

Modelo simplificado para lixiviação de contaminantes de compostos de lodo-cimento

Carmen Lúcia da Rocha Pietrobon*, Cid Marcos Gonçalves Andrade, Rosângela Bergamasco e Cláudio Emanuel Pietrobon

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. tel.: (55 44) 3261-4762, fax: (55 44) 3263-3440, e-mail: carmen@deq.uem.br

RESUMO. As tecnologias de solidificação/estabilização-S/E-são utilizadas como etapas finais de tratamento de resíduos, antes da sua disposição final. Os objetivos são melhorar as características físicas e de manuseio dos resíduos, diminuir a área superficial, dificultando a transferência de poluentes. Estes objetivos são quantificados por testes de lixiviação, quanto aos aspectos ambientais. Para a disposição final de lodo gerado por lavanderias industriais na região de Maringá, Estado do Paraná, propõe-se incorporá-lo ao cimento visando-se sua disposição final. Neste trabalho avalia-se o material solidificado quanto a S/E, através da lixiviação. Com os resultados dos ensaios de lixiviação, baseando-se numa adaptação da norma (NBR10005/87-ABNT), onde obtemos a variação de concentração em função do tempo, dados estes que são usados na modelagem matemática, levam a obtenção do coeficiente de difusão modificado ajustado. Pode-se concluir que o mecanismo predominante nos testes de lixiviação, para os metais Ferro e Alumínio é difusivo.

Palavras-chave: lodo têxtil, solidificação/estabilização, lixiviação, coeficiente de difusão.

ABSTRACT. Simplified model for leaching of contaminants in sludge-cement mixture. The technologies of solidification/stabilization (S/S) are used as final stages of residue treatment, before its final disposition. The objectives are to improve the physical characteristics and the handling of the residue to decrease the superficial area, hindering the pollutants transfer. These objectives are quantified by leaching tests, regarding environmental aspects. For the final disposition of sludge generated by industrial laundries in the area of Maringá – state of Paraná – Brazil, it will be incorporated to the cement by S/S, aiming its final disposition and turning it into raw material for future use. In this work the solidified material is evaluated regarding S/S, through leaching. With the results of the leaching tests, basing on an adaptation of NBR10005/87-ABNT norm, the variation of the concentration is taken into account in function of the time and data are generated for mathematical modeling, for obtaining the adjusted modified diffusion coefficient. Results show that the main mechanism in the leaching tests for the metals Fe and Al is the diffusion.

Key words: textile sludge, solidification/stabilization, leaching, diffusion coefficient.

Introdução

A partir da necessidade de se encontrar uma alternativa para a disposição final de lodo de lavanderias têxteis, que originou a proposta de incorporar o lodo ao cimento esperando-se com isso dar um destino para a sua deposição final e, tornando-o uma matéria-prima para futuras utilizações. Assim, neste trabalho estudou-se a estabilidade da incorporação através da lixiviação.

A caracterização de resíduos visando à sua estocagem ou utilização como materiais é baseada essencialmente no comportamento da lixiviação, segundo Slood *et al.* (1997).

Freeman (1995) cita a falta de estudos sobre a eficiência após longo tempo de exposição em termos de contaminação e/ou integridade do produto solidificado.

Poon e Chen (1999) estudaram a possibilidade de se utilizar o método de teste de lixiviação para simular o comportamento em longo prazo e em condições extremas de materiais contendo resíduos perigosos após solidificação/estabilização (S/E), e desenvolveram modelos matemáticos, determinando os coeficientes de difusividade dos contaminantes. Os valores dos coeficientes de difusividade para os contaminantes analisados, Pb, Cu, Zn, Ca, variaram de 10^{-10} cm²/s a 10^{-17} cm²/s.

Mainguy *et al.* (2000) analisaram a lixiviação em materiais contendo resíduos perigosos sob dois pontos de vista: experimental (caracterizado pelos graus de degradação e quantidades cumulativas de poluentes lixiviados em diferentes tempos) e matemático (modelo baseado nos balanços de massa das quantidades de poluentes na fase líquida).

Batchelor (1990) levanta uma questão-chave a ser respondida antes dos modelos serem aplicados ao problema que tem relação com a forma do resíduo. Se o sólido permanece na forma monolítica, as taxas de lixiviação deverão ser menores do que se o material for fragmentado, aumentando assim a área de contato por onde os contaminantes poderão lixiviar.

O presente trabalho apresenta resultados da lixiviação em compostos de lodo-cimento. A incorporação do lodo ao cimento foi realizada em corpos de prova com concentrações diferentes de lodo: 10%, 20% e 30%, garantindo um índice de consistência de 22 ± 2 cm. Os testes de lixiviação consistiram em uma adaptação da norma NBR 10007-ABNT. Estes testes, do tipo batelada, serviram para a geração de dados para a modelagem matemática.

O objetivo da modelagem é a obtenção do coeficiente de difusão modificado.

Material e métodos

Os testes aqui realizados são os de batelada e envolvem a agitação do lixiviante com o resíduo S/E por determinado tempo (similar ao *jar test*). O lixiviado é então analisado para verificação do teor de contaminantes. O que se pretende são dados de concentração do contaminante no lixiviado em função do tempo para, a partir do modelo desenvolvido, estimar o parâmetro de transferência, no caso o coeficiente de difusividade.

O modelo a ser avaliado aqui é o modelo de lixiviação por difusão, onde assume-se que em um meio semi-infinito o contaminante é parcialmente imobilizado pelos agentes solidificadores e retido em uma matriz sólida tortuosa. Então, o componente pode migrar através do sólido em alguma extensão por difusão. Se o processo é em regime estacionário, unidimensional a 1ª lei de Fick pode ser aplicada, resultando, na equação 1:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

Onde: F é em um determinado tempo particular, o fluxo de certo componente na seção x ($M/L^2/t$); D

é o coeficiente de difusão (L^2/t); C é a concentração (M/L^3); x a distância (L).

A equação 1 é usada para descrever a difusão em uma direção (x) e o gradiente de concentração de toda a distribuição de pontos não varia com o tempo, sendo que na realidade a $C = C(x, t)$. Assim, a equação 1 pode ser modificada para uma equação diferencial parcial como:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

Onde $D = D_e$ (efetivo) porque envolve fatores complexos (a 1ª lei de Fick é usada para moléculas e neste caso tem-se resíduo solidificado, envolvendo mais fatores complexos). A influência do tempo na 1ª lei de Fick deve ser avaliada, mas não existe uma relação funcional entre o fluxo e o tempo (t) para obter balanços materiais precisos para descrever a difusão do resíduo solidificado.

Assume-se que, após um certo tempo t, após o início da difusão, existe uma seção de difusão na distância x com o fluxo F_x e outra seção na distância $x + \Delta x$ com o fluxo $F_x + \Delta F_x$. Usando-se a 1ª lei de Fick, o fluxo em x torna-se:

$$F = -DA \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

Onde: A é a área (L^2). Quando $\Delta x \rightarrow 0$,

$$\frac{F_x + \Delta F_x - F_x}{\Delta x} \approx \frac{dF}{dx} \quad (4)$$

Uma vez que a difusão em y e z é também possível, a equação 4 torna-se:

$$\frac{F_x + \Delta F_x - F_x}{\Delta x} \approx \frac{\partial F}{\partial x} \quad (4a)$$

Ou

$$-(F_x + \Delta F_x - F_x) \approx -\frac{\partial F}{\partial x} \Delta x \quad (4b)$$

Onde: $-(F_x + \Delta F_x - F_x)$ é a taxa de imobilização, igual à taxa de variação de concentração multiplicada pelo volume da placa $A \cdot \Delta x$ na seção entre x e $x + \Delta x$, conseqüentemente:

$$A \Delta x \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial F}{\partial x} \Delta x \quad (5)$$

Substituindo-se F na Equação 3:

$$A \Delta x \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(-DA \frac{\partial C}{\partial x} \right) \Delta x \quad (5a)$$

ou na forma da 2ª Lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

Assim, a 2ª lei de Fick é baseada na suposição da difusão unidimensional.

Com as hipóteses de que:

$$C(x, 0) = 0 \text{ e } C(0, t) = C_0 \quad (6a)$$

Chega-se à solução da Equação 7:

$$C(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (7)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial em (M/L³) e o termo *erfc* é a função erro complemento de Gauss definida como:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta \quad (7a)$$

A equação 6 não é conveniente para a caracterização da lixiviação de sólidos, é melhor obter a fração de contaminante lixiviado pela integração do perfil de concentração de todo o sólido.

$$\sum a_0 = \frac{1}{L} \int_0^L (a_0 - a) dx \quad (8)$$

Outras hipóteses:

(i) no plano difusional, as concentrações em todos os pontos são iguais;

(ii) o parâmetro D é o coeficiente difusivo efetivo D_e que é considerado constante.

(iii) L foi substituído por V/S.

Chega-se à:

$$\left(\frac{\sum a_n}{a_0} \right) \left(\frac{V}{S} \right) = 2 \left(\frac{D_e}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Que rearranjando-se:

$$(J) \left(\frac{V}{S} \right) = \sum \frac{a_n}{\Delta t} \left(\frac{V}{S} \right) = 2a_0 \left(\frac{D_e}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$J = \sum \frac{a_n}{\Delta t} = D_m \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Definindo-se: J = fluxo do contaminante durante o período de lixiviação (ppm/h);

D_m = coeficiente de difusividade modificado (ppm / $\sqrt{h}$)

Resultados e discussão

Os resultados da lixiviação dos contaminantes ferro (Fe) e alumínio (Al) para o produto cimentado (Lodo/Cimento) em várias dosagens em função de períodos de tempo (6h, 12h, 18h, 24h), encontram-se nas Tabelas 1 e 2, a seguir:

Tabela 1. Fluxo de ferro (ppm/h) na lixiviação.

Dosagens	J(ppm/h) Teste 6h	J(ppm/h) Teste 12h	J(ppm/h) Teste 18h	J(ppm/h) Teste 24h
10%	4,50	4,22	1,98	1,81
20%	5,56	4,23	2,08	1,85
30%	5,58	5,40	2,08	1,96

Tabela 2. Fluxo de alumínio (ppm/h) na lixiviação.

Dosagens	J(ppm/h) Teste 6h	J(ppm/h) Teste 12h	J(ppm/h) Teste 18h	J(ppm/h) Teste 24h
10%	16,64	8,08	8,77	8,14
20%	16,97	8,89	10,21	8,38
30%	17,87	17,27	11,91	8,75

Para se comprovar que o modelo utilizado é coerente, isto é, possa ser previsto pela equação 10, a seguir construídos gráficos de Log(J) versus Log(t), se o coeficiente angular da melhor reta que passar pelos pontos experimentais estiver próximo de -1/2, o

modelo será coerente, o que se pode ver claramente pela equação 1) e como é verificado também em Sloot *et al.* (1997).

Pode-se verificar que os coeficientes lineares das “melhores retas” que passariam pelos pontos estão muito próximos de $-1/2$, o que valida o modelo proposto.

A seguir, os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 são colocados em gráficos (Figuras 1 a 8). Os dados experimentais e o do modelo com o coeficiente de difusividade modificado ajustado através de regressão não linear tendo como critério mínimos quadrados. Estes valores estão apresentados na Tabela 3. Em termos de ordem de grandeza estão próximos aos encontrados em Poon e Chen (1999).

Pode-se observar que o modelo ajustado em todos os gráficos mostra bem a tendência do processo de lixiviação.

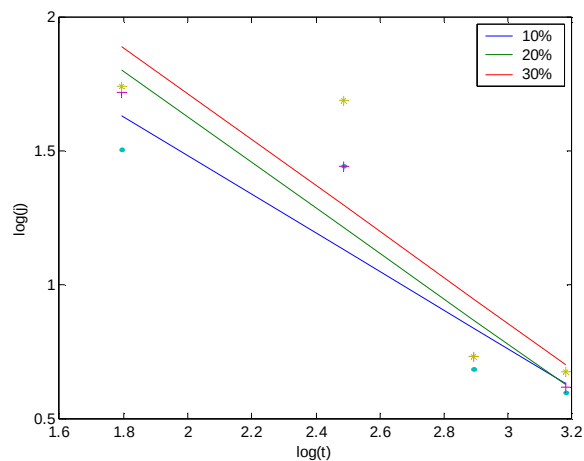


Figura 1. Verificação do modelo para o ferro.

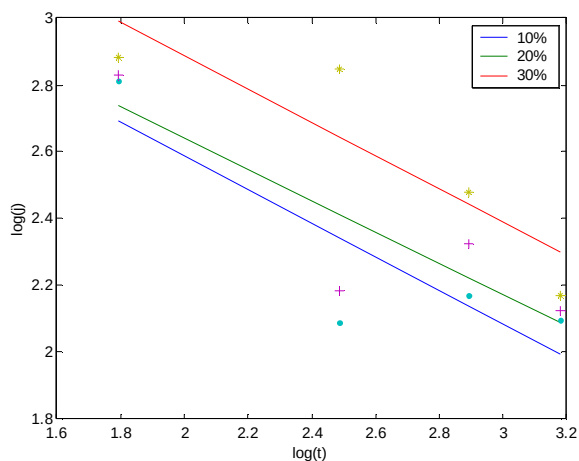


Figura 2. Verificação do modelo para o alumínio.

Tabela 3. Valores de D_m para o Al e o Fe.

Dosagens	$D_m \left(\frac{ppm}{\sqrt{h}} \right)_{Fe}$	$D_m \left(\frac{ppm}{\sqrt{h}} \right)_{Al}$
10%	11,21	37,02
20%	12,55	39,20
30%	13,73	48,60

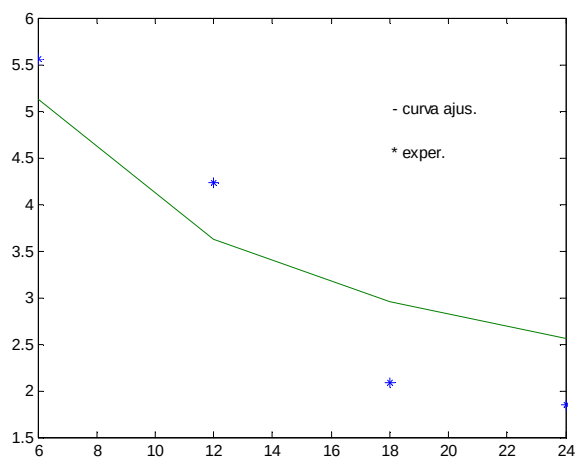


Figura 3. J versus t, para o ferro, dosagem 10%.

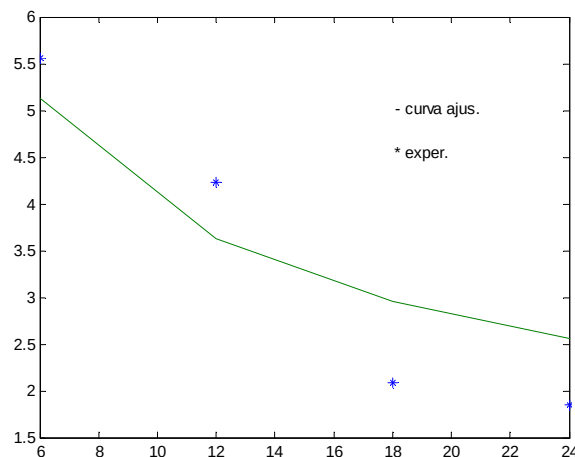


Figura 4. J versus t, para o ferro, dosagem 20%.

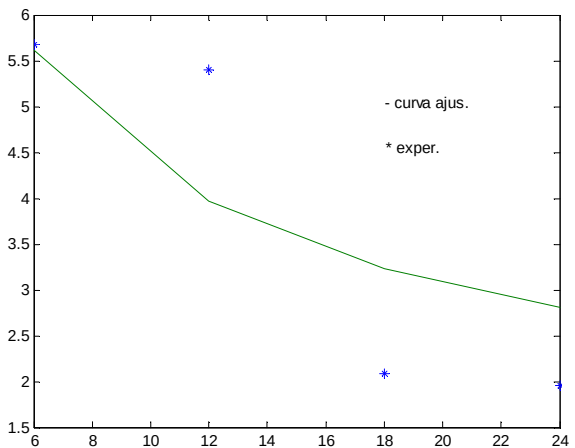


Figura 5. J versus t, para o ferro, dosagem 30%.

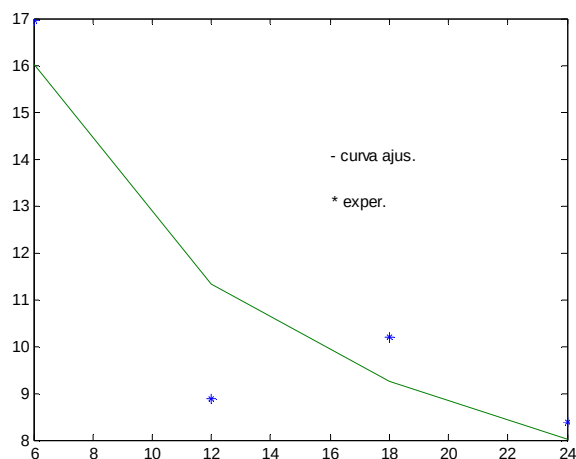


Figura 6. J versus t, para o alumínio, dosagem 10%.

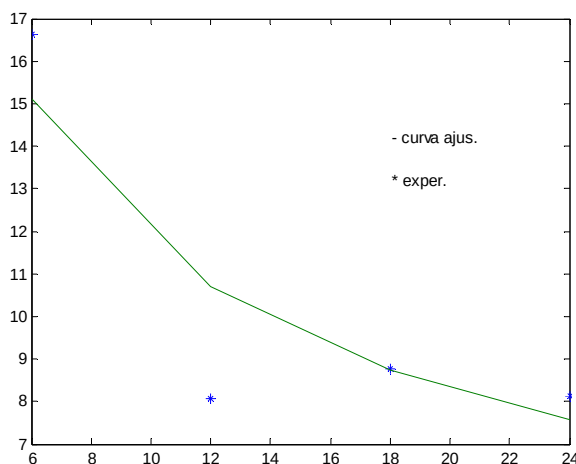


Figura 7. J versus t, para o alumínio, dosagem 20%.

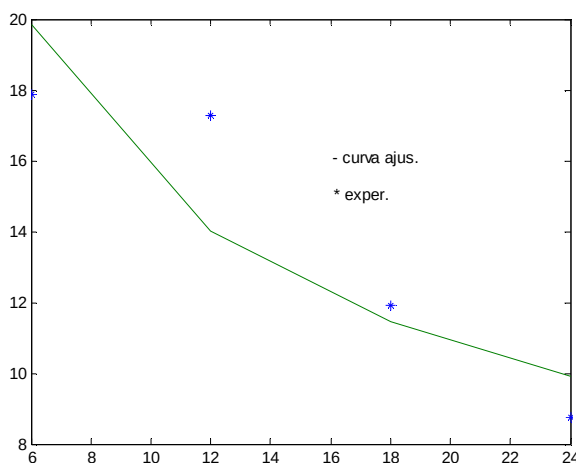


Figura 8. J versus t, para o alumínio, dosagem 30%.

Conclusão

O mecanismo predominante é difusivo, conforme se pode notar pelas Figuras 1 e 2, pois para que a equação 11 possa representar este fenômeno, um gráfico de $\text{Log}(J)$ versus $\text{Log}(t)$ deverá ter coeficiente angular próximo de $-1/2$, conforme a equação 10, e foi o que se verificou.

O modelo proposto e o coeficiente de difusividade modificado ajustado, obtido a partir dos dados experimentais e da equação 11, conforme pode-se verificar através das Figuras 3 a 8, relatam bem a realidade. Assim, conclui-se que o modelo proposto e os coeficientes obtidos são válidos.

As ordens de grandeza dos coeficientes de difusividade modificados obtidos mostram que o método de deposição é apropriado, isto é, tem-se muita dificuldade de lixiviar o material e conseqüentemente um tempo muito longo para a deposição na natureza.

Referências

- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Lixiviação de Resíduos - Procedimento*: NBR 10007, São Paulo, 1987.
- BATCHELOR, B. Leach models: theory and applications, *J. Hazard. Mater.*, London, v. 24, p. 255-266, 1990.
- FREEMAN, H. M. (Ed.). *Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal*. Section 7.8- Solidification and stabilization Technology. New York: McGraw-Hill, 1995.
- MAINGUY, M. et al. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar *Cem. Conc. Res.*, London, v. 30, p. 83-90, 2000.
- POON, C.S; CHEN, Z.Q. Comparison of the characteristics of flow-through and flow-around leaching tests of solidified heavy metal wastes. *Cem. Conc. Res.*, London, v. 29, p. 663-680, 1999.
- SLOOT, H. A. et al. *Harmonization of leaching/extraction tests*. London: Elsevier, 1997.

Received on August 30, 2004.

Accepted on November 22, 2004.