7	5,675			

LEGENDA - RC: resistência à compressão; g.l.: graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

O modelo matemático obtido através da regressão dos dados foi o seguinte:

$$y \text{ (MPa)} = 1,533 + 0,1533 \% \text{ RSI} + 0,0738 \text{ TC} - 0,006905 \% \text{ RSI} * \text{TC} - 0,8000 \text{ PtCt}$$

Onde:

- %RSI: porcentagem de resíduo sólido industrial
- TC: tempo de cura
- PtCt: ponto central

O coeficiente de determinação (R^2) do modelo foi de 99,16%. Ou seja, o modelo proposto é capaz de explicar 99,16% dos dados, obtendo uma forte correlação entre o modelo proposto e o efeito das variáveis na resposta. Além disso, o valor de p para

porcentagem de resíduo sólido, tempo de cura e a interação destas variáveis, foram menores que 5%, demonstrando que a manipulação destas afetam significativamente a resposta com 95% de certeza.

4.2.pH

O ensaio de pH pode ser entendido como sendo um dos critérios para caracterização dos materiais em estudo. Neste trabalho, tal caracterização foi realizada para os resíduos sólidos industriais (caulim e cinzas volantes) e para a matriz cimentícia contendo porcentagens de 10, 20 e 30% de RSI e tempos de cura que variam entre 7, 17,5 e 28 dias.

Os resultados expostos da Tabela 7 mostram os dados obtidos através da análise de pH utilizando-se do pHmetro, onde o pH obtido para a solução de cinza volante, caulim e a solução contendo cinza volante e caulim são, respectivamente, 10,88, 7,86 e 9,92.

TABELA7 - Resultados obtidos do ensaio de pH

Experimento	% RSI	Tempo de cura	pH
Exp1	10%	7 dias	10,82
Exp2	30%	7 dias	10,86
Exp3	10%	28 dias	9,77
Exp4	30%	28 dias	10,17
Exp5	20%	17,5 dias	10,96
Exp6	20%	17,5 dias	10,40
Exp7	20%	17,5 dias	11,22
Exp8	20%	17,5 dias	10,42

LEGENDA - RSI: Resíduo sólido industrial.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

A tabela 8 apresenta a análise de variância - ANOVA - dos ensaios de pH.

TABELA8 - ANOVA para os ensaios de pH

Fonte	g.l.	SQ	MQ	F	P
Modelo	4	1,07575	0,26894	1,63	0,360
Linear	2	0,80530	0,40265	2,43	0,235
% RSI	1	0,04840	0,04840	0,29	0,626
Tempo de cura	1	0,75690	0,75690	4,57	0,112
Interação	1	0,03240	0,03240	0,20	0,688
ERRO	3	0,49640	0,16547		
TOTAL	7	1,57215			

LEGENDA - g.l.: graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

O modelo matemático obtido através da regressão dos dados foi o seguinte:

$$y (\text{pH}) = 11,210 - 0,0040 \% \text{ RSI} - 0,0586 \text{ TC} + 0,00086 \% \text{ RSI} * \text{TC} + 0,345 \text{ PtCt}$$

O coeficiente de determinação (R^2) do modelo foi de 68,43%. Ou seja, o modelo proposto é capaz de explicar 68,43% dos dados, obtendo uma correlação fraca entre o modelo proposto e o efeito das variáveis na resposta.

O valor de p para porcentagem de resíduo sólido, tempo de cura e a interação destas variáveis, foram superiores a 0,05 demonstrando que os fatores não influenciaram no pH. Pode se afirmar que os fatores não afetam significativamente a resposta ao nível de 95% de certeza.

4.3.Sólidos totais dissolvidos

Na Tabela 9 estão os resultados referentes à análise de sólidos totais dissolvidos utilizando-se do condutivímetro, onde os dados obtidos para a solução de cinza volante, caulim e a solução contendo cinza volante e caulim são, respectivamente, 2821 ppm, 48,52 ppm e 1691 ppm.

TABELA9 - Resultados obtidos do ensaio de sólidos totais dissolvidos

Experimento	% RSI	Tempo de cura	ppm
Exp1	10%	7 dias	374,3
Exp2	30%	7 dias	505,1
Exp3	10%	28 dias	374,3
Exp4	30%	28 dias	582,4
Exp5	20%	17,5 dias	435,5
Exp6	20%	17,5 dias	563,2
Exp7	20%	17,5 dias	608,7
Exp8	20%	17,5 dias	526,5

LEGENDA - RSI: Resíduo sólido industrial.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021

A tabela abaixo apresenta a análise de variância - ANOVA - dos ensaios de sólidos totais dissolvidos.

TABELA10 - ANOVA para os ensaios de sólidos totais dissolvidos

Fonte	g.l.	SQ	MQ	F	P
Modelo	4	42787	10697	1,98	0,300
Linear	2	30207	15104	2,80	0,206
%RSI	1	28713	28713	5,32	0,104
Tempo de cura	1	1494	1494	0,28	0,635
Interação	1	1494	1494	0,28	0,635
ERRO	3	16190	5397		
TOTAL	7	58977			

LEGENDA - STD: sólidos totais dissolvidos; g.l.: graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

O modelo matemático obtido através da regressão dos dados foi o seguinte:

$$y (\text{STD}) = 322 + 5,25 \% \text{ RSI} - 1,84 \text{ TC} + 0,184 \% \text{ RSI} * \text{TC} + 74,5 \text{ PtCt}$$

O coeficiente de determinação (R^2) do modelo foi de 72,55%. Ou seja, o modelo proposto é capaz de explicar 72,55% dos dados, obtendo uma correlação fraca entre o modelo proposto e o efeito das variáveis na resposta.

O valor de p para porcentagem de resíduo sólido, tempo de cura e a interação destas variáveis, foram superiores a 0,05 demonstrando que a manipulação destas não afetam significativamente a resposta.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode se concluir que:

- Os ensaios de resistência à compressão, quando comparados aos resultados de Brito (2007), foram aprovados nos critérios de aplicação, podendo ser aplicados à construção civil.
- A análise ANOVA da RC mostrou, com 95% de certeza, que as variáveis de TC e %RSI exercem efeitos significativos na resposta do modelo.
- O modelo obtido para RC obteve 99,16% de precisão.
- Para os ensaios de pH, percebe-se uma forte tendência alcalina ($\text{pH} > 7$). Provavelmente devido à natureza alcalina das cinzas volantes.
- A análise ANOVA do pH mostrou, com 95% de certeza, que as variáveis de TC e %RSI não exercem efeitos significativos na resposta do modelo.
- O modelo obtido para pH obteve 68,43% de precisão.
- Os ensaios de STD mostram que os ensaios 4 e 7 obtiveram maiores índices de ppm
- A análise ANOVA do STD mostrou, com 95% de certeza, que as variáveis de TC e %RSI não exercem efeitos significativos na resposta do modelo.
- O modelo obtido para pH obteve 72,55% de precisão.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], 2010.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington, DC.,: APHA, 2005.
- APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], 2008.
- ART, Henry W. (Editor Geral). **Dicionário de Ecologia e Ciências Ambientais**. 2. ed. São Paulo: UNESP/Melhoramentos, 2001. 584 p
- ARANEDA, L. F., VASCONSELOS, U. B. Tipos de Argilas para Cerâmicas. **Laureat International Universities**, Canoas, v. 1, p. 1-14, 2015.
- ASTM, Standard C618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2005.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, Elsevier: Amsterdam, 2006.
- BRINK, R. H. Use of **Waste Sulfate on Transpo'72 Parking Lot**. Federal Highway Admin., Washington, DC .1972.
- BRITO, A.L.F.; SOARES, S. R. **Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação**. Eng. Sanit. Ambient. v.14, p. 39-48, 2009.
- BRITO, A. L. F. **Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume**. 1999. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1999. _____. Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos. Florianópolis: UFSC, 2007.
- BLISSETT, R.; ROWSON, N. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. **Fuel**, [s. l.], 2012.
- COLEMAN, N. J.; PAGE, C. L. Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], 1997.
- CATALAN, L. J.J, **Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification**. In: J. Hazard. Mater. Elsevier, p. 63-88, 2002.
- CONNER J.R., **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste**, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- CRISCUOLO, P. S. R. **Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva**. 2008, 113f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Departamento Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

E. Berry, Fly Ash for Use in Concrete. Part I—A Critical Review of the Chemical, Physical and Pozzolanic Properties of Fly Ash, Engineering, Mines, and Resources Canada, Available by Mail From McGraw-Hill Printing and Publishing Supply and Services, Ottawa, Canada K1A (1976), p. 0S9.

ECC International product document. A new pozzolanic material for the cement and concrete industry, use of metastar for the production of highly durable concretes and mortars. 3rd ed. England: St Austell; 1996.

FARIA, R. A. **Beneficiamento e caracterização do caulim da região de Prado - BA.** 2019. 60f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Geologia) - Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

FRANUS, W.; WIATROS-MOTYKA, M. M.; WDOWN, M. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. **Environ. Sci. Pollut.**, [s. l.], 2015.

GALINDO, R.M.; MARTINS, A.S.; PIETROBON, C.E.; PIETROBON, C.L.M.; **Reaproveitamento dos resíduos sólidos em suspensão da Indústria Têxtil.** 2002. XI Encontro Annual da Iniciação Científica. Maringá, Paraná, 2002.

GIACCIO, G. M.; MALHOTRA, V. Concrete Incorporating High Volumes of ASTM Class F Fly Ash. **Cement, Concrete and Aggregates**, [s. l.], 1988.

GUPTA, Susmita Sen; BHATTACHARYYA, Krishna G. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], 2007.

HINCLEY, David N. Variability In "Crystallinity" Values Among The Kaolin Deposits Of The Coastal Plain Of Georgia And South Carolina. **Eleventh National Conference On Clays And Clay Minerals**, [s. l.], 1962.

HUI, K.; CHAO, C. Y. H. Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], 2006.

HUI, K.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], 2006.

HUI, K.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], 2005.

HURST, V. J., PICKERING Jr., S. M. Origin and classification of coastal plain kaolins, Southeastern USA, and the role of groundwater and microbial action. **Clay and Clay and Minerals**. v. 45, n. 2, p. 274:285, 1997.

KIKUCHI, R. Application of coal ash to environmental improvement: Transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], 1999.

LEIVISKÄ, Tiina; GEHÖR, Seppo; EIJÄRVI, Erkki; SARPOLA, Arja; TANSKANEN, Juha. Characteristics and potential applications of coarse clay fractions from Puolanka, Finland. **Central European Journal of Engineering**, [s. l.], 2011.

LINAK, W. P. *et al.* On trimodal particle size distributions in fly ash from pulverized-coal combustion. **Proc. Combust. Inst.**, [s. l.], 2002.

LIOR, N. Sustainable energy development: The present (2009) situation and possible paths to the future. **Energy**, [s. l.], 2010.

LUZ, AB, CAMPOS, AR, CARVALHO, EA, BERTOLINO, LC, SCORZELLI, RB 2008, 'Argila – caulim', in Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações, 2ª ed., CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, BRA., pp. 2559-294.

MALONE, P.G; JONES, L.W; LARSON, R.J. **Guide to The Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste**. SW. 872, Office of Water and Waste Management. U.S Environmental Protection Agency, Washington DC, 1980.

MITTRA, B.; KARMAKAR, S.; SWAIN, D.; GHOSH, B. Fly ash—a potential source of soil amendment and a component of integrated plant nutrient supply system. **Fuel**, [s. l.], 2005.

MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. **Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros**. 2ª Ed. LTC Editora. São Paulo, 463p, 2003.

MURRAY, Haydn H; LYONS, S C. Correlation Of Paper-Coating Quality With Degree Of Crystal Perfection Of Kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], 1955.

POHL, Walter L. **Economic Geology: Principles and Practice**: metals, minerals, coal and hydrocarbons – introduction to formation and sustainable exploitation of mineral deposits. 1. ed. Oxford: Wiley, 2011.

PRASAD, B.; MONDAL, K. Environmental impact of manganese due to its leaching from coal fly ash. **Journal of Environmental Science & Engineering**, [s. l.], 2009.

PIETROBON, Carmen Lúcia da Rocha et al. **Estudos preliminares sobre estabilização/solidificação - e/s - de lodo de tratamento de lavanderia têxtil para reutilização como argamassa de construção: exame de caso para Maringá, Estado do Paraná**. Acta Scientiarum, Maringá, n. , p.1659-1664, 2002.

QUEROL, X. *et al.* Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], 2002.

RAVINA, D.; MEHTA, P. K. Properties of fresh concrete containing large amounts of fly ash. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], 1986.

RODRIGUES, M. I. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma Estratégia Sequencial de Planejamentos**. 1ª Ed. Campinas, SP: Casa do Pão Editora, ISBN: 85-98389-03-x, 2005.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, [s. l.], 2001.

SHI, C.; SPENCE, R. **Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 34, 391-417 (2004).

SILVA, SP 2001, Caulim - Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), acesso em: 24/03/2021.

SOUZA, S. P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. Edgar Blücher: São Paulo, v. 1, 1992.

STEGEMANN, J.A.; BUENFELD, N.R. **Predication of Unconfined Compressive Strength of Cement paste Containing Industrial Wastes**. *Wastes Management*. v. 23, p. 321 – 332, 2003.

US EPA, Using coal fly ash in highway construction: a guide to benefits and impacts, Report Number: EPA-530-K-05-002, US EPA, USA, 2005.

VALER, M. MERCEDES MAROTO; LU, Z.; ZHANG, Y.; TANG, Z. Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes. **Waste Management**, [s. l.], 1976.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G. Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: a critical overview. **Energy Fuels** , [s. l.], 2005.

WANG, S. Application of solid ash based catalysts in heterogeneous catalysis. **Environ. Sci. Technol.**, [s. l.], 2008.

WANG, S.; MA, Q.; ZHU, Z. Characteristics of coal fly ash and adsorption application. **Fuel**, [s. l.], 2008.

YAO, Z. *et al.* A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth. Rev.**, [s. l.], 2015.

YAO, Z. T. *et al.* A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, [s. l.], 2015.

ZHANG, G.; KANG, Y.; YIN, L. Environmental effect of fly ash. **Nat. Sci. Edit.**, [s. l.], 2015.