

**Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia**

Contributo para a Avaliação da Ecocompatibilidade de Novos Materiais para a Construção Civil

NUNO Carlos LAPA dos Santos Nunes

*Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa,
Faculdade de Ciências e Tecnologia, para a obtenção do
grau de Doutor em Engenharia do Ambiente*

**Lisboa
2004**

Nº de Arquivo:

Copyright ©

Título: Contributo para a avaliação da ecocompatibilidade de novos materiais para a construção civil

Autor: NUNO Carlos LAPA dos Santos Nunes

Objectivo do Presente Trabalho: Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia do Ambiente

Âmbito do Estudo: Trabalho de I&DT, destinado ao desenvolvimento de novos materiais para a construção civil, realizado no âmbito do projecto Europeu *Valomat* (contrato BRPR CT-98-0661) e financiado pela Comissão Europeia, através do programa europeu Brite-Euram III

Equipas envolvidas no consórcio do projecto: Soletanche-Bachy (França), Inertec (França), Solvay (Bélgica), Sobry-Shanks (Bélgica), Insavalor-Polden (França), Universidade Técnica de Aachen (Alemanha), Universidade Nova de Lisboa/FCT/UBiA (Portugal)

Orientação Científica do Trabalho: Professora Doutora Benilde Mendes (Professora Associada da UNL/FCT)

Co-orientação Científica do Trabalho: Professor Doutor J. F. Santos Oliveira (Professor Catedrático da UNL/FCT)

Contactos do Autor: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Edifício Departamental, 3º piso, gabinete 377, Quinta da Torre, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal

Tel./Fax: (351) 21 2948543

E-mail: ncsn@fct.unl.pt

Local: Monte da Caparica

Ano: 2004

O conteúdo da presente dissertação é da inteira responsabilidade do autor.

Não é autorizada a reprodução, total ou parcial, do conteúdo da presente dissertação, sem a autorização prévia do autor, por escrito.

É autorizada a citação do conteúdo da presente dissertação, desde que acompanhada da respectiva referência bibliográfica, de acordo com as normas internacionais de citação de trabalhos científicos.

Copyright

Para os meus pais, Elvira e Cesário,

Para a minha mulher, Carla,

Para as minhas filhas, Bárbara e Beatriz.

AGRADECIMENTOS

À Professora Benilde Mendes, Professora Associada da UNL/FCT, pela orientação do presente trabalho e por ter acreditado e tê-lo sempre transmitido com muita confiança, especialmente nos momentos mais difíceis, que o trabalho experimental, que serviu de base à presente dissertação, podia ser realizado com sucesso. Se assim foi, então uma parte substancial desse sucesso é devido a Professora Benilde Mendes, pela força que transmitiu e pelas importantes sugestões que comunicou.

Ao Professor J. F. Santos Oliveira, Professor Catedrático da UNL/FCT, pela co-orientação do presente trabalho e por ter transmitido a energia de activação que fez o candidato aceitar o projecto europeu VALOMAT, como meio de enquadramento para a realização desta dissertação. Na verdade, foi o Professor J. F. Santos Oliveira o principal responsável por esta longa tarefa se ter iniciado e cumprido. Agradece-se, também, os meios que proporcionou para que esta dissertação se pudesse concretizar.

Ao Doutor Jacques Méhu, coordenador do Insavalor-Polden (INSA-Lyon, França), por ter proporcionado longas e frutuosas discussões técnicas e científicas entre o candidato, ele próprio e a sua equipa, relativamente a diversos temas do projecto VALOMAT e que vieram a ser integrados na presente dissertação. Agradece-se ainda a disponibilidade em ter recebido o candidato, durante uma semana, nas instalações laboratoriais do Insavalor-Polden, para o estudo de ensaios de lixiviação.

Ao Doutor Radu Barna, ex-investigador do Insavalor-Polden (INSA-Lyon, França), pelas importantes discussões técnicas e científicas que proporcionou ao candidato, sobre diversos temas do projecto VALOMAT e que vieram a ser utilizados na presente dissertação.

Ao Professor Rémy Gourdon, Professor Catedrático do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lyon (INSA-Lyon, França), pelos importantes comentários e sugestões sobre a biolixiviação.

Ao Professor José Baldasano, Professor Catedrático da Universidade Politécnica da Catalunha, pelos comentários e sugestões ao artigo publicado na revista “Waste

Management”, sobre as propriedades químicas e ecotoxicológicas das escórias, e que permitiram melhorar a presente dissertação.

Ao Eng^o João Morais, Assistente da UNL/FCT, que, desde o início do projecto europeu VALOMAT, sempre esteve disponível para participar em diversas tarefas experimentais e de discussão dos resultados. O Eng^o João Morais foi também imprescindível nas longas discussões sobre as metodologias experimentais e na sua concretização prática.

À Dr^a Ana Fernando e à Dr^a Paula Duarte, Assistentes da UNL/FCT, pelo apoio que deram na preparação dos bolsiros do projecto VALOMAT, em particular nas actividades de determinação de metais e de avaliação da ecotoxicidade pelo sistema Microtox[®].

Aos restantes parceiros do projecto VALOMAT, Pierre-Yves Klein (Soletanche-Bachy, França), Marie-Claire Magnié (Inertec, França), Marie-Armelle Aubry (Inertec, França), Nathalie Swinen (Solvay, Bélgica), Gwenaelle Laöt (Insavalor-Polden, França), Bart Vandebroucke (Sobry-Shanks, Bélgica) e Roland Pierkes (Ibac – Universidade Técnica de Aachen), pelas discussões técnicas que proporcionaram e pela excelente relação que estabeleceram, no decurso do projecto VALOMAT, com a equipa portuguesa e, em especial, com o candidato.

Um agradecimento muito especial é endereçado ao Eng^o Rui Barbosa, bolsiro da FCT/UNL, pela excelente colaboração no projecto VALOMAT, pelo apoio na realização deste trabalho e pelas longas e proveitosas discussões técnicas sobre os temas desta dissertação.

Aos demais bolsiros do projecto VALOMAT, Eng^a Sónia Silva, Eng^o Viriato Cassamá, Eng^o Marco Magalhães e Dr^a Helga Guimarães, pela colaboração imprescindível que deram na concretização experimental do projecto VALOMAT.

À Sr^a. Rita Braga, técnica do GDEH/FCT/UNL, e à Sr^a. Rosa Pinto, auxiliar de laboratório do GDEH/FCT/UNL, pelo apoio importante que deram na realização de muitas análises laboratoriais.

À Sr^a. Lurdes Carvalho, secretária do GDEH/FCT/UNL, pela colaboração imprescindível na gestão do projecto VALOMAT e pelo apoio na fase final de concretização deste documento.

E, finalmente, um agradecimento muito especial à Comissão Europeia, pelo financiamento do projecto VALOMAT, sem o qual a presente dissertação não teria sido realizada.

RESUMO

No âmbito da avaliação da ecocompatibilidade de novos materiais para a construção civil, foram realizados diversos estudos, destinados à avaliação dos potenciais tóxicos e ecotóxicos desses materiais. Estes estudos foram enquadrados pelo projecto europeu VALOMAT, o qual foi financiado pela Comissão Europeia, através do programa Brite-Euram III.

Os novos materiais, desenvolvidos pela empresa Inertec, basearam-se na valorização de escórias de centrais de incineração de RSU e destinaram-se a duas aplicações distintas:

- a) Enchimento de minas ou pedreiras abandonadas ou em fim de vida;
- b) Construções, no sub-solo, de paredes diafragma.

Os estudos realizados, no âmbito da presente dissertação, foram efectuados em cinco fases distintas. Na primeira fase, procedeu-se ao estudo das propriedades químicas e ecotoxicológicas intrínsecas de seis amostras de escórias brutas. Utilizou-se o ensaio de lixiviação descrito na norma europeia EN 12457-2. Os lixiviados produzidos foram caracterizados recorrendo a 21 parâmetros químicos e quatro indicadores biológicos. Os resultados obtidos permitiram verificar que as escórias apresentaram níveis tóxicos e ecotóxicos muito diferenciados. A ordenação dos níveis tóxicos e ecotóxicos, por recurso a um índice químico e a um índice ecotoxicológico, e a sua integração num sistema de critérios múltiplos de decisão permitiram seleccionar cinco amostras de escórias como as mais adequadas para o desenvolvimento dos novos materiais.

Na segunda fase do trabalho, procedeu-se à avaliação dos potenciais tóxicos e ecotóxicos intrínsecos de 14 materiais monolíticos, desenvolvidos pela empresa Inertec. Os materiais foram submetidos a um processo de segmentação prévio (dimensão das partículas: <4 mm). Posteriormente, foram submetidos ao ensaio de lixiviação descrito na norma europeia EN 12457-2. Os lixiviados foram caracterizados de modo semelhante ao que foi indicado para as escórias brutas. Os resultados obtidos indicaram que os níveis tóxicos e ecotóxicos dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras foram superiores aos determinados para os materiais destinados à construção de paredes diafragma. Com base nos

índices químico e ecotoxicológico, foi possível ordenar as amostras dos materiais, em função dos níveis tóxicos e ecotóxicos crescentes. A integração destes resultados num sistema de critérios múltiplos de decisão permitiu seleccionar seis formulações como as mais adequadas para as duas aplicações acima referidas.

A terceira fase dos estudos teve como objectivo a avaliação dos potenciais tóxicos e ecotóxicos dos materiais seleccionadas na fase anterior, sem alteração prévia das suas matrizes monolíticas. Para o efeito utilizou-se o ensaio de lixiviação descrito na norma francesa NF X31-211. Os resultados obtidos permitiram concluir que os níveis de emissão de substâncias químicas e os níveis de ecotoxicidade dos novos materiais foram inferiores aos determinados na avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos. Os materiais foram classificados como quimicamente estáveis. Os diferentes níveis tóxicos e ecotóxicos destes materiais permitiram seleccionar três formulações para os ensaios seguintes.

A quarta fase envolveu o estudo do comportamento químico dos novos materiais, sob condições de actividade microbiológica induzida no agente lixiviante (ensaio de biolixiviação). Foi desenvolvida uma nova metodologia para o ensaio de biolixiviação, tendo por base alguns trabalhos de biodeterioração, biolixiviação e biodegradação, realizados por outras equipas. Os resultados obtidos permitiram concluir que o comportamento químico dos novos materiais não foi alterado por acção da actividade microbiológica.

Na última fase do trabalho, procedeu-se ao estudo dos potenciais tóxico e ecotóxico dos novos materiais, em ensaios de lixiviação de longo prazo, sob três cenários diferentes de exposição ambiental (norma europeia ENV 12920). Foram construídos dez pilotos experimentais, à escala laboratorial, que foram operados sob condições diferentes, em função dos cenários de exposição ambiental. Ao longo do tempo de ensaio, os lixiviados dos pilotos foram recolhidos e analisados sob o ponto de vista químico e ecotoxicológico. Os níveis tóxicos e ecotóxicos dos lixiviados dos novos materiais foram relativamente reduzidos e diferenciados, para cada um dos materiais e para cada cenário de exposição.

Palavras-Chave: RSU; Incineração; Escórias; Materiais para a construção civil; Enchimento de minas e pedreiras; Construção, no sub-solo de paredes diafragma; Ecocompatibilidade; Nível Tóxico; Nível Ecotóxico; Biolixiviação

ABSTRACT

In the framework of the ecocompatibility assessment of new materials for civil engineering, several studies were undertaken for the assessment of toxic and ecotoxic potentials of those materials. These studies were developed under the European project named VALOMAT, which were financed by the European Commission, through the Brite-Euram III Program.

The new materials, developed by Inertec Company, were based on the reuse of bottom ashes from incineration plants of municipal solid wastes. These materials were developed for two main applications:

- a) Mine or quarry back-filling;
- b) Underground construction of diaphragm walls.

The studies carried on in the framework of this PhD thesis were developed according to the following five different levels. In the first level, the chemical and ecotoxicological properties of six bottom ashes were assessed. The European leaching test described in the standard number EN 12457-2 was used. The leachates were characterised for 21 chemical parameters and four biological indicators. The results have demonstrated that the toxic and the ecotoxic levels of the leachates were very different. Those levels were ranked by the use of a chemical index and an ecotoxicological index. The inclusion of this bottom ash ranking system in a multiple criteria decision system allowed to select five bottom ashes as the most appropriate for the development of new materials.

In the second level of the work, the intrinsic toxic and ecotoxic potentials of 14 monolithic materials, developed by Inertec Company, were assessed. The materials were previously submitted to a crushing procedure (particle size: <4 mm). Afterwards, the materials were submitted to the leaching test described in the European standard number EN 12457-2. The leachates were characterised in the same way as described for bottom ashes. The materials developed for mine and quarry back-filling have shown higher toxic and ecotoxic levels than those developed for the construction of underground diaphragm walls. Based on the chemical and ecotoxicological indices, the materials were ranked according to an increase scale of

toxicity and ecotoxicity. The inclusion of this ranking system in a multiple criteria decision system allowed selecting six formulations as the most appropriate for the two applications defined above.

The aim of the third level of these studies was the assessment of the toxic and ecotoxic potentials of the materials selected in the previous level. This assessment was performed in the original monolithic matrices of the materials. The leaching test described in the French standard number NF X31-211 was used. The results obtained allowed to conclude that the emission levels of chemical substances and the ecotoxicological levels of the new materials were lower than those determined in the assessment of the intrinsic properties of the materials. The materials were classified as chemically stabilised. According to the different toxic and ecotoxic levels determined in this step of the work, three formulations were selected to be submitted to the following studies.

The fourth level of the studies comprised the assessment of the chemical behaviour of the new materials, under microbiological activity induced in the leachant (bioleaching assay). A new bioleaching methodology was developed, based on previous works of biodeterioration, bioleaching and biodegradation from other teams. No kind of significant effect of the microbiological populations over the leaching behaviour of the materials was observed.

In the last level of the work, a study on the toxic and ecotoxic potentials of the new materials, in long term leaching tests, was carried under three different scenarios of environmental exposure (European standard ENV 12920). Ten experimental bench scale pilots were constructed. They were operated under different experimental conditions, according to the scenarios of environmental exposure. Along the time of assay, the leachates of the pilots were collected and analysed for chemical and ecotoxicological parameters. The toxic and ecotoxic levels of the leachates were generally low, but different for each material and for each scenario of environmental exposure.

Key-words: Municipal solid wastes; Incineration; Bottom ashes; Materials for civil engineering; Mine and quarry back-filling; Underground construction of diaphragm walls; Ecocompatibility; Toxic level; Ecotoxic level; Bioleaching

ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

ABREVIATURAS

ADEME	“Agence de l’Environnement et de la Maitrise de l’Energie” (Agência Francesa para o Ambiente e Energia)
2,3,7,8-TCDD	“2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxins” (2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina)
Al	Alumínio
AM	Área Metropolitana
ANC	“Acid Neutralising Capacity” (Capacidade de Neutralização por um Ácido)
As	Arsénio
Ba	Bário
BMD	“Building Materials Decree” (Decreto holandês sobre Materiais para Construção)
Br	Bromo
Br ⁻	Ião brometo
BTEX	“Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes” (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos)
C	Carbono
Ca	Cálcio
CARB	“California Air Resources Board” (Comité dos Recursos Atmosféricos da Califórnia)
CCME	Conselho Canadano dos Ministros do Ambiente
Cd	Cádmio
CE	Comissão Europeia
CE ₂₀	Concentração de uma substância que provoca um efeito tóxico numa percentagem de 20% da população testada
CE ₅₀	Concentração de uma substância que provoca um efeito tóxico numa percentagem de 50% da população testada
CEMWE	“Criteria and Evaluation Methods for Waste Ecotoxicity assessment” (Metodologia para a Avaliação da Ecotoxicidade de Resíduos)
CI ₅₀	Concentração de uma substância que provoca um efeito inibidor numa percentagem de 50% da população testada
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido
Cl	Cloro elementar
Cl ⁻	Ião cloreto
CL ₅₀	Concentração de uma substância que provoca um efeito letal numa percentagem de 50% da população testada
CN ⁻	Ião cianeto
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CPA	Controlo da Poluição Atmosférica (Sistemas de)
CQO	Carência Química de Oxigénio
Cr	Crómio
Cr (VI)	Crómio hexavalente
CS	Construção de paredes diafragma no sub-solo
CTD	Carbono Total Dissolvido (inclui o COD e o CID)
Cu	Cobre
cv	Coefficiente de variação

DE	Directiva Europeia
DGA	Direcção-Geral do Ambiente
DL	Decreto-Lei
EAA	Espectrometria de absorção atómica
EC	“Environment Canada” (Agência Canadiana de Ambiente)
EEA	“European Environment Agency” (Agência Europeia de Ambiente)
EFTA	“European Free-Trade Association” (Associação Europeia de Comércio Livre)
EMP	Enchimento de antigas Minas ou Pedreiras
EOX (EOCI)	“Extractable Organic Halides” (Compostos orgânicos halogenados extractáveis)
ET	Equivalente de Toxicidade
ETC/W	“European Thematic Center on Wastes” (Centro Europeu Temático sobre Resíduos)
EUA	Estados Unidos da América
Eurostat	Gabinete de Estatística da Comissão Europeia
F	Flúor
F ⁻	Ião fluoreto
FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologia
Fe	Ferro
FRSW	“French Regulation on Stabilised Wastes” (Regulamento Francês sobre Resíduos Estabilizados)
H	Hidrogénio
H ₂	Hidrogénio molecular
H ₂ O	Água
H ₂ O, vapor	Vapor de água
HBr	Ácido bromídrico
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
Hg	Mercúrio
HgCl ₂	Cloreto de mercúrio
HgO	Óxido de mercúrio
HT	Hidrocarbonetos totais
INE	Instituto Nacional de Estatística
IV	Radiação infra-vermelha
K	Potássio
kg	Quilograma
L/A	Razão líquido/área superficial
L/S	Razão líquido/sólido
LAGA	Regulamento germânico relativo à valorização e deposição em aterro de materiais residuais
Máx	Valor máximo
meq	Miliequivalentes
Mg	Magnésio
min	Valor mínimo
Mn	Manganésio
Mo	Molibdénio
ms	Matéria seca
N	Azoto elementar
N ₂	Azoto molecular
N ₂ O	Óxido nitroso
Na	Sódio
ng	Nanograma
NH ₃	Amoníaco
Ni	Níquel
N-NH ₄ ⁺	Azoto amoniacal (ião amónio)
N-NO ₂ ⁻	Ião nitrito

NO	Óxido de azoto
NO ₂	Dióxido de azoto
NO _x	Designação genérica dos óxidos de azoto
NT	Nível de Toxicidade
O	Oxigénio elementar
O ₂	Oxigénio molecular
O ₃	Ozono
OAQPS	“Office of Air Quality Planning and Standards” (Gabinete de Planeamento e Normas da Qualidade do Ar dos EUA)
OECD	“Organisation for Economic Co-operation and Development” (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico)
P	Fósforo
P/E	Precipitadores Electrostáticos
PAH	“Polynuclear Aromatic Hydrocarbons” (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos)
PAN	“Peroxyacetyl Nitrate” (Nitrato de Peroxiacetil)
Pb	Chumbo
PBB	“Polybrominated Biphenyls” (Compostos Bifenil-Polibromados)
PCA	“Plate Count Agar” (Meio sólido de agar destinado à contagem de células)
PCB	“Polychlorinated Biphenyls” (Compostos Bifenil-Policlorados)
PCDD	“Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -Dioxins” (Dibenzo- <i>p</i> -dioxinas Policloradas)
PCDF	“Polychlorinated Dibenzofurans” (Dibenzofuranos Policlorados)
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCP	“Polychlorinated Phenols” (Compostos Fenólicos Policlorados)
PCT	“Polychlorinated Terphenyls” (Compostos Terfenil-Policlorados)
PE	“Polyethylene” (Polietileno)
PERSU	Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos
PP	“Polypropylene” (Polipropileno)
PP/V	“Plasma Pyrolysis with Vitrification” (Pirólise por Plasma com Vitrificação)
ppt	Partes por trilião
PS	“Polystyrene” (Poliestireno)
PTFE	“Polytetrafluoroethylene” (Politetrafluoretileno)
PVC	Polyvinyl Chloride (Cloro de polivinilo)
RDF	“Refuse-Derived Fuel” (Fracção combustível dos RSU)
RHNC	Resíduos Hospitalares Não Contaminados
RI	Resíduos Industriais
RIB	Resíduos Industriais Banais
RIP	Resíduos Industriais Perigosos
rpm	Rotações por minuto
RSB	Resíduos Sólidos Biodegradáveis
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
S	Enxofre
Sb	Antimónio
SCR	“Selective Catalytic Reduction” (Redução Catalítica Selectiva)
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
Se	Selénio
Si	Silício
Sn	Estanho
SNCR	“Selective Non-Catalytic Reduction” (Redução Não Catalítica Selectiva)
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃	Trióxido de enxofre
SO ₄ ²⁻	Ião sulfato
TCS	“Toxicity Classification System” (Sistema de Classificação da Ecotoxicidade)
Ti	Titânio
Tl	Tálio
TSCA	“Toxic Substances Control Act” (Acto para o Controlo de Substâncias Tóxicas)

UBiA	Unidade de Biotecnologia Ambiental, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa (Financiada pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia)
UE	União Europeia
UFC	Unidades Formadoras de Colónias
UNL	Universidade Nova de Lisboa
USEPA	“United States Environmental Protection Agency” (Agência de Protecção do Ambiente dos Estados Unidos da América)
UT	Unidades de Toxicidade
V	Vanádio
VALOMAT	Acrónimo do projecto Europeu intitulado “New Civil Engineering Materials Based on Bottom Ash Valorisation” (Novos Materiais para a Engenharia Civil Baseados na Valorização de Escórias)
VOC	“Volatile Organic Compounds” (Compostos Orgânicos Voláteis)
XRD	“X-Ray Diffraction” (Técnicas de difracção de raios-X)
Zn	Zinco

SIMBOLOGIA

\cong	Aproximadamente igual
σ	Desvio padrão
\geq	Maior ou igual
\pm	Mais ou menos
\leq	Menor ou igual
\bar{X}	Valor médio

ÍNDICE TEMÁTICO

Capítulo 1

Introdução	1
1.1 Aspectos gerais da incineração de RSU	2
1.2 Produção, ao nível europeu, de escórias resultantes da incineração de RSU	3
1.3 Importância da valorização das escórias resultantes da incineração de RSU	3
1.4 Potenciais desvantagens da valorização das escórias em materiais para a construção civil	4
1.5 Breve descrição do projecto europeu Valomat	6
1.6 Objectivos do presente trabalho	7
1.7 Estrutura do presente trabalho	7
1.8 Envolvimento do candidato no projecto Valomat e nos trabalhos publicados ou apresentados em reuniões nacionais ou internacionais	10

Capítulo 2

O Papel da Incineração na Gestão Integrada dos RSU: O Problema da Produção de Escórias	11
2.1 Resumo	12
2.2 A problemática da definição de RSU: Implicações na sua quantificação	13
2.3 Alguns dados sobre a produção e a gestão de RSU na América do Norte e na Europa	16
2.3.1 Produção e gestão de RSU na América do Norte	18
2.3.1.1 Canadá	18
2.3.1.2 Estados Unidos da América	20
2.3.2 Produção e gestão de RSU na Europa	22
2.4 O Papel das tecnologias de incineração na gestão dos RSU	38
2.4.1 Alguns aspectos históricos sobre a origem da incineração de resíduos	38
2.4.2 Os primórdios das tecnologias de incineração de RSU	39
2.4.3 Breve descrição dos fundamentos da conversão térmica dos RSU	45
2.4.4 A modernidade das tecnologias de incineração dos RSU	58
2.5 Produção de materiais sólidos nas centrais de incineração de RSU: Alguns dados sobre a produção de escórias na Europa	65

Capítulo 3

Aspectos técnicos e legislativos sobre a valorização de escórias através da produção de materiais para a construção civil	69
3.1 Resumo	70
3.2 Algumas propriedades físicas e químicas das escórias das centrais de incineração de RSU	71
3.2.1 Fracção de materiais rejeitados a partir das escórias	71
3.2.2 Fracção das escórias que se obtém após a remoção dos materiais rejeitados	72
3.2.3 Teor de água nas escórias	73

Capítulo 3 (cont.)	
3.2.4 Conteúdo em materiais ferrosos	73
3.2.5 Conteúdo em partículas finas e grosseiras	75
3.2.6 Composição mineralógica geral	75
3.2.7 Alcalinidade das escórias	76
3.2.8 Composição química elementar das escórias	77
3.3 Usos potenciais das escórias das centrais de incineração de RSU na construção civil	81
3.3.1 Principais usos das escórias na construção civil e principais factores que condicionam a sua valorização	81
3.3.2 Uso potencial das escórias em betões destinados a construções no sub-solo	85
3.3.3 Uso das escórias em materiais destinados à recuperação de minas e pedreiras	89
3.3.3.1 Importância da recuperação de minas e pedreiras abandonadas ou em fim-de-vida	89
3.3.3.2 Resumo das principais técnicas de recuperação de zonas de extracção mineral abandonadas	93
3.3.3.3 Vantagens resultantes do uso de escórias na produção de materiais de enchimento de antigas pedreiras ou minas	95
3.3.3.4 Possíveis limitações da valorização das escórias nos materiais de enchimento	96
3.3.3.5 Características gerais dos materiais de enchimento contendo escórias	97
3.3.4 Actos legislativos e regulamentos ambientais europeus mais importantes, relacionados com a valorização de resíduos na construção civil	97
3.3.5 A noção da ecocompatibilidade	118
3.4 O projecto europeu VALOMAT e a noção de ecocompatibilidade	123
3.5 Objectivos do presente trabalho e a noção de ecocompatibilidade	125
Capítulo 4	
Avaliação do Potencial Tóxico e Ecotóxico Intrínseco das Escórias Brutas	129
4.1 Resumo	130
4.2 Metodologia de avaliação do potencial tóxico e ecotóxico intrínseco	131
4.2.1 Objectivo	131
4.2.2 Modelo conceptual	132
4.2.3 Noção de propriedade intrínseca de um determinado material	137
4.3 Material e Métodos	138
4.3.1 Critérios de selecção das centrais de incineração de RSU. Características gerais das centrais seleccionadas para a recolha das escórias	138
4.3.2 Colheita, transporte e preservação das amostras de escórias	141
4.3.3 Pré-tratamento das escórias	142
4.3.4 Ensaio de lixiviação e preservação dos lixiviados	143
4.3.5 Caracterização química dos lixiviados	144
4.3.6 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados	148
4.3.7 Caracterização elementar das escórias	154
4.4 Resultados e Discussão	156
4.4.1 Caracterização visual das escórias, distribuição das partículas por classes de dimensão granulométrica e teores de humidade	156

Capítulo 4 (cont.)	
4.4.2 Caracterização elementar das escórias	160
4.4.3 Caracterização química dos lixiviados das escórias	164
4.4.3.1 Parâmetros não metálicos	164
4.4.3.2 Parâmetros metálicos	169
4.4.3.3 Classificação do potencial tóxico intrínseco das escórias, tendo por base a proposta francesa CEMWE modificada	174
4.4.3.4 Ordenação das escórias em função do nível de toxicidade	175
4.4.4 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados das escórias	178
4.4.4.1 Resultados obtidos nos ensaios com bioindicadores	178
4.4.4.2 Classificação do potencial ecotóxico intrínseco das escórias, tendo por base a proposta francesa CEMWE modificada	181
4.4.4.3 Ordenação das escórias em função do nível de ecotoxicidade, recorrendo ao sistema TCS	182
4.4.5 Selecção das escórias para a produção dos novos materiais	186
Capítulo 5	
Avaliação dos Potenciais Tóxico e Ecotóxico Intrínsecos dos Novos Materiais	190
5.1 Resumo	191
5.2 Produção dos novos materiais	192
5.2.1 Metodologia utilizada e principais objectivos	192
5.2.2 Aspectos técnicos gerais da estabilização/solidificação de escórias por ligantes hidráulicos e objectivos da fase de desenvolvimento das novas formulações	193
5.2.3 Aspectos técnicos particulares da estabilização/solidificação de escórias por ligantes hidráulicos	196
5.2.4 Pré-tratamento das escórias seleccionadas tendo em vista a sua utilização nas matrizes dos novos materiais	198
5.2.5 Formulações dos novos materiais	198
5.3 Metodologia de avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos	202
5.4 Material e Métodos	203
5.4.1 Transporte e preservação dos novos materiais	203
5.4.2 Pré-tratamento dos novos materiais	204
5.4.3 Ensaio de lixiviação e preservação dos lixiviados	204
5.4.4 Caracterização química dos lixiviados	205
5.4.5 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados	206
5.5 Resultados e Discussão	207
5.5.1 Aspecto macroscópico dos novos materiais	207
5.5.2 Caracterização química dos lixiviados dos novos materiais	208
5.5.2.1 Parâmetros não metálicos	208
5.5.2.2 Parâmetros metálicos	213
5.5.2.3 Classificação do potencial tóxico intrínseco dos novos materiais, tendo por base a proposta francesa CEMWE modificada	218
5.5.2.4 Ordenação dos novos materiais em função do nível de toxicidade	219
5.5.3 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos novos materiais	220
5.5.3.1 Resultados obtidos nos ensaios com bioindicadores	220

Capítulo 5 (cont.)

5.5.3.2 Classificação do potencial ecotóxico intrínseco dos novos materiais, tendo por base a proposta francesa CEMWE modificada	225
5.5.3.3 Ordenação dos novos materiais em função do nível de ecotoxicidade, recorrendo ao sistema TCS	226
5.5.4 Selecção dos novos materiais para a realização de ensaios adicionais	228

Capítulo 6

Avaliação dos Potenciais Tóxico e Ecotóxico Efectivos dos Novos Materiais	232
6.1 Resumo	233
6.2 Avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos através de um ensaio de lixiviação de curta duração	234
6.2.1 Metodologia de avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos	234
6.2.2 Vantagens e desvantagens da utilização de um ensaio de lixiviação de curto termo	235
6.3 Material e Métodos	237
6.3.1 Materiais ensaiados	237
6.3.2 Transporte e armazenamento dos materiais	238
6.3.3 Determinação da humidade dos materiais ensaiados	239
6.3.4 Ensaio de lixiviação e preservação dos lixiviados	239
6.3.5 Caracterização química dos lixiviados compostos	241
6.3.6 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados compostos	241
6.3.7 Caracterização elementar dos novos materiais seleccionados	242
6.4 Resultados e Discussão	244
6.4.1 Teores de humidade e caracterização elementar dos novos materiais seleccionados	244
6.4.2 Caracterização química dos lixiviados dos novos materiais	251
6.4.2.1 Parâmetros não metálicos	251
6.4.2.2 Parâmetros metálicos	257
6.4.2.3 Ordenação dos novos materiais em função do nível de toxicidade	260
6.4.3 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos novos materiais	263
6.4.3.1 Resultados obtidos nos ensaios com bioindicadores	263
6.4.3.2 Ordenação dos novos materiais em função do nível de ecotoxicidade, por recurso ao sistema TCS	267
6.4.4 Selecção dos novos materiais para a realização dos ensaios de biolixiviação e de lixiviação química à escala piloto	269

Capítulo 7

Avaliação do Comportamento Químico dos Novos Materiais Quando Submetidos à Biolixiviação	271
7.1 Resumo	272
7.2 Biodeterioração microbiana de materiais estabilizados/solidificados	273
7.2.1 Noções gerais	273
7.2.2 Processos gerais de biodeterioração	275
7.2.3 Alguns factores que condicionam os processos de biodeterioração	279
7.3 Metodologias destinadas à avaliação da biodeterioração de materiais estabilizados/solidificados	287

Capítulo 7 (cont.)

7.4 Objectivo e princípio do método de biolixiviação utilizado	294
7.5 Material e Métodos	296
7.5.1 Agente lixiviante	296
7.5.2 Origem do inóculo e modo de inoculação	297
7.5.3 Ensaio de controlo da actividade biológica do inóculo	298
7.5.4 Procedimento do ensaio de biolixiviação e modo de incubação dos meios	299
7.5.5 Pré-tratamento e caracterização dos biolixiviados	303
7.5.6 Contagem de células e identificação microbiana	304
7.5.7 Materiais submetidos ao ensaio de biolixiviação	309
7.5.8 Transporte e armazenamento dos materiais	310
7.6 Resultados e Discussão	310
7.6.1 Caracterização química dos biolixiviados	310
7.6.1.1 Parâmetros não metálicos	310
7.6.1.2 Parâmetros metálicos	323
7.6.2 Caracterização microbiológica dos biolixiviados	326

Capítulo 8

Avaliação dos Potenciais Tóxico e Ecotóxico dos Novos Materiais em Ensaio de Lixiviação de Longo Prazo	333
8.1 Resumo	334
8.2 Avaliação do comportamento, à lixiviação, de resíduos ou materiais contendo Resíduos, sob condições específicas	335
8.2.1 Ensaio de lixiviação de curta e longa duração	335
8.2.2 A norma europeia ENV 12920	337
8.2.3 Relação entre o trabalho desenvolvido e a norma europeia ENV 12920	341
8.3 Cenários de utilização e de exposição ambiental dos novos materiais	344
8.3.1 Cenários de exposição ambiental para os novos materiais destinados ao enchimento de antigas zonas de extracção mineral	344
8.3.2 Cenário de exposição ambiental para os novos materiais destinados à construção, no sub-solo, de paredes diafragma	346
8.4 Material e Métodos	347
8.4.1 Condições experimentais dos ensaios de lixiviação a longo termo, à escala laboratorial	347
8.4.2 Medição do teor de humidade nos materiais ensaiados	357
8.4.3 Colheita e colocação do solo nos pilotos P5 a P7	358
8.4.4 Caracterização físico-química do solo utilizado nos pilotos P5 a P7	359
8.4.5 Caracterização química dos lixiviados dos pilotos P1 a P10	359
8.4.6 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos pilotos P1 a P10	359
8.4.7 Materiais submetidos aos ensaios de lixiviação de longa duração	359
8.5 Resultados e Discussão	362
8.5.1 Cenário C1	362
8.5.1.1 Caracterização química dos lixiviados	362
8.5.1.2 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados	371
8.5.2 Cenário C2	379
8.5.2.1 Factores de exposição ambiental e caracterização química dos lixiviados	379

Capítulo 8 (cont.)	
8.5.2.2 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados	389
8.5.3 Cenário C3	395
8.5.3.1 Factores de exposição ambiental e caracterização química dos lixiviados	395
8.5.3.2 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados	403
Capítulo 9	
Conclusões	407
9.1 Potenciais tóxicos e ecotóxicos intrínsecos das escórias brutas	408
9.2 Potenciais tóxicos e ecotóxicos intrínsecos dos novos materiais	409
9.3 Potenciais tóxicos e ecotóxicos efectivos dos novos materiais	411
9.4 Comportamento químico dos novos materiais à biolixiviação	412
9.5 Potenciais tóxico e ecotóxico dos novos materiais em ensaios de lixiviação de longo prazo	412
9.6 Horizontes para trabalhos futuros	415
Referências	418

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Composição média dos RSU, expressa em percentagem, produzidos no Canadá, em 1995	18
Figura 2.2	Produção de RSU e resíduos de demolições, nas quatro províncias do Canadá com maior produção destes resíduos, nos anos de 1996, 1998 e 2000	19
Figura 2.3	Composição média dos RSU, expressa em percentagem, produzidos nos EUA, em 1990	20
Figura 2.4	Composição média dos RSU, expressa em percentagem, produzidos nos EUA, em 2000	20
Figura 2.5	Capacidade de incineração, expressa por milhão de habitantes, nos EUA, no ano 2000	23
Figura 2.6	Composição percentual dos RSU produzidos no espaço socio-económico dos Estados-Membros da EEA, definida a partir dos dados, de 1998, do ETC/W	27
Figura 2.7	Percentagens de resíduos sólidos totais, gerados no período de 1985-1996, depositados em aterros de três países da UE e da região da Catalunha	30
Figura 2.8	Percentagens de resíduos sólidos totais, gerados no período de 1985-1996, submetidos a reciclagem, em três países da UE e na região da Catalunha	31
Figura 2.9	Percentagens de resíduos sólidos totais, gerados no período de 1985-1996, submetidos a incineração, em três países da UE e na região da Catalunha	31
Figura 2.10	Percentagens de resíduos sólidos totais gerados na Dinamarca e Alemanha, no período de 1985-1996, submetidos a outros tipos de tratamento	32
Figura 2.11	Percentagens de RSU submetidos a deposição em aterro ou a tratamentos, na UE, no período de 1985 a 1990	32
Figura 2.12	Percentagens de RSU submetidos a deposição em aterro ou a tratamentos, na UE, no ano de 1995	32
Figura 2.13	Composição média dos RSU gerados em Portugal, no ano 2000, por tipo de materiais	35
Figura 2.14	Tratamento, valorização e destino final dos RSU gerados em Portugal, no ano 2000	36
Figura 2.15	Forno de incineração de RSU em módulos celulares, desenvolvido pela Horsefall Destructor Company of Leeds	40
Figura 2.16	Grelha de Martin, com movimentos alternados de retroacção, patenteada em 1926	42
Figura 2.17	Esquema do forno de Vølund, instalado em Bâle, em 1942, mostrando o sistema originalmente instalado, com recirculação de gases, e o sistema posteriormente modificado, sem recirculação de gases	43
Figura 2.18	Esquema do sistema de incineração Von Roll, instalado em Berna, em 1954	44
Figura 2.19	Fluxo de materiais sólidos numa central de incineração de RSU: massas médias de materiais sólidos gerados na combustão de uma tonelada de RSU	66

Figura 3.1	Distribuição da massa seca de uma amostra de escórias, de uma unidade de incineração de RSU, localizada nos EUA, por diferentes fracções de dimensão das partículas	76
Figura 3.2	Categorias de materiais de construção, de acordo com as caracterizações orgânica e do potencial poluente previstas no BMD	114
Figura 3.3	Esquema global da inter-relação dos diferentes termos considerados na avaliação da ecocompatibilidade de resíduos ou de materiais contendo resíduos	121
Figura 3.4	Esquema conservador do princípio da ecocompatibilidade, utilizado no presente trabalho e no projecto VALOMAT	128
Figura 4.1	Diagrama conceptual de avaliação do carácter ecotóxico de um material residual, segundo a proposta francesa CEMWE	134
Figura 4.2	Diagrama conceptual de avaliação do carácter ecotóxico das escórias analisadas no presente trabalho	135
Figura 4.3	Aspecto macroscópico de pequenas amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1	156
Figura 4.4	Distribuição acumulada das partículas das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1, por diferentes classes granulométricas	158
Figura 4.5	Ordenação das amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1, em função do nível crescente de toxicidade dos lixiviados	178
Figura 4.6	Ordenação das amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1, em função do nível crescente de ecotoxicidade dos lixiviados, para as situações em que o pH inicial dos lixiviados foi ou não corrigido, relativamente ao bioindicador <i>V. fischeri</i>	187
Figura 5.1	Aspecto macroscópico da estrutura interna dos materiais 5895 e 5935, desenvolvidos, respectivamente, para o enchimento de antigas minas ou pedreiras e para construções no sub-solo	207
Figura 5.2	Ordenação das formulações dos novos materiais e dos materiais de referência, em função do nível crescente de toxicidade dos seus lixiviados, tendo por base o índice de toxicidade química desenvolvido a partir da proposta técnica CEMWE	220
Figura 5.3	Ordenação dos novos materiais, em função do nível crescente de ecotoxicidade dos lixiviados, para as situações em que o pH inicial dos lixiviados foi ou não corrigido, relativamente ao bioindicador <i>V. fischeri</i>	227
Figura 6.1	Esquematisação dos principais passos do ensaio de lixiviação definido na norma francesa AFNOR NF X31-211	241
Figura 6.2	Valores médios e desvios padrão do pH, condutividade e Cl ⁻ nos lixiviados compostos dos novos materiais e dos materiais de referência, obtidos pela norma de lixiviação NF X31-211. Percentagens de matéria seca determinadas nas matrizes sólidas dos materiais	252
Figura 6.3	Concentrações médias e desvios padrão do azoto amoniacal, fluoretos, sulfatos e CQO nos lixiviados compostos dos novos materiais e nos materiais de referência, obtidos pela norma de lixiviação NF X31-211	253
Figura 6.4	Valores médios e desvios padrão dos nitritos nos lixiviados compostos dos novos materiais e dos materiais de referência, obtidos pela norma de lixiviação AFNOR NF X31-211	256

Figura 6.5	Valores médios e desvios padrão do Al nos lixiviados compostos dos novos materiais e dos materiais de referência, obtidos pela norma de lixiviação AFNOR NF X31-211	257
Figura 6.6	Ordenação dos novos materiais e dos materiais de referência, em função do nível crescente de toxicidade dos seus lixiviados, tendo por base o índice de toxicidade química desenvolvido a partir dos valores limite indicados no regulamento FRSW	261
Figura 6.7	Ordenação dos novos materiais B2/1, B2/2, I1/1, B3/1, B3/2 e D1/1, e dos materiais de referência Ref_1 e Ref_2, em função do nível crescente de ecotoxicidade dos lixiviados compostos, para as situações em que o pH inicial dos lixiviados foi ou não corrigido, relativamente ao bioindicador <i>V. fischeri</i>	268
Figura 7.1	Esquematisação dos ensaios de biolixiviação, relativamente às diferentes condições de ensaio, preparadas no tempo $t=0$, e aos diferentes tempos de incubação em que foram recolhidos os biolixiviados	302
Figura 7.2	Dois materiais monolíticos submetidos à situação experimental A+MN+I, após 14 e 21 dias de incubação	302
Figura 7.3	Diagrama da identificação das colónias de bactérias, isoladas a partir dos biolixiviados, por recurso a meios selectivos	306
Figura 7.4	Variação dos valores médios do pH, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN	311
Figura 7.5	Variação dos valores médios da condutividade, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN	312
Figura 7.6	Variação dos valores médios de cloretos, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN	313
Figura 7.7	Variação dos valores médios de sulfatos, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN	314
Figura 7.8	Variação dos valores médios do azoto amoniacal, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN	315
Figura 7.9	Variação dos valores médios do COD (expressos em C), em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I, A+MN e MN+C+I	316
Figura 7.10	Variação dos valores médios do Al, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN	324

Figura 7.11	Variação dos valores médios das UFC, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I, A+MN e MN+C+I	327
Figura 8.1	Fluxograma da metodologia da norma europeia ENV 12920	342
Figura 8.2	Cenários de utilização dos novos materiais considerados para a avaliação do comportamento à lixiviação, a longo prazo	345
Figura 8.3	Esquemática dos pilotos P1 a P4, destinados ao estudo, a longo prazo, do comportamento à lixiviação dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, para o cenário C1	349
Figura 8.4	Pormenores da montagem dos pilotos P1 a P4, da bomba peristáltica e do material B2/1 submerso em água, antes da selagem da tampa do piloto P2	350
Figura 8.5	Camada drenante de material silicioso colocada no fundo dos pilotos P5 a P7	351
Figura 8.6	Camada de solo crivado colocada sobre a camada drenante do material silicioso	352
Figura 8.7	Remoção dos materiais monolíticos dos moldes originais para posterior pesagem e colocação nos pilotos e aspecto dos pilotos P5 e P6 após a colocação da camada superficial de solo crivado	352
Figura 8.8	Esquemática dos pilotos P5 a P7, destinados ao estudo, a longo prazo, do comportamento à lixiviação dos materiais B2/1 e B2/2, para o cenário C2	354
Figura 8.9	Amostras monolíticas B2/2 e B2/1 no interior dos pilotos P8 e P9, respectivamente	356
Figura 8.10	Esquemática dos pilotos P8, P9 e P10, destinados ao estudo, a longo prazo, do comportamento à lixiviação dos materiais B2/1 e B2/2, para o cenário C3	357
Figura 8.11	Evolução dos valores de pH e condutividade e das concentrações de COD e cloretos no afluente e nos lixiviados dos pilotos P1 a P4, em função da razão L/A acumulada	363
Figura 8.12	Evolução das concentrações de N-NH_4^+ , SO_4^{2-} e Al no afluente e nos lixiviados dos pilotos P1 a P4, em função da razão L/A acumulada	364
Figura 8.13	Variação dos logaritmos das emissões acumuladas de COD, Cl^- , SO_4^{2-} e Al em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas, ao longo dos ensaios de lixiviação de longo prazo, nos pilotos P1, P2 e P3	365
Figura 8.14	Variação dos logaritmos das emissões acumuladas de NH_4^+ em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas, ao longo dos ensaios de lixiviação de longo prazo, nos pilotos P1, P2 e P3	366
Figura 8.15	Variação das temperaturas atmosféricas (medidas entre as 14 e as 16 horas), da superfície do solo e a 15 cm de profundidade, no decurso dos ensaios de lixiviação nos pilotos P5 a P7	382
Figura 8.16	Variação de temperaturas ao longo do ensaio de lixiviação no piloto P5 e dias em que foi registada precipitação e sua intensidade	383
Figura 8.17	Intensidade de toda a precipitação que ocorreu sobre os pilotos P5 a P7, durante o ensaio de lixiviação de longo termo relativo ao cenário C2, e momentos das colheitas de amostras dos lixiviados dos pilotos, destinadas às caracterizações química e ecotoxicológica	384

Figura 8.18	Evolução dos valores de condutividade e pH e das concentrações de cloretos e COD nos lixiviados dos pilotos P5 a P7 e P10, em função da razão L/A acumulada	385
Figura 8.19	Evolução das concentrações de sulfatos nos lixiviados dos pilotos P5 a P7 e P10, em função da razão L/A acumulada	386
Figura 8.20	Variação dos logaritmos das emissões acumuladas de Cl^- , COD e SO_4^{2-} em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas, ao longo dos ensaios de lixiviação de longo prazo, nos pilotos P5 e P6	388
Figura 8.21	Variação da temperatura atmosférica (medida entre as 14 e as 16 horas) a que os materiais B2/1 e B2/2 foram submetidos no decurso dos ensaios de lixiviação nos pilotos P8 e P9	395
Figura 8.22	Variação da temperatura atmosférica, dias em que ocorreu precipitação sobre os materiais colocados nos pilotos P8 e P9 e sua intensidade	396
Figura 8.23	Intensidade de toda a precipitação que ocorreu sobre os pilotos P8 e P9, durante o ensaio de lixiviação de longo termo relativo ao cenário C3, e momentos das colheitas de amostras dos lixiviados de ambos os pilotos, destinadas às caracterizações química e ecotoxicológica	397
Figura 8.24	Evolução dos valores de condutividade e pH e das concentrações de cloretos e COD nos lixiviados dos pilotos P8 e P9, em função da razão L/A acumulada	398
Figura 8.25	Evolução das concentrações de sulfatos e alumínio nos lixiviados dos pilotos P8 e P9, em função da razão L/A acumulada	399
Figura 8.26	Variação dos logaritmos das emissões acumuladas de Cl^- , COD, SO_4^{2-} e Al em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas, ao longo dos ensaios de lixiviação de longo prazo, nos pilotos P8 e P9	402

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1	Produções de resíduos domésticos e RSU, em 1995 ou num ano posterior, nos países membros da EEA	15
Quadro 2.2	Distribuição das unidades de incineração de RSU, com recuperação de energia, e capacidades de incineração instaladas, por regiões, nos EUA, no ano 2000	22
Quadro 2.3	Produções médias diárias, <i>per capita</i> , de resíduos domésticos e resíduos resultantes das actividades comerciais, em diversos países europeus, obtidas pelo inquérito do Centro Europeu Temático sobre Resíduos e publicados pela OECD/Eurostat	24
Quadro 2.4	Produção de RSU e sua composição, por categorias de resíduos, em diversos países europeus: produção total anual e produção anual, <i>per capita</i> , de RSU, para os anos de 1993, 1994, 1995 ou 1996	26
Quadro 2.5	Partição média de metais voláteis nos RSU e nos fluxos de resíduos gerados numa central de incineração de RSU	56
Quadro 2.6	Emissões médias estimadas de diferentes poluentes atmosféricos, gerados a partir de unidades de incineração de RSU, em diferentes períodos do século XX	59
Quadro 3.1	Composição média, estabelecida por classificação visual, das escórias que não são retidas nos crivos dos materiais rejeitados, em centrais de incineração de RSU	73
Quadro 3.2	Teores de humidade determinados em diferentes amostras de escórias de centrais de incineração de RSU	74
Quadro 3.3	Teores de materiais ferrosos em escórias de centrais de incineração de RSU	74
Quadro 3.4	Principais fases minerais nas escórias das centrais de incineração de RSU	77
Quadro 3.5	Composição elementar das escórias de centrais de incineração de RSU, da litosfera e de solos	79
Quadro 3.6	Estimativas anuais, efectuadas em 1998, do consumo de betão, na Europa e em França, para estruturas destinadas a construções no sub-solo	86
Quadro 3.7	Límites das categorias de classificação das escórias, resultantes da incineração de RSU, segundo a Circular Ministerial francesa de 9 de Maio de 1994	102
Quadro 3.8	Límites máximos admissíveis para materiais estabilizados/solidificados, segundo o Regulamento Francês sobre Resíduos Estabilizados (FRSW), de 18 de Dezembro de 1992	103
Quadro 3.9	Níveis de valorização e deposição de materiais residuais, em função dos limites máximos definidos no guia germânico LAGA	105
Quadro 3.10	Valores limite de valorização de resíduos, definidos no guia germânico LAGA, com base na sua caracterização elementar	106
Quadro 3.11	Valores limite de valorização de resíduos, definidos no guia germânico LAGA, com base na caracterização da sua fracção solúvel	107

Quadro 3.12	Valores limite de valorização de escórias de centrais de incineração de RSU, definidos no guia germânico LAGA, com base na caracterização visual e elementar	107
Quadro 3.13	Valores limite de valorização, para a classe Z2, de escórias de centrais de incineração de RSU, definidos no guia germânico LAGA, com base na caracterização da fracção solúvel	108
Quadro 3.14	Alguns exemplos de materiais de construção abrangidos pelo BMD	110
Quadro 3.15	Resumo dos limites máximos admissíveis para grupos de compostos orgânicos que deverão ser determinados nos materiais destinados à construção civil, de acordo com o BMD	110
Quadro 3.16	Ensaio de lixiviação a que os diferentes tipos de materiais de construção deverão ser submetidos, segundo o BMD	111
Quadro 3.17	Resumo dos objectivos de qualidade para os solos holandeses e das cargas poluentes máximas admissíveis para o solo, libertadas a partir de materiais destinados à construção, de acordo com o BMD	112
Quadro 3.18	Valores limite de lixiviação para resíduos destinados à deposição em aterros para resíduos inertes	117
Quadro 4.1	Parâmetros químicos e ecotoxicológicos que deverão ser determinados nos lixiviados e na matriz sólida dos materiais residuais, segundo a proposta de regulamento CEMWE	134
Quadro 4.2	Limites dos parâmetros químicos e ecotoxicológicos que permitem avaliar o carácter ecotóxico de um material residual	135
Quadro 4.3	Características gerais das centrais de incineração de RSU onde foram colhidas amostras de escórias	139
Quadro 4.4	Parâmetros químicos analisados nos lixiviados das escórias, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos	145
Quadro 4.5	Parâmetros químicos analisados na fracção líquida dos digeridos das escórias, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos	155
Quadro 4.6	Teores de humidade, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1	159
Quadro 4.7	Composição elementar média das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 e respectivos coeficientes de variação	161
Quadro 4.8	Caracterização química média dos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 e respectivos coeficientes de variação, relativamente a parâmetros químicos não metálicos	166
Quadro 4.9	Caracterização química média dos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 e respectivos coeficientes de variação, relativamente a parâmetros metálicos	170
Quadro 4.10	Fracções solúveis dos cloretos e dos elementos metálicos determinados na caracterização elementar das escórias e na caracterização química dos seus lixiviados	173
Quadro 4.11	Níveis de toxicidade das amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1, em função da caracterização química dos seus lixiviados e dos limites máximos indicados na proposta francesa de regulamento técnico CEMWE	177
Quadro 4.12	Caracterização ecotoxicológica média dos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 e respectivos coeficientes de variação	179

Quadro 4.13	Resultados da aplicação do sistema TCS aos dados ecotoxicológicos médios obtidos nos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1	185
Quadro 5.1	Composição geral dos novos materiais desenvolvidos para o enchimento de antigas minas ou pedreiras e para a construção, no sub-solo, de paredes diafragma, bem como de dois materiais de referência usados como termos de comparação	200
Quadro 5.2	Agregados finos utilizados nas formulações dos novos materiais e dos materiais de referência	201
Quadro 5.3	Parâmetros químicos analisados nos lixiviados dos novos materiais, normas utilizadas e resumo das metodologias analíticas	205
Quadro 5.4	Caracterização química média dos lixiviados dos novos materiais e respectivos coeficientes de variação, relativamente aos parâmetros químicos não metálicos	209
Quadro 5.5	Caracterização química média dos lixiviados dos novos materiais e respectivos coeficientes de variação, relativamente aos parâmetros metálicos	214
Quadro 5.6	Caracterização ecotoxicológica média dos lixiviados dos novos materiais e respectivos coeficientes de variação	221
Quadro 6.1	Códigos atribuídos às formulações dos novos materiais submetidos à avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos	238
Quadro 6.2	Parâmetros químicos analisados nos lixiviados compostos de seis dos novos materiais, normas utilizadas e resumo das metodologias analíticas	242
Quadro 6.3	Parâmetros físico-químicos suplementares analisados nos lixiviados compostos de seis dos novos materiais, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos	243
Quadro 6.4	Metais analisados na fracção líquida dos digeridos dos novos materiais seleccionados, normas utilizadas e metodologias analíticas	245
Quadro 6.5	Teores de humidade, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, dos novos materiais B2/1, B2/2, B3/1, B3/2, D1/1 e I1/1	245
Quadro 6.6	Composição elementar média dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras (B2/1, B2/2 e I1/1) e do material de referência Ref_1	247
Quadro 6.7	Composição elementar média dos materiais destinados a construções no sub-solo (B3/1, B3/2 e D1/1) e do material de referência Ref_2	248
Quadro 6.8	Emissão de elementos metálicos a partir dos materiais B2/1, B2/2, I1/1 e Ref_1, com base na caracterização química dos lixiviados compostos obtidos pela norma AFNOR NF X31-211	258
Quadro 6.9	Emissão de elementos metálicos a partir dos materiais B3/1, B3/2, D1/1 e Ref_2, com base na caracterização química dos lixiviados compostos obtidos pela norma AFNOR NF X31-211	259
Quadro 6.10	Caracterização ecotoxicológica média dos lixiviados compostos dos materiais B2/1, B2/2, I1/1 e Ref_1 e respectivos coeficientes de variação	264
Quadro 6.11	Caracterização ecotoxicológica média dos lixiviados compostos dos materiais B3/1, B3/2, D1/1 e Ref_2 e respectivos coeficientes de variação	265
Quadro 7.1	Algumas das principais normas internacionais destinadas à avaliação da resistência, à actividade biológica, de materiais sólidos e de substâncias solúveis em água	288

Quadro 7.2	Composição química do solvente utilizado no ensaio de biolixiviação	296
Quadro 7.3	Composição química do substrato orgânico sintético utilizado para o funcionamento da estação de tratamento de águas residuais, de alta carga, por lamas activadas	297
Quadro 7.4	Parâmetros químicos analisados nos biolixiviados, normas utilizadas e resumo das metodologias analíticas	303
Quadro 7.5	Algumas respostas metabólicas típicas das famílias de bactérias <i>Micrococcaceae</i> , <i>Pseudomonadaceae</i> , <i>Enterobacteriaceae</i> e <i>Vibrionaceae</i>	308
Quadro 7.6	Números absolutos e percentagens relativas de colónias identificadas nos ensaios de biolixiviação das amostras B2/1, B2/2, B3/1, Ref_1 e Ref_2, no conjunto dos 28 dias de incubação	331
Quadro 8.1	Dimensões e condições de operação dos pilotos P1 a P4. Características físicas dos materiais colocados no interior de cada um dos pilotos	348
Quadro 8.2	Dimensões dos pilotos P5 a P7 e características físicas dos materiais colocados no interior de cada um dos pilotos	353
Quadro 8.3	Dimensões dos pilotos P8 a P10 e características físicas dos materiais colocados no interior de cada um dos pilotos	356
Quadro 8.4	Parâmetros físico-químicos analisados no solo crivado e metodologias analíticas utilizadas para a sua quantificação	360
Quadro 8.5	Parâmetros químicos analisados nos lixiviados dos pilotos P1 a P10, normas utilizadas e resumo das metodologias analíticas	361
Quadro 8.6	Parâmetros ecotoxicológicos analisados nos lixiviados dos pilotos P1 a P10 e normas utilizadas	361
Quadro 8.7	Caracterização ecotoxicológica do lixiviante afluente aos pilotos P1 a P4, em função da razão L/A aplicada aos materiais	373
Quadro 8.8	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P1, em função da razão L/A acumulada	374
Quadro 8.9	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P2, em função da razão L/A acumulada	375
Quadro 8.10	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P3, em função da razão L/A acumulada	376
Quadro 8.11	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P4, em função da razão L/A acumulada	377
Quadro 8.12	Caracterização físico-química do solo crivado que foi introduzido nos pilotos P5 a P7	380
Quadro 8.13	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P5, em função da razão L/A acumulada	390
Quadro 8.14	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P6, em função da razão L/A acumulada	391
Quadro 8.15	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P7, em função da razão L/A acumulada	392
Quadro 8.16	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P10, em função da razão acumulada L/A, aplicada aos materiais B2/1 e B2/2, nos pilotos P5 e P6, respectivamente	393

Quadro 8.17	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P8, em função da razão L/A acumulada	404
Quadro 8.18	Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P9, em função da razão L/A acumulada	405

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais da Incineração de RSU

A incineração constitui, actualmente, uma tecnologia muito utilizada, em diversos países, para o tratamento de diferentes tipos de resíduos, entre os quais se destacam os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). Esta tecnologia tem sido encarada, em muitos casos, como uma solução complementar ao processo clássico de deposição dos RSU em aterros sanitários, uma vez que, quando colocada a montante deste, permite atingir dois dos objectivos mais importantes da gestão daqueles resíduos:

- a) Redução significativa do volume de resíduos sólidos a serem depositados em aterro;
- b) Recuperação de uma fracção significativa da energia resultante da combustão dos RSU.

A incineração de uma tonelada de RSU gera, em média, entre 25 a 50 kg de cinzas volantes e 250 a 300 kg de escórias (Le Goux e Le Douce, 1995; Chandler *et al.*, 1997; Ibac *et al.*, 1998). As escórias representam, portanto, uma fracção muito significativa dos sólidos gerados pela incineração de RSU.

Para além dos diferentes tipos e quantitativos de resíduos sólidos gerados com a combustão de RSU, também, sob o ponto de vista da ecotoxicidade, estes resíduos são classificados de forma distinta. Ao nível da União Europeia (UE), as cinzas volantes são consideradas como resíduos perigosos (Decisão da Comissão nº 2000/532/CE, de 3 de Maio de 2000, que substituiu os textos legislativos da Directiva do Conselho nº 94/904/CE e da Decisão da Comissão nº 94/3/CE). A sua deposição só poderá, por isso, ser efectuada em aterros destinados a este tipo de resíduos, ou, alternativamente, serem previamente submetidas a um tratamento de estabilização, antes da sua deposição em aterro para resíduos inertes.

No que concerne às escórias, estas são consideradas como resíduos minerais, que globalmente apresentam características não perigosas, sendo, por isso, mais fácil a sua valorização. Contudo, a Comissão atribuiu aos diferentes Estados-Membros, através da Decisão nº 2000/532/CE, de 3 de Maio de 2000, a responsabilidade de classificarem as escórias produzidas nos seus territórios. Nos casos em que as escórias apresentam pelo menos uma propriedade característica dos resíduos perigosos, essas deverão ser classificadas como tal.

Não existe, portanto, ao nível da UE, uma posição comum sobre o nível de perigosidade destes materiais residuais. Por isso, os diferentes actos legislativos de cada Estado-Membro

têm gerado diferentes classificações destes materiais e, conseqüentemente, têm conduzido a níveis diferenciados de valorização (Lapa *et al.*, 1999, 2001a, 2001b).

1.2 Produção, ao Nível Europeu, de Escórias Resultantes da Incineração de RSU

Não se conhece, com o necessário rigor, o montante total de escórias produzidas anualmente, na Europa, pela incineração de RSU. Estima-se que, em França, sejam produzidas, anualmente, 3×10^6 a 4×10^6 t de escórias, na Alemanha, 2×10^6 a 3×10^6 t, na Holanda, 1×10^6 t e, na Dinamarca, 420.000 t (Le Goux e Le Douce, 1995; Ibac *et al.*, 1998; van der Sloot *et al.*, 1998; Lapa *et al.*, 2001; Lapa *et al.*, 2002). Em Portugal, a produção de escórias deverá ter atingido, no ano de 2001, um valor de cerca de 174.000 t, das quais 104.000 t foram produzidas na central de incineração e valorização energética localizada na região Norte da Área Metropolitana (AM) de Lisboa (Valorsul) e 70.000 t na central de incineração e valorização energética localizada na AM do Porto (Lipor II) (Lipor, 2002; Valorsul, 2003).

1.3 Importância da Valorização das Escórias Resultantes da Incineração de RSU

Muito embora a incineração dos RSU, quando colocada a montante da linha de deposição destes resíduos, permita uma gestão temporal mais alargada dos aterros a eles destinados, a deposição das escórias, em aterros, representa a face mais actual do problema da deposição de resíduos sólidos em aterros. Este problema surgiu devido ao acréscimo anual na produção de RSU, observado em toda a Europa, bem como à adopção crescente da incineração como tecnologia de tratamento e valorização energética daqueles resíduos, ou pelo menos da sua fracção combustível. Como resultado, tem-se observado, ao nível europeu, a produção de elevadas massas de escórias e de cinzas volantes que têm de ser submetidas a deposição. Para além disso, tem-se registado o aumento destes quantitativos, ao longo dos anos.

A valorização das escórias surge, assim, como uma possibilidade técnica cuja importância é potencialmente significativa na redução dos quantitativos de resíduos sólidos a serem depositados em aterros. Considerando as suas características tipicamente minerais, as suas propriedades mecânicas e a sua composição química média, as escórias podem ser consideradas como materiais com algumas características semelhantes aos agregados naturais

utilizados em materiais de construção civil. São, aliás, conhecidas, nesse domínio, as suas aplicações em actividades ligadas à construção de estradas (Correia e Nunes, 1990; Gress *et al.*, 1991; Goacolou, *et al.*, 1995; Bruder-Hubscher, 1998; Nicolau, *et al.*, 1999; Shimaoka *et al.*, 2001; Ecke *et al.*, 2001; Pagotto, *et al.*, 2003).

Contudo, esta área da construção civil não tem sido suficiente para permitir um escoamento de quantitativos que conduzam à redução significativa dos montantes de escórias a serem depositados em aterros. A sua eventual valorização noutras actividades da construção civil, nomeadamente na produção de betões e de argamassas, destinadas ao enchimento de antigas zonas de extracção mineral, torna-se assim num passo importante no contexto da procura de novas áreas de valorização destes materiais.

Para além da potencial redução dos quantitativos de escórias depositados em aterros, a valorização destes resíduos, em materiais destinados à construção, poderá também permitir uma redução efectiva dos recursos naturais utilizados na produção daqueles materiais, de entre os quais se podem citar os agregados siliciosos e calcários. Na Holanda e na Alemanha, por exemplo, são utilizadas, por ano, 110 e 300 milhões de toneladas de agregados naturais, respectivamente (Soletanche-Bachy *et al.*, 1997). A exploração intensiva de pedreiras e areiros tem conduzido, em muitos países europeus, à redução do número de concessões de exploração de novas infraestruturas deste tipo, bem como à diminuição da oferta destes materiais e ao aumento do seu preço no mercado da construção.

1.4 Potenciais Desvantagens da Valorização das Escórias em Materiais para a Construção Civil

Os principais problemas associados à valorização das escórias, em materiais destinados à construção civil, resultam de três factores principais:

- a) A composição química das escórias, em especial no que se refere aos teores em cloretos, sulfatos e nalguns elementos metálicos, é significativamente superior à dos agregados naturais habitualmente utilizados. Este facto pode contribuir para a ocorrência de reacções químicas secundárias, em materiais cujas matrizes de base são cimentos (betões ou argamassas). Essas reacções podem conduzir à degradação progressiva da matriz solidificada, com a conseqüente redução das suas características mecânicas;

- b) Alguns dos componentes físicos das escórias não possuem uma resistência mecânica adequada, por forma a poderem ser utilizados como substitutos dos agregados naturais;
- c) A reactividade das escórias com os compartimentos ambientais, em particular com a água, é manifestamente superior à reactividade dos agregados naturais. Assim, os seus níveis de emissão de substâncias potencialmente poluentes, em especial de sais de elementos alcalinos, alcalino-terrosos e metais pesados, são consideravelmente superiores às observadas para os agregados naturais. Consequentemente, os potenciais tóxicos e ecotóxicos das escórias são tendencialmente superiores aos daqueles materiais.

A resolução destes problemas passa pela realização de um pré-tratamento às escórias, que poderá envolver diferentes passos, de entre os quais se destacam os seguintes:

- a) Remoção de constituintes físicos com resistência mecânica reduzida;
- b) Remoção de alguns constituintes metálicos, em particular dos componentes ferrosos e do alumínio;
- c) Remoção das fracções granulométricas caracterizadas pelos maiores teores em sais;
- d) Remoção das fracções granulométricas com maior capacidade de retenção de água;
- e) Maturação prévia das escórias, por contacto com o CO₂ atmosférico, de modo a permitir a carbonatação dos óxidos e hidróxidos com elevado poder alcalino. A carbonatação destes compostos conduz à redução do pH, em água, e, consequentemente, à redução da mobilidade de alguns elementos metálicos com elevada ecotoxicidade;
- f) Utilização de complexantes químicos que permitam a fixação dos elementos metálicos com maior ecotoxicidade.

A utilização destas técnicas de pré-tratamento das escórias poderá permitir a sua utilização em materiais para a construção civil, cujo valor económico é elevado, como, por exemplo, em argamassas, destinadas ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, e em betões, com resistências mecânicas médias (20 a 25 MPa), destinados a construções no sub-solo.

1.5 Breve Descrição do Projecto Europeu Valomat

Tal como se referiu anteriormente, a valorização das escórias, em materiais de construção civil, tem sido orientada, essencialmente, para as actividades da construção rodoviária. Todavia, um novo campo de aplicação tem sido desenvolvido em França, pelas empresas Inertec e Soletanche-Bachy: a valorização de escórias em materiais destinados à estabilização de minas e ao enchimento e recuperação de antigas pedreiras.

Esta nova área da valorização das escórias, conjuntamente com a produção de betões, com resistências mecânicas médias, para construções no sub-solo, constituíram os objectos principais dos estudos desenvolvidos no projecto europeu designado por VALOMAT (“New civil engineering materials based on bottom ash valorisation”), no qual a UBiA/FCT/UNL participou como parceiro.

O projecto VALOMAT foi aprovado pela Comissão Europeia, em 1998, no âmbito do programa Brite-Euram III, tendo envolvido a participação de sete parceiros, de diferentes países da UE: Soletanche-Bachy (França), Solvay (Bélgica), Sobry (Bélgica), Inertec (França), Insavalor (França), RWTH Aachen (Alemanha) e UBiA/FCT/UNL (Portugal). O objectivo principal deste projecto consistiu no desenvolvimento de novos materiais para a construção civil, tendo por base a valorização de escórias resultantes da incineração de RSU.

A principal componente de inovação deste projecto residiu no desenvolvimento de novos materiais, que pudessem ser utilizados em duas aplicações que haviam sido pouco estudadas até à data do início do projecto:

- a) O enchimento e recuperação de antigas minas ou pedreiras;
- b) A construção, no sub-solo, de paredes diafragma.

A evolução do trabalho, no projecto, teve como base o seguinte plano de acções:

- a) Colheita de amostras de escórias, em quatro países europeus (Bélgica – três unidades de incineração; França, Itália e Alemanha – uma unidade de incineração, em cada país);
- b) Caracterização física, química, mineralógica e ecotoxicológica das escórias brutas, tendo em vista a selecção das escórias mais adequadas ao desenvolvimento dos novos materiais;
- c) Desenvolvimento de formulações para os novos materiais;

- d) Caracterização física, química, mineralógica, mecânica e ecotoxicológica dos novos materiais, tendo em vista a selecção dos materiais mais adequados às utilizações previstas;
- e) Avaliação, a longo prazo, do comportamento físico, químico, mecânico e ecotoxicológico dos materiais seleccionados;
- f) Desenvolvimento industrial de uma tecnologia de produção dos novos materiais.

À equipa da UBiA foi atribuída a responsabilidade de desenvolver e executar uma metodologia que permitisse avaliar os níveis tóxico e ecotóxico das escórias brutas e dos novos materiais.

Esta avaliação encontra-se prevista no conceito de ecocompatibilidade de resíduos e de materiais contendo resíduos, o qual foi desenvolvido em França. Todavia, muito poucas equipas têm dedicado um esforço significativo de investigação, nesta área específica da ecocompatibilidade. São, contudo, de destacar os trabalhos desenvolvidos por Texier *et al.* (1999), Ferrari e Férard (1999a, b, c), Masfaraud *et al.* (1999) e Poly *et al.* (1999). Muitos destes trabalhos foram realizados no âmbito do programa de investigação francês que esteve na base da noção da ecocompatibilidade.

Através do projecto VALOMAT, a noção da ecocompatibilidade foi aplicada, pela primeira vez, ao nível europeu, tendo sido a equipa da UBiA responsável pelo desenvolvimento da avaliação dos níveis tóxico e ecotóxico das escórias brutas e dos materiais destinados à construção civil.

Até ao início do projecto VALOMAT, muito pouco era conhecido sobre o risco ecotoxicológico associado a materiais destinados à construção civil. A partir dos resultados obtidos ficou demonstrada a necessidade de se complementar a clássica avaliação química dos lixiviados, destes materiais, com a avaliação das suas propriedades ecotóxicas, sempre que se pretender avaliar o seu impacte ambiental.

1.6 Objectivos do Presente Trabalho

No presente trabalho serão apresentados alguns dos resultados experimentais obtidos no decurso do projecto VALOMAT.

Os objectivos operacionais, definidos para a presente dissertação, foram os seguintes:

- 1) **Avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos das escórias brutas** – Esta avaliação permitiu determinar quais as escórias que apresentavam os níveis tóxico e ecotóxico intrínsecos mais reduzidos. A integração dos resultados obtidos nesta avaliação com os resultados físicos, químicos, mineralógicos e mecânicos, obtidos pelas restantes equipas, permitiu seleccionar as escórias mais adequadas à produção dos novos materiais;
- 2) **Avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos dos novos materiais** – A metodologia desenvolvida na sequência do objectivo anterior foi aplicada, de modo idêntico, aos novos materiais desenvolvidos. Foram assim identificados os materiais estabilizados/solidificados com os menores níveis tóxicos e ecotóxicos associados. A integração destes resultados com os obtidos nas avaliações físicas, químicas, mecânicas e reológicas dos novos materiais, permitiu seleccionar as formulações mais adequadas, para cada uma das duas aplicações seleccionadas;
- 3) **Avaliação dos níveis tóxico e ecotóxico efectivos dos novos materiais** – Atendendo a que os potenciais intrínsecos podem não representar os níveis tóxico e ecotóxico efectivamente observados em condições reais, foi aplicada uma metodologia que permitiu avaliar, sob condições laboratoriais, os níveis tóxico e ecotóxico dos novos materiais, sem se proceder à alteração das suas matrizes solidificadas. Estes níveis tóxico e ecotóxico foram designados por “potenciais efectivos”;
- 4) **Avaliação do comportamento dos novos materiais à biolixiviação** – Entre os inúmeros factores que podem afectar o comportamento químico dos materiais à lixiviação, encontra-se a actividade biológica dos meios em que estes são utilizados. Tendo em vista o estudo desse factor, foi desenvolvida uma metodologia que, sob condições laboratoriais, permitiu avaliar a emissão de substâncias químicas, a partir dos novos materiais, submetidos a um meio com actividade biológica induzida. Esta metodologia foi designada por “ensaio de biolixiviação”;
- 5) **Avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico dos novos materiais, em ensaios de lixiviação de longa duração** – Considerando (a) que o comportamento químico dos materiais estabilizados/solidificados pode ser condicionado pelos factores bióticos e abióticos dos locais em que eles são utilizados/depositados, (b) que esses factores actuam geralmente em longas escalas temporais, e (b) que a norma europeia ENV 12920 obriga ao estudo desse comportamento em ensaios de longo termo, sob condições específicas de exposição ambiental, foram definidos cenários de utilização dos novos materiais. Estes

cenários foram simulados em pilotos à escala laboratorial (lisímetros). Estes ensaios de lixiviação tiveram uma duração de aproximadamente um ciclo anual, durante o qual os lixiviados foram recolhidos e caracterizados, em função de parâmetros químicos e ecotoxicológicos.

Os ensaios de lixiviação, de longo termo, permitiram determinar os níveis tóxico e ecotóxico dos novos materiais, sob condições de exposição tão próximas quanto possível das condições reais de utilização.

1.7 Estrutura do Presente Trabalho

Para além deste capítulo introdutório (Capítulo 1), a presente dissertação é constituída por sete capítulos adicionais e pelas conclusões gerais dos trabalhos experimentais desenvolvidos.

Os segundo e terceiro capítulos fazem parte da revisão bibliográfica, realizada sobre dois temas directamente relacionados com a presente dissertação. No Capítulo 2, apresenta-se e discute-se a informação disponível sobre o papel da incineração na gestão integrada dos RSU. No final desse capítulo, aborda-se o problema da produção e destino final dos resíduos sólidos produzidos no decurso da incineração de RSU. No Capítulo 3, apresentam-se e discutem-se os principais aspectos técnicos e legislativos, relacionados com a valorização das escórias na produção de materiais para a construção civil.

Os capítulos quarto ao oitavo são constituídos pela apresentação dos trabalhos experimentais desenvolvidos e dos resultados obtidos, bem como da sua discussão. O Capítulo 4 é dedicado à apresentação dos resultados obtidos na caracterização dos potenciais tóxicos e ecotóxicos intrínsecos das escórias brutas. No Capítulo 5, apresentam-se os resultados da aplicação da mesma metodologia aos novos materiais entretanto desenvolvidos.

No Capítulo 6 é apresentada a metodologia utilizada na caracterização dos potenciais tóxicos e ecotóxicos efectivos dos novos materiais, seleccionados no capítulo anterior. Os resultados experimentais são também apresentados e discutidos.

O Capítulo 7 é dedicado à descrição pormenorizada do ensaio de biolixiviação, desenvolvido pela equipa da UBiA, o qual se destinou à avaliação do comportamento químico dos novos materiais, quando expostos a um meio com uma actividade biológica induzida. Os resultados

químicos e biológicos, obtidos nos biolixiviados, são também apresentados e discutidos neste capítulo.

Finalmente, no Capítulo 8, são descritos, com detalhe, os cenários de exposição ambiental considerados relevantes para os novos materiais desenvolvidos. São apresentados, de modo pormenorizado, os aspectos físicos dos pilotos construídos, que simularam aqueles cenários. Os resultados químicos e ecotoxicológicos, obtidos nos lixiviados, são também apresentados e discutidos.

No final desta dissertação, apresentam-se as principais conclusões dos trabalhos experimentais realizados e apontam-se algumas linhas futuras de investigação, que o presente trabalho permitiu identificar como relevantes, no âmbito desta área de estudo.

1.8 Envolvimento do Candidato no Projecto Valomat e nos Trabalhos Publicados ou Apresentados em Reuniões Nacionais ou Internacionais

O candidato esteve envolvido no projecto VALOMAT, desde a fase de preparação e submissão da candidatura à Comissão Europeia, até à conclusão do projecto com a aprovação, por aquela Comissão, do Plano de Implementação Tecnológica. O candidato participou na maioria das reuniões técnicas semestrais e intercalares, que foram realizadas no decurso do projecto, destinadas à avaliação dos progressos técnicos e científicos, bem como à preparação das actividades experimentais.

O candidato participou, directamente, em todos os trabalhos laboratoriais, desenvolvidos nos laboratórios da UBiA, destinados ao projecto VALOMAT, e orientou, durante esse período, diversos trabalhos de final de curso que foram realizados no âmbito do mesmo projecto.

Para além disso, o candidato é co-autor de um artigo científico publicado na revista científica “Waste Management”, e apresentou, em diversas reuniões nacionais e internacionais, os resultados técnico-científicos da actividade desenvolvida, pela UBiA, no projecto VALOMAT. As respectivas referências encontram-se citadas ao longo deste trabalho e são referidas no capítulo das Referências.

Capítulo 2

O PAPEL DA INCINERAÇÃO NA GESTÃO INTEGRADA DOS RSU: O PROBLEMA DA PRODUÇÃO DE ESCÓRIAS

2.1 Resumo

No presente capítulo discute-se a problemática da variabilidade das definições de RSU, existentes em diversos países do mundo, e a sua implicação na quantificação deste tipo de resíduos. Apresentam-se alguns dados sobre a produção e a gestão dos RSU nos dois maiores espaços económicos mundiais (América do Norte e Europa). Em matéria de gestão dos RSU, salienta-se o papel que a incineração desempenha no seu tratamento, ao nível daqueles dois espaços económicos. A situação nacional, em matéria de produção e gestão dos RSU é discutida com algum detalhe, salientando-se a importância da incineração no tratamento dos RSU produzidos nas duas maiores Áreas Metropolitanas (AM) do país (Lisboa e Porto).

O papel que a incineração tem desempenhado na gestão dos RSU, desde a história antiga até à actualidade, é discutido em três partes principais. Na primeira, apresentam-se alguns aspectos históricos sobre a origem da incineração de resíduos e são debatidos alguns aspectos técnicos das primeiras tecnologias de incineração dos RSU. Na segunda parte, apresentam-se resumidamente os fundamentos técnicos da conversão térmica dos RSU. Na terceira parte, são discutidos os principais aspectos tecnológicos das modernas centrais de incineração de RSU e são referidos os principais problemas associados à sua operação.

O último sub-capítulo é dedicado à apresentação de um balanço de massas aos resíduos sólidos produzidos numa moderna central de incineração de RSU e discutem-se alguns dados sobre a produção de escórias, em diversos países da Europa, incluindo Portugal.

2.2 A Problemática da Definição de RSU: Implicações na Sua Quantificação

Durante muito tempo, considerou-se que todos os materiais provenientes das zonas urbanas, em fim de ciclo de utilização e que não detinham qualquer valor comercial de uso, eram parte integrante dos RSU. Todavia, tal como indicam Le Goux e Le Douce (1995), os problemas de saúde pública e ambientais associados à acumulação destes materiais, em determinados locais, obrigaram a que esta noção primitiva de RSU evoluísse para o conceito de sub-produto. A base deste conceito assenta na necessidade de se encontrar um destino adequado, sob os pontos de vista técnico, económico e ambiental, para estes materiais. No âmbito deste conceito de sub-produto, destaca-se a definição francesa de resíduo, como uma das primeiras, a nível mundial, a fazer referência à dualidade resíduo/sub-produto. A Lei francesa sobre resíduos, de 15 de Julho de 1975, define estes materiais como sendo “todo o resíduo resultante de um processo de produção, transformação ou utilização, toda a substância, material, produto ou, mais genericamente, todos os bens móveis abandonados ou cujo detentor destine ao abandono”.

A leitura atenta desta definição permite concluir que, embora seja mais evoluída do que a definição primitiva, é ainda demasiadamente genérica para permitir uma clarificação do que se poderá entender por RSU, resíduo industrial banal, resíduo industrial perigoso ou resíduo hospitalar. Na realidade, uma definição, tão exacta quanto possível, do que se entende por cada um destes tipos de resíduos é, hoje em dia, uma matéria de importância crucial na determinação das políticas de gestão de resíduos. Com efeito dela depende o conhecimento dos quantitativos produzidos, das fracções valorizáveis e do dimensionamento dos sistemas de valorização, tratamento e deposição final. Todavia, é de realçar que não existe uma definição universalmente aceite para RSU. Em geral, cada país possui a sua própria definição de RSU. Todas elas apresentam variações mais ou menos significativas entre países, agências de ambiente ou, até mesmo, entre diferentes regiões do mesmo país (Chandler *et al.*, 1997).

A este respeito, é possível citar as definições indicadas pelo regulamento norte-americano “Resource Conservation and Recovery Act” (RCRA, 1984) e pelo governo canadiano, num relatório sobre o estado do ambiente no Canadá, datado de 1991, como dois exemplos extremos da definição de RSU. A primeira indica que por RSU se entendem todos os resíduos sólidos, lamas de estações de tratamento de resíduos, de estações de tratamento de águas ou

de sistemas de controlo de emissões gasosas, ou quaisquer outros materiais rejeitados, de natureza sólida, líquida, semi-sólida ou gasosa, resultantes das actividades domésticas, industriais ou de carácter agrícola existentes nas zonas urbanas (RCRA, 1984). A segunda definição é mais concisa e restrita, indicando que por RSU se deverão entender todos os resíduos resultantes de actividades domésticas, da indústria ligeira, de actividades comerciais ou institucionais, os quais são recolhidos pelas autarquias ou por entidades contratadas para o efeito (Government of Canada, 1991).

Ao nível da UE, esta questão do conceito de RSU não se encontra também convenientemente esclarecida entre os diversos Estados-Membros. Aqui, todavia, este problema assume contornos um pouco mais preocupantes, uma vez que, embora não exista uma definição comum sobre RSU, foi considerada, para os diferentes Estados-Membros, no 5º Programa de Acção Ambiental da UE (COM(92)23, 1992), a meta de 300 kg.hab⁻¹ para a produção média de resíduos municipais, no ano 2000. Este valor correspondia ao valor médio determinado para o ano de 1985 e equivalia a um decréscimo de cerca de 100 kg.hab⁻¹, relativamente ao valor médio actual. De acordo com os indicadores ambientais de 2001 (EEA, 2001), esta meta não foi atingida e a tendência actual é, ainda, de aumento da produção média, *per capita*, dos resíduos municipais. Segundo o relatório técnico nº 3/2000, da Agência Europeia de Ambiente (EEA, 2000), esta meta não é clara quanto à sua relação com os quantitativos de resíduos recolhidos pelas autarquias, normalmente entendidos como RSU, nem mesmo com os quantitativos de resíduos de origem doméstica, vulgarmente entendidos como uma fracção importante dos RSU. Assim, segundo este mesmo relatório técnico, a ausência de precisão na definição dos diferentes resíduos de origem urbana e, em particular, no conceito de RSU, torna pouco útil o estabelecimento de metas, como a anteriormente referida.

A OECD e o Eurostat têm publicado dados sobre a produção de resíduos municipais e domésticos, nos Estados-Membros da UE, nos países membros da EFTA e nos países que se encontram em fase de adesão à UE. Como se pode verificar pela análise dos dados apresentados no Quadro 2.1, a produção de RSU e de resíduos domésticos, *per capita*, varia significativamente entre os diferentes Estados-Membros da UE. Os valores dos resíduos domésticos apresentados para a Dinamarca e para a Holanda (500 e 470 kg.hab⁻¹.ano⁻¹, respectivamente) são aproximadamente o dobro dos valores indicados para a Islândia e para o Luxemburgo, e cerca de 60% superiores aos valores reportados para a Áustria, Alemanha e Noruega. Estas variações são habitualmente atribuídas a diferenças na estrutura económica dos países, no nível e estilo de vida dos cidadãos, nas políticas de gestão de resíduos, nas

metodologias de recolha da informação relativa aos resíduos produzidos, e, também, nas definições de resíduos existentes em cada Estado-Membro, as quais condicionam os quantitativos inseridos em cada uma das categorias de resíduos consideradas.

Quadro 2.1 Produções de resíduos domésticos e RSU, em 1995 ou num ano posterior, nos países membros da EEA (valores expressos em kg.hab⁻¹) (OECD/Eurostat, 1997)

País	Resíduos domésticos	RSU	País	Resíduos domésticos	RSU
Dinamarca	500	530	Áustria	310	480
Holanda	470	580	Alemanha	300	320
Itália	400	470	Noruega	300	620
Espanha	n. d.	370	Irlanda	290	430
Suécia	360	440	Luxemburgo	250	530
Portugal	n. d.	350	Islândia	240	560
Reino Unido	340	n. d.	Finlândia	180	410
França	340	470	Bélgica	n. d.	470
Grécia	n. d.	310			

n. d.: não disponível

A EEA tem prestado atenção a este problema da definição de resíduos sólidos e, em particular, dos resíduos domésticos e dos RSU, uma vez que não foi assegurada, até ao momento, a comparabilidade dos resultados estatísticos, enviados por cada Estado-Membro. A EEA dedicou um relatório técnico, publicado em Abril de 2000, ao problema da comparabilidade dos dados estatísticos produzidos por cada Estado-Membro, em matéria de resíduos domésticos e RSU (EEA, 2000). Neste relatório técnico, foi reservada uma parte importante ao problema das definições de resíduos domésticos e de RSU. A Agência Europeia de Ambiente verificou que estas definições têm evoluído ao longo dos questionários conjuntos da OECD/Eurostat, pelo menos entre 1992 e 1998. Essas alterações têm reflectido, basicamente, as modificações verificadas nos sistemas de gestão de resíduos que ocorreram, durante aquele período, em diversos Estados-Membros. De qualquer modo, a EEA considerou que as definições de RSU e resíduos domésticos utilizadas pela OECD e pelo Eurostat são demasiado complexas para poderem ser utilizadas, de um modo uniforme, pelos diversos Estados-Membros.

A Directiva Europeia sobre Aterros (Directiva do Conselho nº 1999/31/CE) define RSU do modo seguinte: “Resíduos produzidos em habitações (resíduos domésticos) e outros resíduos que, pela sua natureza ou composição, são similares aos resíduos domésticos”. Esta definição é semelhante à primeira utilizada pela OECD e pelo Eurostat, uma vez que não faz qualquer

referência ao tipo de recolha praticado, restringe os RSU a um tipo de resíduos (resíduos domésticos) e não os associa às possíveis fontes.

Perante este conjunto de informação, a EEA concluiu que a definição de RSU proposta pela CE, na Directiva sobre Aterros, sendo mais simples do que a da OECD e do Eurostat, é mais facilmente aplicável à diversidade dos Estados-Membros. Todavia, a EEA salienta que a comparabilidade dos dados estatísticos relativos à produção de RSU, fornecidos por cada Estado-Membro, é praticamente impossível, face à actual variabilidade económica, social e dos sistemas de gestão de resíduos praticados naqueles Estados.

A nível nacional, a definição de RSU, que é possível encontrar na legislação actualmente em vigor, surge no Decreto-Lei (DL) nº 239/97, de 9 de Setembro, o qual estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos. Este DL revogou o DL nº 310/95, de 20 de Novembro. De acordo com o artigo 3º do DL nº 239/97, os RSU compreendem todos os resíduos domésticos ou outros resíduos semelhantes, atendendo à sua natureza ou composição, nomeadamente os provenientes do sector de serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais e de unidades prestadoras de cuidados de saúde, desde que, em qualquer dos casos, a produção não exceda 1100 L, por produtor. Esta definição é, em parte, semelhante à indicada pela CE na Directiva sobre Aterros. A diferença substancial entre estas duas definições reside no facto da definição nacional introduzir um factor de gestão destes resíduos, através da fixação de um quantitativo máximo de produção, por tipo de produtor.

Da existência de definições tão diversas sobre RSU resulta, necessariamente, a existência de diferentes sistemas de recolha, transporte e transferência destes resíduos, quer a nível europeu, quer mundial. Consequentemente, os quantitativos estimados de RSU produzidos traduzem estas diferenças, sendo expectável a existência de uma variabilidade significativa nos valores indicados como sendo produzidos em diferentes países e, dentro do mesmo país, entre regiões diferentes.

2.3 Alguns Dados sobre a Produção e a Gestão de RSU na América do Norte e na Europa

Os quantitativos de RSU produzidos são habitualmente calculados com base na soma dos quantitativos dos materiais recolhidos, através de sistemas controlados de recolha de RSU. Todavia, as metodologias utilizadas na determinação desses quantitativos são, em geral,

diferentes, de país para país, pelo que a sua comparação é, muitas vezes, difícil. Tal como salientam Chandler *et al.* (1997), embora estes quantitativos sejam habitualmente expressos em peso húmido, torna-se por vezes difícil determinar em que medida o teor de humidade dos RSU foi tido em consideração. As diferenças entre as metodologias utilizadas na determinação dos quantitativos de RSU, produzidos em cada país, poderão explicar, pelo menos em parte, as diferenças registadas entre os valores médios diários, *per capita*, da China ($0,5 \text{ kg.dia}^{-1}$) e do Canadá ($1,7 \text{ kg.dia}^{-1}$) (Government of Canada, 1989), ou, até mesmo, os quantitativos médios anuais, *per capita*, da Noruega (620 kg.hab^{-1}), da Alemanha (320 kg.hab^{-1}) e da Grécia (310 kg.hab^{-1}) (OECD/Eurostat, 1997). Se as diferenças entre os quantitativos produzidos na China e no Canadá poderão ser facilmente entendidas à luz da diversidade cultural, económica, social e de hábitos de vida existente entre estes dois países, já no caso dos países europeus, em especial da Noruega e da Alemanha, uma parte mais significativa da diferença entre aqueles quantitativos deverá residir nas diferenças metodológicas dos registos estatísticos gerados. Com efeito, as diferenças culturais, económicas e sociais são menos acentuadas entre os países europeus do que entre a China e o Canadá. Com base no reconhecimento deste facto, a Agência Europeia de Ambiente desenvolveu um estudo técnico que procurou reduzir o efeito das diferenças metodológicas nos dados de RSU registados pelos seus Estados-Membros. Este estudo contém a informação estatisticamente uniformizada mais recente, que existe ao nível europeu, sobre a produção média de RSU, *per capita*. Alguns desses dados serão apresentados mais à frente neste sub-capítulo.

No que concerne à evolução da produção de RSU, seria expectável verificar-se uma redução dos quantitativos produzidos, face às inúmeras medidas de controlo e de redução da produção destes materiais que foram implementadas em diversos países. Contudo, a tendência actual é, ainda, de aumento dos quantitativos produzidos, não se tendo atingido, sequer, uma estabilização nos valores gerados. O aumento da produção de RSU, *per capita*, nos EUA, é de 1 a 2%, por ano, no Japão, de 4%, por ano, e, na Europa, de cerca de 8%, entre os anos de 1998 e 1999 (Franklin, 1988; Eller, 1992; EEA, 2001). A partir destes dados poder-se-á concluir que, de certa forma, as políticas de minimização da produção de RSU têm sido pouco eficazes. A gestão destes resíduos deverá, por isso, continuar a passar pelas tecnologias clássicas associadas à recolha selectiva, reutilização, reciclagem, compostagem da fracção orgânica, incineração das fracções energeticamente valorizáveis não passíveis de serem submetidas a outro tipo de valorização e deposição em aterro. De acordo com Chandler *et al.*

(1997), a deposição em aterro continua a ser ainda, em muitos países, o principal destino final dos RSU.

2.3.1 Produção e gestão de RSU na América do Norte

2.3.1.1 Canadá

De acordo com os dados da Agência Canadiana do Ambiente (Environment Canada, EC), relativos ao ano de 1992 e que foram publicados em 1996 (Government of Canada, 1996), a gestão dos cerca de 30 a 35 milhões de toneladas de resíduos não perigosos, gerados anualmente no Canadá, representava um custo de cerca de $2,2 \cdot 10^{12}$ dólares canadianos, por ano. Mais de metade deste quantitativo correspondia aos RSU, os quais eram produzidos a uma taxa estimada de $1,7 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$. Os dados relativos à composição desses RSU, obtidos posteriormente ao ano de 1992, indicavam uma composição média semelhante à dos EUA (Fig. 2.1).

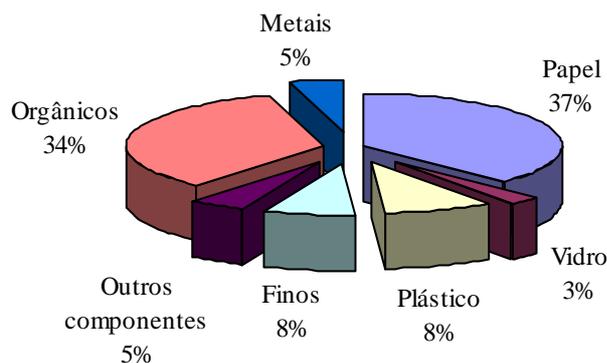


Figura 2.1 Composição média dos RSU, expressa em percentagem, produzidos no Canadá, em 1995 (Government of Canada, 1995)

Em 1996, cerca de 15 a 19% da produção total de RSU foram submetidos a reciclagem, 5 a 6% foram enviados para incineração, e 75% foram directamente submetidos a deposição em aterro (Chandler *et al.*, 1997). Os valores actuais, embora não sendo conhecidos com rigor, deverão apresentar algumas alterações, uma vez que o Conselho Canadano dos Ministros do Ambiente (CCME) definiu como meta, para o ano 2000, a redução, em 50%, dos resíduos encaminhados para deposição em aterro, através da sua redução, reutilização, reciclagem e recuperação (CCME, 1990).

Os dados mais recentes apontam para um quantitativo de 23 milhões de toneladas de RSU e de resíduos de demolições depositados em aterros, no ano 2000. Este valor é equivalente a uma produção de 750 kg, por habitante, o que representa um acréscimo de 9% do valor

registado em 1998. As diferenças observadas, entre as diferentes províncias canadianas, são atribuídas às suas diferentes taxas de crescimento económico e aos diferentes sistemas de gestão destes resíduos (Statistics Canada, 2002). Na Fig. 2.2 apresenta-se a evolução dos quantitativos de RSU e resíduos de demolições, *per capita*, depositados em aterros, entre os anos de 1996 e 2000, nas quatro províncias onde se registaram as maiores produções destes resíduos (“Quebec”, Ontario, Alberta e “British Columbia”).

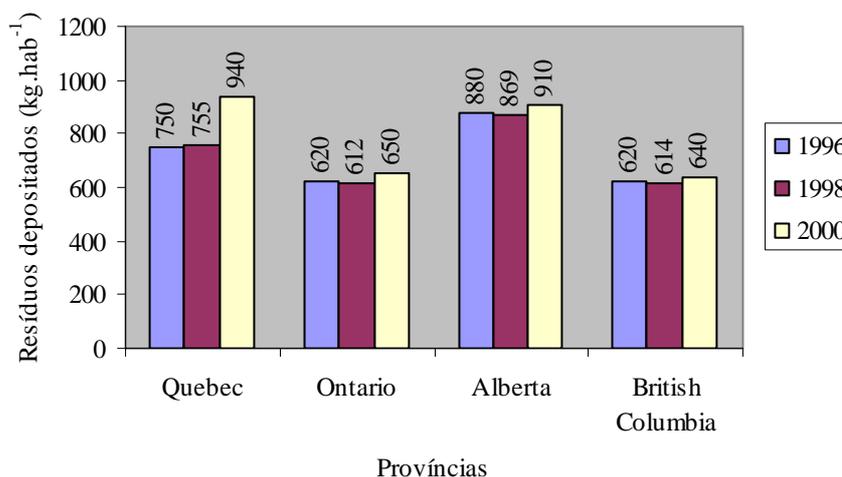


Figura 2.2 Produção de RSU e resíduos de demolições, nas quatro províncias do Canadá com maior produção destes resíduos, nos anos de 1996, 1998 e 2000 (Statistics Canada, 2002)

Relativamente à fracção dos RSU, que, em 1996, foi submetida a incineração, mais de 92% destes resíduos foram dirigidos para centrais com recuperação de calor. Estas centrais de produção de energia, a partir dos RSU, encontram-se localizadas nas regiões do Canadá mais densamente povoadas, nomeadamente, na região inferior da “British Columbia”, nas regiões Centro e Sul do Ontário e na região Sul do “Quebec”. A capacidade de incineração, estimada para o ano de 2001, foi de 11 a 12% dos 16 milhões de toneladas de RSU produzidos nesse mesmo ano. Todavia, Finkelstein indicava, em 1991, que apenas cerca de 50% desse potencial de incineração era efectivamente realizado. A situação actual, relativamente a esse potencial de incineração, não é conhecida, devido a dois motivos principais: por um lado, a gestão dos RSU é realizada autonomamente ao nível das províncias que constituem o Canadá, o que gera tendencialmente dados estatísticos dispersos e de acessibilidade difícil, e, por outro lado, não foram identificados estudos actuais sobre a capacidade de incineração potencial e efectivamente realizada nas diferentes províncias do Canadá.

2.3.1.2 Estados Unidos da América

Nos EUA, a produção de resíduos domésticos, do comércio e da indústria ligeira, atingiu, entre os anos de 1990 e 1993, quantitativos na ordem dos 300 a 320 milhões de toneladas, por ano, metade dos quais foram classificados como RSU (USEPA, 1991; Steuteville, 1995). Em 1992, Franklin estimou que a produção, *per capita*, de RSU ($1,8 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$) deveria crescer a uma taxa anual de 2%. No mesmo ano, a USEPA publicou um relatório sobre a composição dos RSU, relativa ao ano de 1990, onde se pode verificar que a maior fracção destes resíduos correspondia a papel e cartão (37,5%), seguida dos resíduos de jardins (17,9%) (Fig. 2.3).

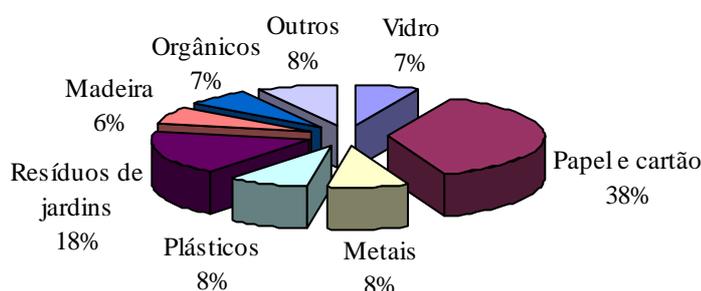


Figura 2.3 Composição média dos RSU, expressa em percentagem, produzidos nos EUA, em 1990 (USEPA, 1992)

A situação relativa ao ano de 2000, a qual corresponde à mais recente que foi publicada pela USEPA, indica uma variação ligeira dos valores apresentados na Fig. 2.3 (Fig. 2.4). Naquele ano, registou-se uma redução de 1% na fracção relativa ao papel e cartão, bem como na fracção relativa ao vidro. A redução mais significativa foi registada ao nível dos resíduos de jardins, nos quais se verificou um decréscimo de 6%.

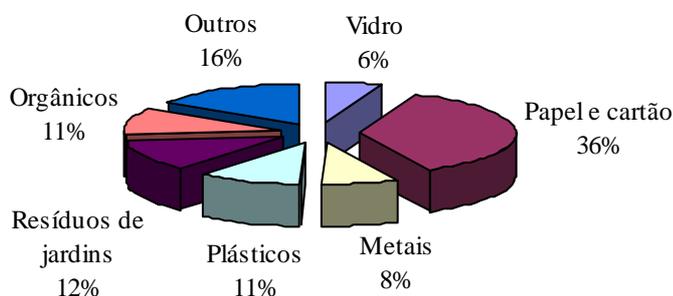


Figura 2.4 Composição média dos RSU, expressa em percentagem, produzidos nos EUA, em 2000 (USEPA, 2002)

É ainda de salientar que a fracção relativa à madeira, no ano de 2002, não foi incorporada na fracção respeitante a outros resíduos e que as fracções relativas aos plásticos e resíduos orgânicos apresentaram acréscimos de 3 e 4%, respectivamente.

No ano 2000, foram produzidos, nos EUA, 231,9 milhões de toneladas de RSU, o que equivale a um aumento de cerca de 16% do valor registado em 1990. No que se refere à produção, *per capita*, de RSU, a USEPA indica, no seu relatório de Junho de 2002, um valor de 2,04 kg.hab⁻¹.dia⁻¹, para o ano de 1990, o qual é superior ao valor estimado por Franklin (1992) em cerca de 0,24 kg.hab⁻¹.dia⁻¹. Para além disso, os dados da USEPA não confirmam o aumento desta produção média diária, *per capita*, pelo menos no que se refere à década de 1990-2000, tal como havia sido previsto por Franklin (1992). Os dados oficiais da USEPA indicam que a produção média diária, *per capita*, registada em 2000, foi idêntica à calculada para o ano de 1990 (2,04 kg.hab⁻¹.dia⁻¹). Os EUA terão conseguido, assim, estabilizar a produção média diária, *per capita*, na última década, facto que constitui um factor importante na política nacional de redução da produção de RSU. Todavia, o aumento da população conduziu necessariamente ao aumento do quantitativo total de RSU, produzidos em 2000, relativamente ao ano de 1990, o que necessariamente obriga à procura de soluções técnicas complementares para a reciclagem, tratamento e destino final do acréscimo global de RSU produzidos.

A estratégia de gestão dos RSU envolve, a nível estatal, os seguintes componentes, por ordem decrescente de importância:

1. Redução, na fonte, dos quantitativos de RSU produzidos, incluindo a reutilização e a compostagem doméstica de resíduos de jardins;
2. Reciclagem de materiais, incluindo a compostagem de resíduos orgânicos alimentares;
3. Incineração das fracções não recicláveis, preferencialmente com recuperação de energia, e deposição, em aterros, das cinzas e escórias produzidas, assim como das fracções não incineráveis.

De acordo com os dados mais recentes da USEPA a que se teve acesso (2002), 30,1% dos materiais contidos nos RSU são recuperados para reutilização, reciclados ou compostados, 14,5% são incinerados e a percentagem remanescente (55,3%) é depositada em aterros. Relativamente às unidades de incineração de RSU, a maioria dispõe de sistemas de recuperação de calor para produção de vapor ou energia eléctrica. A energia recuperada nestas

centrais permite a redução da energia necessária para o seu funcionamento a partir de fontes externas. A venda do excedente de energia eléctrica permite reduzir os custos de operação destas unidades. Apesar destas vantagens, somente a partir da década de 80 é que a produção de energia eléctrica, a partir da incineração de RSU, se tornou uma prática corrente nos EUA (USEPA, 2002).

No ano 2000, existiam, nos EUA, 102 unidades de incineração de RSU com recuperação de energia, totalizando uma capacidade de incineração diária de 95737 toneladas de RSU. No Quadro 2.2 apresentam-se a distribuição do número de unidades de incineração de RSU, com recuperação de energia, e as capacidades de incineração instaladas, por regiões dos EUA.

Quadro 2.2 Distribuição das unidades de incineração de RSU, com recuperação de energia, e capacidades de incineração instaladas, por regiões, nos EUA, no ano 2000 (USEPA, 2002) ⁽¹⁾

Região	Número de unidades	Capacidade de incineração instalada (t.dia ⁻¹)
Nordeste	40	44865
Sul	34	34115
Médio Ocidente	21	12198
Oeste	7	4559
Total dos EUA	102	95737

⁽¹⁾ Unidades de incineração inactivas não foram contabilizadas. Os sistemas existentes no Hawaii e no Alasca não foram contabilizados.

A região Nordeste dos EUA possuía, no ano 2000, o maior número de unidades de incineração de RSU, com recuperação de energia, bem como a maior capacidade de incineração instalada. Todavia, foi a região Sul que apresentou a maior capacidade de incineração de RSU, por milhão de habitantes (Fig. 2.5).

2.3.2 Produção e gestão de RSU na Europa

As dificuldades associadas à comparabilidade dos dados de produção de RSU, apresentados pelos diferentes países membros da EEA, levou o Centro Europeu Temático sobre Resíduos (ETC/W) a publicar um estudo estatístico sobre os dados de produção dos RSU, relativos aos anos de 1993 a 1996. A EEA mostrava-se particularmente preocupada com a elevada variação das produções de RSU, *per capita*, registadas entre os seus países membros, sem que existissem explicações suficientes que a pudessem esclarecer (EEA, 2000). Neste estudo, o ETC/W desenvolveu uma metodologia que procura reduzir a variabilidade dos dados de

produção dos RSU. Participaram, neste trabalho, os 15 Estados-Membros da UE, a Noruega e a Islândia. Uma vez que o tema da presente dissertação não coincide com o objectivo desse estudo do ETC/W, não será apresentada a metodologia utilizada, referindo-se apenas os resultados obtidos.

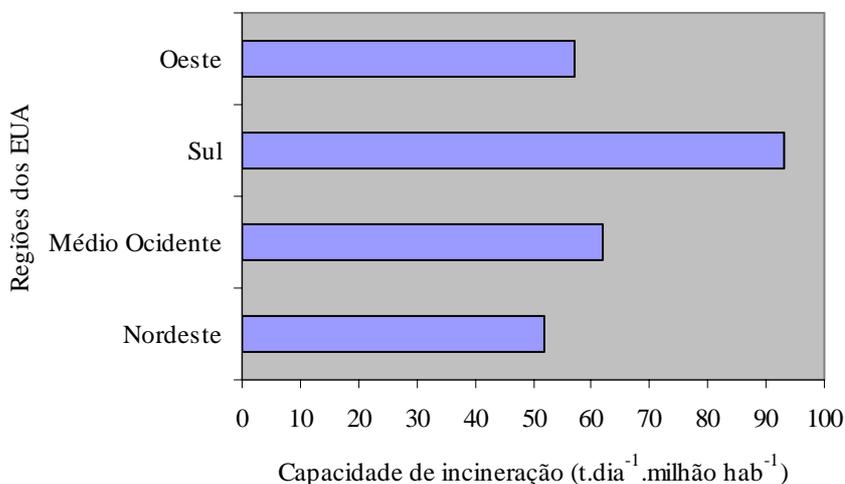


Figura 2.5 Capacidade de incineração, expressa por milhão de habitantes, nos EUA, no ano 2000 (USEPA, 2002)

No Quadro 2.3 são apresentadas as produções médias anuais, *per capita*, dos resíduos domésticos e dos resíduos resultantes das actividades comerciais, em diversos Estados-Membros da EEA, bem como os dados conjuntos publicados pela OECD e pelo Eurostat. Os dados da EEA são apresentados em duas colunas:

- a) A primeira coluna corresponde ao resultado da compilação dos dados enviados por cada Estado-Membro, para a EEA, como resposta ao inquérito do ETC/W (dados designados por “dados originais”);
- b) A segunda coluna, designada por “dados ajustados”, corresponde à informação estatística obtida pelo ETC/W, após terem sido efectuados os ajustamentos associados à metodologia aplicada.

Os valores médios e os respectivos desvios padrão são apresentados quer para os dados ajustados, quer para os valores publicados pela OECD/Eurostat. Os desvios padrão, expressos como percentagem das médias, são também apresentados, uma vez que, estatisticamente, constituem uma avaliação adequada da variabilidade dos dados registados entre os diferentes países.

Quadro 2.3 Produções médias anuais, *per capita*, de resíduos domésticos e resíduos resultantes das actividades comerciais, em diversos países europeus, obtidas pelo inquérito do Centro Europeu Temático sobre Resíduos e publicados pela OECD/Eurostat (valores expressos em kg.hab⁻¹.ano⁻¹) (OECD, 1997; Eurostat, 1999; ETC/W, 1998)

País	Questionário do ETC/W			OECD/Eurostat		
	Produção de resíduos domésticos (dados originais)	Produção de resíduos domésticos (dados ajustados)	Ano a que o valor diz respeito	Produção de resíduos domésticos	Produção de RSU	Ano a que o valor diz respeito
Áustria	253	245	1996	310	480	1993
Bélgica	352	347	1996	n. d. ⁽¹⁾	470	1994/95
Dinamarca	380	386	1996	500	530	1995
Finlândia	348	350	1994	180	410	1994
França	379	403	1995	340	470	1993
Alemanha	503	403	1993	300	320	1993
Grécia	354	328	1996	n. d. ⁽¹⁾	310	1992
Islândia	387	272	1996	240	560	1994
Irlanda	422	393	1995	290	340	1995
Itália	430	430	1996	400	470	1995
Luxemburgo	677	391	1996	250	530	1995
Noruega	293	362	1996	300	620	1995
Portugal	377	387	1996	n. d. ⁽¹⁾	350	1994
Espanha	451	397	1996	n. d. ⁽¹⁾	370	1994
Suécia	355	357	1994	360	440	1994
Holanda	400	402	1996	470	580	1995
Reino Unido	394	396	1996	340	n. d. ⁽²⁾	1990
\bar{X} (EEA)	397	368		329	453	
σ (EEA)	89	47		86	89	
σ (% de \bar{X})	22	13		26	20	

⁽¹⁾ n. d.: não disponível por não existir recolha separativa de resíduos sólidos domésticos; ⁽²⁾ Não disponível por não existir, neste país, a diferenciação entre resíduos domésticos e RSU

Comparando os quantitativos dos resíduos domésticos, originalmente indicados pelos Estados-Membros, com os valores publicados conjuntamente pela OECD/Eurostat, é possível verificar que os países que tendencialmente apresentavam os maiores quantitativos de resíduos domésticos produzidos, segundo a estatística da OECD/Eurostat (Noruega > Holanda > Islândia > Dinamarca = Luxemburgo), não coincidem com os países que registaram os maiores quantitativos de resíduos domésticos, segundo os dados originais de cada Estado-Membro (Luxemburgo > Alemanha > Espanha > Itália).

Se for realizada a comparação entre os dados estatísticos da OECD/Eurostat e os dados ajustados do ETC/W, as diferenças serão ainda mais acentuadas, quer em termos dos quantitativos de resíduos domésticos produzidos, quer no que respeita aos países com maior produção destes resíduos. Os dados ajustados indicam que os países com as quatro maiores produções de resíduos domésticos são, por ordem decrescente dos quantitativos ajustados, Itália > França = Alemanha > Holanda > Espanha. Para além disso, a variação entre os quantitativos ajustados, para o conjunto dos Estados-Membros, é inferior à variação entre os quantitativos indicados nos dados estatísticos da OECD/Eurostat.

Com base nos dados ajustados, o ETC/W determinou que o quantitativo médio de resíduos sólidos domésticos e de resíduos resultantes das actividades comerciais, para o conjunto de Estados-Membros da EEA, é de 368 ± 47 kg.hab⁻¹.ano⁻¹. O quantitativo relativo a Portugal encontra-se próximo deste valor médio da EEA (387 kg.hab⁻¹.ano⁻¹). No que respeita aos países com os menores valores de produção destes resíduos sólidos, como, por exemplo, a Áustria, a Finlândia, a Grécia, a Islândia, a Noruega e a Suécia, o ETC/W considera que estes quantitativos não correspondem efectivamente a menores produções anuais, *per capita*, mas são o reflexo das reduzidas densidades populacionais observadas nestes países, as quais contribuem para a existência de diferenças significativas entre os sistemas de recolha de resíduos.

A composição, por categorias de resíduos, dos resíduos domésticos e dos resultantes das actividades comerciais, produzidos no espaço geográfico formado pelo conjunto dos Estados-Membros da EEA, é apresentada no Quadro 2.4. Os dados apresentados neste Quadro mostram claramente a diversidade europeia, no que concerne aos sistemas de recolha separativa dos RSU. Nesta matéria, é de salientar o facto da Grécia e da Espanha não disporem de sistemas de recolha separativa de papel e cartão, e da Dinamarca, Islândia, Luxemburgo, Suécia e, novamente, a Espanha, não possuírem sistemas de recolha de embalagens metálicas, pelo menos no que se refere aos anos a que os dados estatísticos dizem respeito.

Mais significativo ainda é o facto de 10 dos 17 países considerados não disporem de sistemas de recolha separativa da fracção orgânica dos RSU. Esta situação representa a ocorrência de perdas muito significativas de matéria orgânica, que não é submetida a nenhum processo de valorização ou que, no limite, é submetida a processos de aproveitamento térmico. Estes são, sob o ponto de vista ambiental, menos interessantes do que os processos de valorização biológica.

Quadro 2.4 Produção de RSU e sua composição, por categorias de resíduos, em diversos países europeus: produção total anual e produção anual, *per capita*, de RSU, para os anos de 1993, 1994, 1995 ou 1996 (ETC/W, 1998)

País	População (x 10 ⁵)	Ano	Produção total anual (x10 ³ t)						Produção anual, <i>per capita</i> (kg.hab ⁻¹ .ano ⁻¹)					
			Produção total (dados ajustados)	Resíduos não diferenciados	Orgânicos	Papel e cartão	Vidro	Embalagens metálicas	Produção <i>per capita</i> (dados ajustados)	Resíduos não diferenciados	Orgânicos	Papel e cartão	Vidro	Embalagens metálicas
Áustria	8059	1996	1976	1291	n. d. ⁽¹⁾	439	206	40	245	160	n. d. ⁽¹⁾	54	26	5
Bélgica	10159	1996	3521	2852	66	321	224	48	347	281	6	32	22	5
Dinamarca	5237	1996	2021	1457	68	332	130	n. d. ⁽¹⁾	386	278	13	63	25	n. d. ⁽¹⁾
Finlândia	5084	1994	1846	1335	70	392	33	21	363	263	14	77	6	4
França	59879	1995	24134	21100	n. d. ⁽¹⁾	1440	1400	194	403	352	n. d. ⁽¹⁾	24	23	3
Alemanha	80771	1993	33032	24728	941	4649	2455	259	409	306	12	58	30	3
Grécia	10490	1996	3442	3400	n. d. ⁽¹⁾	n. d. ⁽¹⁾	38	4	328	324	n. d. ⁽¹⁾	n. d. ⁽¹⁾	4	0
Islândia	271	1996	74	65	n. d. ⁽¹⁾	6	3	n. d. ⁽¹⁾	272	240	n. d. ⁽¹⁾	21	11	n. d. ⁽¹⁾
Irlanda	3554	1995	1395	1325	n. d. ⁽¹⁾	32	38	1	393	373	n. d. ⁽¹⁾	9	11	0
Itália	57226	1996	24609	23480	n. d. ⁽¹⁾	576	550	3	430	410	n. d. ⁽¹⁾	10	10	0
Luxemburgo	412	1996	161	131	n. d. ⁽¹⁾	16	14	n. d. ⁽¹⁾	391	318	n. d. ⁽¹⁾	39	34	n. d. ⁽¹⁾
Noruega	4348	1996	1572	1282	47	195	40	8	362	295	11	45	9	2
Portugal	9808	1996	3792	3664	n. d. ⁽¹⁾	6	120	2	387	374	n. d. ⁽¹⁾	1	12	0
Espanha	39674	1996	15763	15307	n. d. ⁽¹⁾	n. d. ⁽¹⁾	456	n. d. ⁽¹⁾	397	386	n. d. ⁽¹⁾	n. d. ⁽¹⁾	11	n. d. ⁽¹⁾
Suécia	8750	1994	3121	2627	n. d. ⁽¹⁾	399	95	n. d. ⁽¹⁾	357	300	n. d. ⁽¹⁾	46	11	n. d. ⁽¹⁾
Holanda	15575	1996	6268	3869	1167	840	338	54	402	248	75	54	22	3
Reino Unido	58144	1996	23264	22000	230	580	430	24	400	378	4	10	7	0
Total	377441		149991	129913	2589	10217	6567	658	397	344	7	27	17	2

n. d.: não disponível; ⁽¹⁾ Dados não disponíveis por não ter existido, no ano a que os dados estatísticos dizem respeito, recolha separativa deste tipo de resíduos sólidos

Esta foi, aliás, a razão fundamental pela qual a UE definiu a redução do quantitativo dos resíduos sólidos biodegradáveis (RSB), depositados em aterros, como um dos principais eixos da política europeia de gestão dos RSU (Directiva do Conselho nº 1999/31/CE).

Os dados da produção anual, *per capita*, de RSU, obtidos pelo ETC/W (Quadro 2.4), permitem verificar que, no que se refere à composição percentual destes resíduos (Fig. 2.6), o conjunto de Estados-Membros da EEA (os quais representam maioritariamente o espaço socio-económico da UE) apresentam uma produção de RSU caracterizada por uma composição diversa da registada para os EUA. Neste aspecto, são de destacar as menores percentagens de resíduos orgânicos, de papel e cartão e de vidro encontrados nos RSU produzidos nos 17 Estados-Membros da EEA, o que provavelmente se encontra associado a estilos de vida e hábitos de consumo diferentes, ou eventualmente também a metodologias de amostragem diversas.

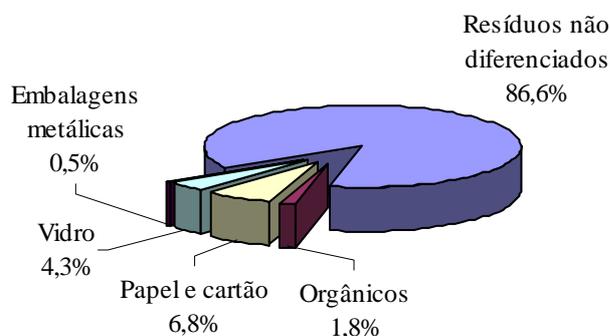


Figura 2.6 Composição percentual dos RSU produzidos no espaço socio-económico dos Estados-Membros da EEA, definida a partir dos dados, de 1998, do ETC/W

É de salientar que as fracções de resíduos sólidos consideradas pelo ETC/W não coincidem, na totalidade, com as fracções indicadas pela USEPA, pelo que se torna difícil a comparação directa das produções de RSU, nestes dois espaços socio-económicos. Este facto deve-se ao atraso que a Europa Ocidental apresenta, relativamente aos EUA, em matéria de recolha separativa das diferentes fracções que constituem os RSU.

Uma vez que, na maioria dos Estados-Membros da EEA e da UE, não existem sistemas de recolha separativa de metais, plásticos ou de resíduos de jardins, e dado que a recolha separativa de embalagens metálicas e de resíduos orgânicos não constitui uma prática corrente em alguns daqueles Estados, os dados estatísticos do ETC/W apresentam uma fracção muito significativa de resíduos sólidos designada por “Resíduos Não Diferenciados” (86,6%). Em termos práticos, significa isto que, relativamente a esta fracção, não se conhece a sua

composição. Sob o ponto de vista da gestão dos ciclos de matérias e de energia, esta fracção representa uma perda substancial dos recursos materiais e dos recursos energéticos gerados no espaço da Europa Ocidental, uma vez que a maioria dos Estados-Membros da EEA e da UE utilizam os aterros como destino final de uma parte significativa destes “Resíduos Não Diferenciados”. Consequentemente, a recuperação dos elementos químicos, constituintes desta fracção, será provavelmente realizado a taxas muito lentas, inviabilizando, na prática, a sua incorporação em novos processos produtivos. Relativamente a este aspecto, a UE tem procurado adoptar, desde pelo menos 1989, medidas de gestão de resíduos e, particularmente, de RSU, que contrariem esta tendência.

A Directiva europeia anteriormente citada (Directiva do Conselho nº 1999/31/CE, vulgarmente designada por Directiva dos Aterros) constitui um instrumento relativamente recente da Estratégia Comunitária de Gestão de Resíduos. Esta teve o seu início, em 1989, com a aprovação de quatro linhas principais de actuação dos Estados-Membros da UE, em matéria de gestão de resíduos sólidos:

- a) A prevenção;
- b) A recuperação,
- c) A reutilização;
- d) A optimização do transporte e da deposição final dos resíduos gerados no espaço da UE.

Estas estratégias de gestão foram mantidas na revisão realizada em 1996, tendo sido salientada a prioridade que deveria ser dada à recuperação de materiais, relativamente à recuperação de energia. Esta revisão da Estratégia Comunitária de Gestão de Resíduos apontou também para a existência de três problemas na gestão dos resíduos:

- a) Informação estatística insuficiente e não normalizada;
- b) Implementação inadequada da legislação Comunitária, ao nível dos Estados-Membros;
- c) Atrasos na adopção de medidas ambientais avançadas, como, por exemplo, instrumentos económicos e acordos voluntários, que possam promover uma responsabilidade crescente por parte dos produtores e os consumidores.

Tal como se referiu anteriormente, a UE tem mantido um acompanhamento técnico regular ao problema da normalização da informação estatística relativa a produção de RSU nos Estados-

Membros. O trabalho do ETC/W (1998), anteriormente citado, é um bom exemplo desse acompanhamento.

Relativamente ao problema citado na alínea *b)*, a CE tem procurado corrigi-lo através do acompanhamento permanente da evolução dos quadros legislativos de cada Estado-Membro. Quando se verificam atrasos na transposição das directivas europeias, a CE exerce pressão directa sobre o Estado-Membro que se encontra em incumprimento, através, por exemplo, da instauração de procedimentos por infracção, para que a transposição se realize com urgência. Esta questão foi novamente equacionada no 6º Programa de Acção Comunitária em Matéria de Ambiente (Decisão nº 1600/2002/CE, de 22 de Julho de 2002), nomeadamente no artigo 3º, relativo às abordagens estratégicas que visam atingir os objectivos ambientais. Nele é referido que se deverá procurar incentivar uma aplicação e um cumprimento mais eficazes da legislação Comunitária, em matéria de ambiente.

No que se refere aos atrasos na adopção de medidas ambientais avançadas, a CE tem procurado incentivar os Estados-Membros a desenvolverem planos de gestão de resíduos, que incluam medidas económicas e acordos voluntários, de modo a permitirem alargar as responsabilidades da gestão dos resíduos aos diversos intervenientes (produtores, consumidores, empresas públicas e privadas de gestão de resíduos).

Tal como foi indicado pela EEA, no último relatório sobre o Estado do Ambiente na Europa (EEA, 1999), a gestão de resíduos, ao nível da UE, tem por base três actos legislativos europeus que procuram fomentar a Estratégia Comunitária de Gestão de Resíduos:

- a) A Directiva Quadro sobre Resíduos, que aponta para a necessidade dos Estados-Membros tomarem as medidas necessárias para prevenir a produção de resíduos, aumentar as taxas de reutilização e assegurar a deposição segura, sob o ponto de vista ambiental e de saúde pública, dos resíduos não reutilizáveis ou valorizáveis. Dois princípios fundamentais desta Directiva são os da auto-suficiência e da proximidade, os quais exigem, aos Estados-Membros, que estabeleçam, em cooperação, uma rede adequada de instalações que garanta uma situação de auto-suficiência para a deposição de resíduos. Além disso, estes deverão ser depositados na instalação mais próxima, por forma a evitar a exportação de resíduos, a partir da UE, e prevenir o transporte transfronteiriço de resíduos, no seu interior;
- b) A Directiva sobre Resíduos Perigosos, que define procedimentos mais rigorosos na gestão deste tipo de resíduos;

- c) O Regulamento sobre a supervisão e o controlo do transporte transfronteiriço de resíduos, que define procedimentos rigorosos no transporte de resíduos entre Estados-Membros, tendo por base os princípios da auto-suficiência e da proximidade.

Os princípios da Estratégia Comunitária de Gestão de Resíduos têm certamente proporcionado avanços significativos na gestão dos resíduos, no interior do espaço Comunitário. Todavia, alguns problemas são ainda possíveis de identificar. Como se referiu anteriormente, o objectivo da redução da produção de resíduos não foi possível atingir, nem sequer foi atingida a sua estabilização.

Para alguns Estados-Membros da UE, foi possível identificar, no período de 1985-1996, um aumento das taxas de reciclagem e uma redução das taxas de deposição de resíduos em aterros (Figuras 2.7 a 2.10). Dos países indicados, a Holanda foi o que registou a maior redução da percentagem de resíduos depositados em aterros e o maior aumento da percentagem de resíduos submetidos a processos de reciclagem.

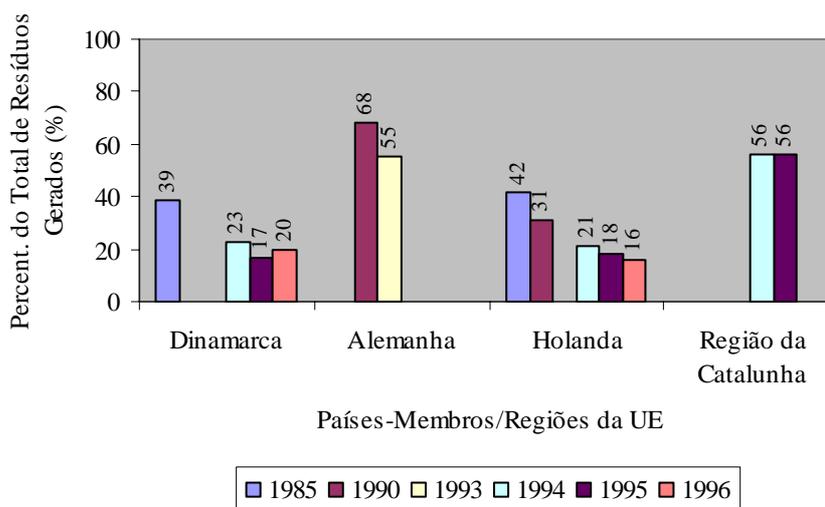


Figura 2.7 Percentagens de resíduos sólidos totais, gerados no período de 1985-1996, depositados em aterros de três países da UE e da região da Catalunha (EEA, 1999)

É de salientar, todavia, que, numa grande percentagem dos Estados-Membros da UE, a deposição em aterro continua a ser o destino final preferencial dos resíduos sólidos neles gerados. De acordo com os dados oficiais mais recentes da EEA (1999), a deposição de RSU em aterros registou um aumento de 18 milhões de toneladas, do período de 1985-1990 para o ano de 1995, tendo passado de um valor de 86 milhões de toneladas, naquele quinquénio, para 104 milhões de toneladas, em 1995. Deve ainda salientar-se que, para este mesmo período de tempo, a reciclagem de RSU aumentou em 4%, o que, sendo importante para o cumprimento

da Estratégia Comunitária da Gestão de Resíduos, não traduz, todavia, um ajustamento integral das práticas de gestão de resíduos, ao nível dos Estados-Membros, à Estratégia Comunitária, uma vez que esse aumento não foi acompanhado por um decréscimo da percentagem de RSU depositados em aterro (Figs. 2.11 e 2.12). O acréscimo da percentagem de RSU submetidos a reciclagem parece ter sido conseguido através da redução da percentagem de RSU incinerados ou submetidos a outros tratamentos.

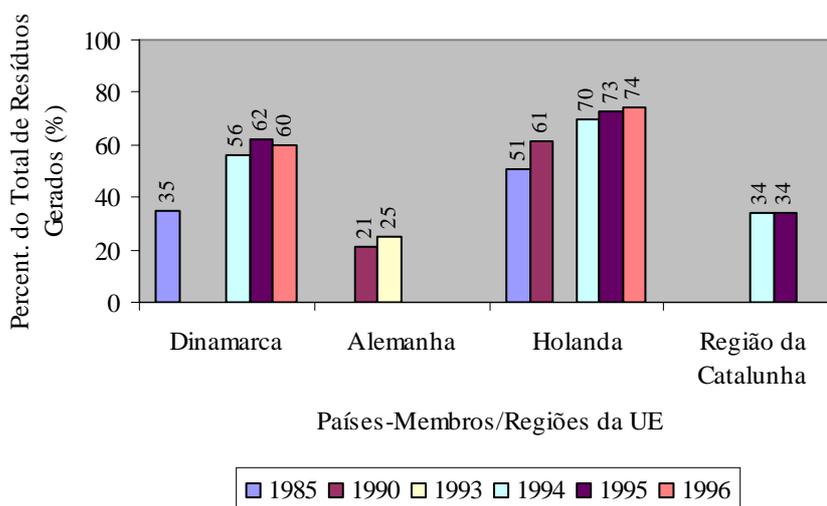


Figura 2.8 Percentagens de resíduos sólidos totais, gerados no período de 1985-1996, submetidos a reciclagem, em três países da UE e na região da Catalunha (EEA, 1999)

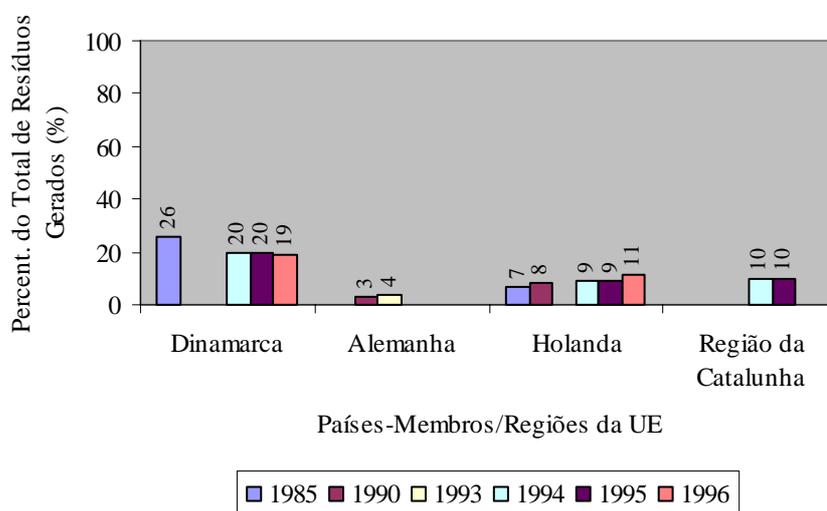


Figura 2.9 Percentagens de resíduos sólidos totais, gerados no período de 1985-1996, submetidos a incineração, em três países da UE e na região da Catalunha (EEA, 1999)

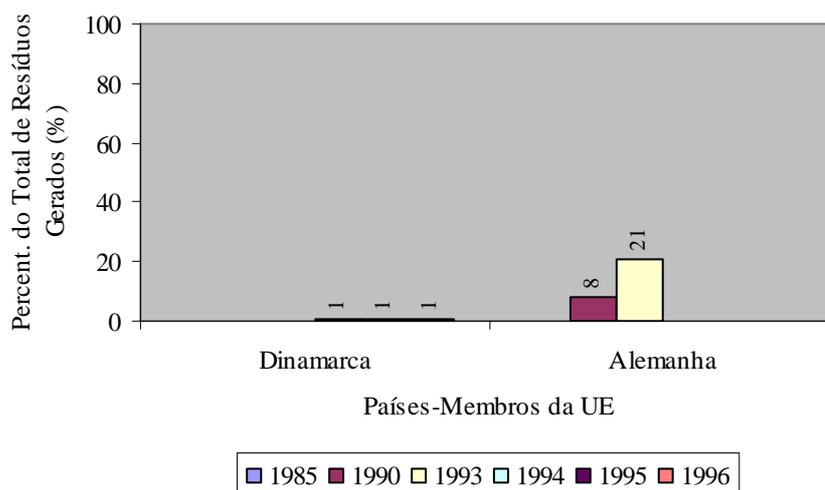


Figura 2.10 Percentagens de resíduos sólidos totais gerados na Dinamarca e Alemanha, no período de 1985-1996, submetidos a outros tipos de tratamento (EEA, 1999)

No que concerne à incineração, os dados publicados pela EEA (1999) apontam para uma redução de 2% nos quantitativos de RSU submetidos a este processo de tratamento, entre o período de 1985-1990 e o ano de 1995.

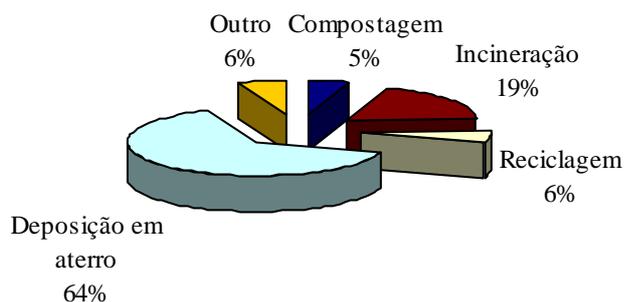


Figura 2.11 Percentagens de RSU submetidos a deposição em aterro ou a tratamentos, na UE, no período de 1985 a 1990 (EEA, 1999)

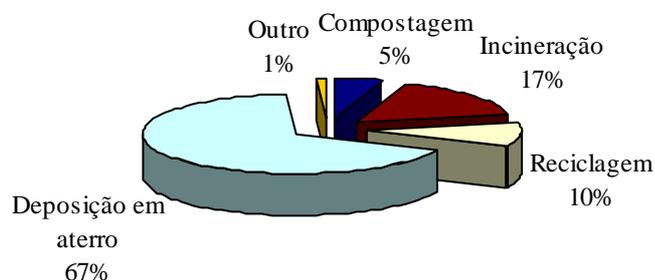


Figura 2.12 Percentagens de RSU submetidos a deposição em aterro ou a tratamentos, na UE, no ano de 1995 (EEA, 1999)

Todavia, estes dados devem ser interpretados com alguma precaução, uma vez que, como a EEA reconhece, não existe, na UE, informação estatística oficial sobre os quantitativos de RSU submetidos a incineração. Os dados apresentados pela EEA são relativos à informação publicada pela OECD, em 1997, e apontam para um valor de cerca de 26 milhões de toneladas de RSU submetidos a este tipo de tratamento/valorização energética.

Os dados oficiais sobre a capacidade de incineração de resíduos não perigosos, na Europa, não são recentes e foram publicados no relatório de 1999 da EEA. Nesse relatório, indicava-se a existência de 533 unidades de incineração em funcionamento, nos Estados-Membros de EEA. Deste conjunto de unidades, cerca de 280 (52,5%) localizavam-se em França.

Nesse ano, a EEA estimava que a capacidade total de incineração de resíduos não perigosos, no conjunto dos seus Estados-Membros, fosse na ordem dos 33 milhões de toneladas. Esta capacidade de incineração estaria disponível para cerca de 17% do quantitativo total de RSU produzidos nos Estados-Membros da EEA e, em alguns países, 90% da capacidade instalada estaria associada a unidades de incineração com sistemas de recuperação de energia.

Este cenário encontra-se desactualizado, uma vez que, por exemplo, Portugal dispõe, actualmente, de duas unidades de incineração de RSU, as quais não foram contabilizadas no relatório, de 1999, da EEA. Para além disto, é também possível que, noutros países da Europa, algumas unidades tenham sido desactivadas e outras tenham sido construídas. Contudo, tanto quanto foi possível identificar, não existem dados oficiais mais recentes sobre esta matéria.

Relativamente à situação nacional, em matéria de produção e gestão de RSU, a informação estatística, disponibilizada pelos organismos da administração central, relacionados com a gestão do ambiente e dos resíduos, é ainda mais escassa do que a informação disponível ao nível da UE. De acordo com o último relatório sobre o Estado do Ambiente em Portugal (DGA, 2001), estima-se que a produção de RSU tenha atingido, no ano 2000, 4,3 milhões de toneladas, o que equivale a um valor médio, *per capita*, de 429 kg.ano⁻¹.

Comparando este valor médio com os quantitativos publicados pelo ETC/W (1998), para o ano de 1996 (Quadros 2.3 e 2.4), é possível constatar um aumento da produção dos RSU, em Portugal, entre 1996 e 2000, de cerca de 13,8%, relativamente ao valor não ajustado indicado pelo ETC/W, e de 10,9%, em relação ao valor ajustado determinado por aquele organismo europeu. Este aumento encontra-se na linha de tendência da produção de RSU observada na Europa, embora o incremento seja superior ao da média europeia. Este facto dificulta

manifestamente o cumprimento, por parte de Portugal, da Estratégia Europeia de Gestão de Resíduos, em especial no que se refere à redução da produção de RSU. Tal como é reconhecido no relatório do Estado do Ambiente (DGA, 2001), o maior desafio nacional deverá continuar a incidir na prevenção da produção, a qual deverá ser apoiada por políticas e práticas que privilegiem a valorização e o acompanhamento dos ciclos de vida dos diferentes produtos.

A este desafio enunciado pela DGA, é fundamental que seja adicionado um outro: o esforço da uniformização dos dados estatísticos disponíveis no país, em matéria de gestão de resíduos sólidos. Esta observação advém da constatação da incongruência da informação publicada pela DGA, comparativamente aos dados publicados pelo Instituto Nacional de Estatística (INE). O INE indica, nas Estatísticas do Ambiente do ano 2000 (INE, 2002), que, para esse mesmo ano, o montante de resíduos municipais recolhidos totalizou 4,8 milhões de toneladas. O INE define como resíduos municipais o conjunto dos RSU e dos resíduos industriais gerados em zonas urbanas. Daquela montante, 98% correspondem a RSU e 2% a resíduos industriais. Assim, o quantitativo de RSU recolhidos, em 2000, terá sido de aproximadamente 4,7 milhões de toneladas. Comparando este valor com o publicado pela DGA, verifica-se que o quantitativo estimado pela Direcção-Geral do Ambiente é inferior ao publicado pelo INE em cerca de 500.000 toneladas de resíduos.

De acordo com os dados estatísticos do INE (2002), cerca de 10,3 milhões de portugueses eram servidos, no ano 2000, por sistemas de recolha de resíduos domésticos, o que correspondia a 98,4% da população residente em Portugal. Este valor traduzia, relativamente ao ano de 1999, um acréscimo de cerca de 3,5% da população servida por sistemas de recolha de resíduos domésticos.

Na Fig. 2.13 apresenta-se a composição média dos RSU gerados em Portugal, no ano 2000, por tipo de materiais. As fracções mais representativas foram os materiais orgânicos (34%), o papel e cartão (21%), o plástico (11%) e os finos (10%).

Em comparação com os valores apresentados pela EEA, para os seus Estados-Membros (ETC/W, 1998) (Fig. 2.6), as fracções relativas ao papel e cartão, vidro e materiais orgânicos são muito superiores aos publicados por aquela Agência de Ambiente. Não foi evidente se estas diferenças se devem a variações metodológicas na obtenção dos dados estatísticos, ou se reflectem uma diferença real na rejeição destes materiais, entre Portugal e a situação média dos Estados-Membros da EEA.

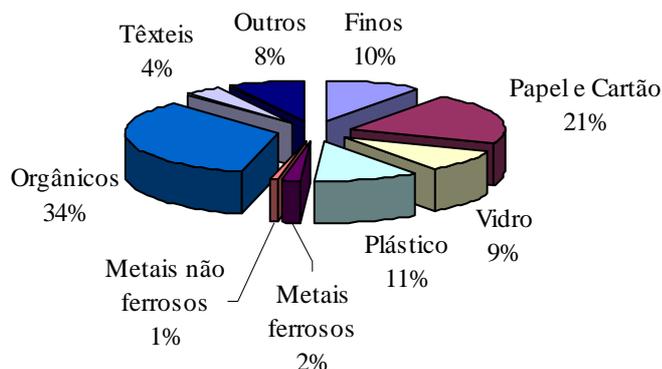


Figura 2.13 Composição média dos RSU gerados em Portugal, no ano 2000, por tipo de materiais (INE, 2002)

A recolha selectiva ou separativa registou, em Portugal, um acréscimo de 49 mil toneladas de resíduos, no ano 2000, o que corresponde a um acréscimo de cerca de 46,7%, relativamente ao ano de 1999. A percentagem de RSU submetidos a recolha separativa corresponde a cerca de 3,3% (154 mil toneladas) do total de RSU produzidos no ano 2000. A fracção de RSU submetidos a reciclagem ou a compostagem foi, no entanto, para este mesmo ano, muito superior à percentagem de RSU recolhidos selectivamente, tendo atingido o valor de 4,6% (215 mil toneladas). Isto significa que uma percentagem considerável (1,3%, equivalente a cerca de 61,1 mil toneladas) dos RSU produzidos, em Portugal, sob a forma de resíduos indiferenciados, foram submetidos a processos de valorização, entre os quais se encontra a compostagem. Esta estratégia de valorização de resíduos indiferenciados apresenta desvantagens técnico-económicas importantes, relativamente às tecnologias de valorização de resíduos recolhidos selectivamente, uma vez que:

- a) As tecnologias de valorização de resíduos indiferenciados necessitam de investimentos iniciais e apresentam custos de operação mais elevados, uma vez que têm que incluir sistemas de separação dos resíduos a montante da tecnologia principal de valorização;
- b) As tecnologias de valorização de resíduos indiferenciados geram produtos finais com menor valor comercial, uma vez que as tecnologias de separação de materiais, contidos nos RSU indiferenciados, é menos eficiente do que a separação na fonte. Esta dificuldade técnica origina produtos com maior nível de contaminação por substâncias ou produtos indesejáveis;
- c) Quando a tecnologia de valorização recorre a processos biológicos, a presença de substâncias contaminantes nos resíduos indiferenciados, como, por exemplo, metais, pode

reduzir a eficiência do processo de valorização, originando produtos finais com menor valor comercial.

Sendo estes aspectos importantes, não existe disponível, todavia, informação sobre a eficiência e os custos de operação dos processos de valorização/reciclagem praticados em Portugal. Desconhece-se, também, o valor comercial dos produtos finais obtidos, comparativamente a tipos idênticos de produtos, obtidos a partir de processos de valorização de resíduos recolhidos selectivamente. É importante que este trabalho de recolha e análise destes dados seja realizado, por forma a avaliar-se se o esforço de incremento da valorização/reciclagem de RSU, em Portugal, tem sido ou não correctamente dirigido, sob os pontos de vista técnico e económico.

No ano 2000, a gestão dos RSU, em Portugal, baseava-se, fundamentalmente, na deposição em aterros sanitários, tendo este destino final sido utilizado para cerca de 58,4% (2,804 milhões de toneladas) dos RSU produzidos no país (Fig. 2.14). Embora tenha sido desenvolvido um esforço importante no sentido de promover a eliminação das lixeiras e dos “vazadouros controlados” existentes em Portugal, alguns destes sistemas mantinham-se ainda em funcionamento, no ano 2000, tendo sido utilizados para a deposição de cerca de 13% (624 mil toneladas) dos RSU produzidos nesse ano.

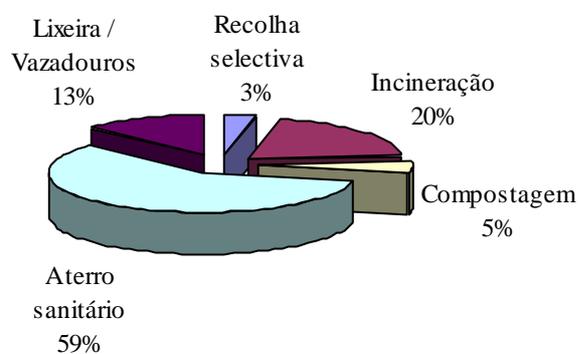


Figura 2.14 Tratamento, valorização e destino final dos RSU gerados em Portugal, no ano 2000 (adaptado de DGA, 2001 e INE, 2002)

A recolha selectiva de resíduos destinados a reciclagem, como, por exemplo, papel e cartão, embalagens e vidro, representava, apenas, uma fracção de cerca de 3,3% dos RSU produzidos (cerca de 157 mil toneladas), enquanto que a compostagem era utilizada para uma percentagem de RSU não superior a 5% (cerca de 240 mil toneladas de resíduos). A fracção dos RSU submetidos a incineração apresentou, no ano 2000 e comparativamente ao ano anterior, um aumento significativo de cerca de 55,3%, tendo passado de 628 mil toneladas, no

ano de 1999, para cerca de 975 mil toneladas, no ano 2000. Este acréscimo foi devido ao início do funcionamento, no ano 2000, da central de incineração e valorização energética Lipor II, localizada na Área Metropolitana do Porto. Esta unidade de incineração veio juntar-se à central de incineração e valorização energética da Valorsul, localizada na Área Metropolitana de Lisboa. A percentagem de RSU submetidos a incineração representava, no ano 2000, um valor de cerca de 20% dos RSU produzidos.

Comparando estes dados com as metas definidas, para o ano 2000, pelo Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU), publicado, em 1997, pelo Instituto dos Resíduos, verifica-se que o quantitativo de RSU produzidos foi superior ao quantitativo total previsto (3,870 milhões de toneladas) naquele plano. A meta estabelecida para o ano 2000 havia sido determinada com base numa percentagem de redução de 2,5%, relativamente ao quantitativo produzido no ano de 1995. Deste modo, é possível concluir que esta percentagem de redução não foi atingida e que a produção de RSU, em Portugal, se encontrava na linha de tendência geral da evolução dos quantitativos de RSU produzidos nos Estados-Membros da UE. Nem objectivo da redução, nem mesmo o da estabilização da produção de RSU, haviam sido atingidos.

No que se refere às percentagens de RSU submetidas a reciclagem, tratamento ou deposição em aterros sanitários, verifica-se que apenas a meta relativa à fracção destinada à incineração foi praticamente atingida. Na verdade, esta meta era relativa à fracção mais fácil de prever, uma vez que ela dependia da instalação de duas centrais de incineração de RSU. Esta meta ficou concluída no ano 2000.

As restantes metas não dependiam apenas da instalação de equipamentos específicos, mas também de intervenções mais complexas nos sistemas de recolha, valorização, tratamento e deposição final existentes em Portugal, pelo que a sua concretização seria mais difícil de atingir, sem um investimento forte naqueles sistemas.

O esforço de investimento no sector da gestão dos RSU esteve fundamentalmente centrado, nos últimos seis anos, na instalação das duas centrais de incineração e valorização energética e no encerramento de lixeiras e vazadouros. Como consequência da efectivação destas acções, registou-se a concretização da meta relativa à incineração de RSU e o aumento considerável da percentagem destes resíduos depositados em aterros sanitários. Uma vez que as percentagens de RSU submetidos a reciclagem, compostagem e tratamento anaeróbio foram muito inferiores às metas previstas no PERSU, torna-se necessário que o esforço futuro de

investimento na gestão dos RSU, em Portugal, se centre fundamentalmente nestes três vectores, bem como no aumento da recolha selectiva dos RSU.

2.4 O Papel das Tecnologias de Incineração na Gestão dos RSU

2.4.1 Alguns aspectos históricos sobre a origem da incineração de resíduos

É reconhecido, hoje em dia, que o desenvolvimento de uma civilização antiga pode ser avaliado, em grande medida, pelo estudo dos locais onde realizava a deposição dos seus resíduos. Os trabalhos de arqueologia, nesta área de estudo, têm indicado evidências sobre a existência, nas primeiras cidades da Mesopotâmia, de locais próprios para a deposição de dejectos humanos. Aparentemente, estes resíduos eram conduzidos, até esses locais, através de canais subterrâneos. Parece também evidente que a recolha dos resíduos sólidos se fazia separadamente dos outros tipos de resíduos gerados.

Chandler *et al.* (1997) fazem também referência aos Livros dos Reis que indicam que, no período dos sucessores do Rei Salomão, Asa, Hisia e Josia, os resíduos eram transportados de Jerusalém para o vale “Kidron”, onde eram queimados a céu aberto. As cinzas eram posteriormente transportadas para Belém, ou espalhadas sobre as sepulturas do cemitério de Jerusalém. Esta é, tanto quanto se sabe, a primeira referência histórica sobre a utilização da combustão não controlada, como metodologia para a eliminação dos resíduos sólidos de uma cidade.

Apesar dos avanços, ainda que rudimentares, concretizados na Idade Antiga, no que respeita à deposição e eliminação dos resíduos sólidos produzidos nos aglomerados urbanos, verificou-se, na Idade Média, um retrocesso nos sistemas de recolha e eliminação destes resíduos, em particular nas cidades europeias. A prática mais comum de eliminação dos resíduos sólidos, incluindo os dejectos humanos, consistia em lançá-los para as ruas e abandoná-los à acção da chuva, do sol e dos microrganismos ambientais, por forma a que a sua degradação se efectuasse fora das habitações. Não foram estranhos a esta prática, o aparecimento e a proliferação de epidemias, como a cólera e a febre tifóide, características deste período da história da Europa.

Apesar dos milhões de mortos que as epidemias causaram na Europa, a relação entre a saúde humana e alguns princípios básicos de higiene só foi estabelecida no século XIX, em Inglaterra e em França, após os trabalhos de diversos microbiologistas, entre os quais se

destacam Louis Pasteur (1822-1895) e Robert Koch (1843-1910). A relação estabelecida, nestes trabalhos, entre o aparecimento de doenças epidémicas e a propagação de bactérias patogénicas, devido às condições de insalubridade vulgarizadas nos ambientes urbanos, bem como a crescente necessidade de combustível para o sector industrial, constituíram factores propícios ao aparecimento dos primeiros fornos para queima de resíduos, nomeadamente em Inglaterra.

2.4.2 Os primórdios das tecnologias de incineração de RSU

As primeiras tentativas para queimar resíduos não foram bem sucedidas, devido, fundamentalmente, aos seus elevados teores de humidade. É importante sublinhar o uso do termo “queimar”, em vez de “incinerar”, uma vez que estes primeiros fornos não foram construídos de raiz para o tratamento de resíduos. Eles resultaram da tentativa de adaptação dos fornos para queima de carvão, à queima destes materiais com características diferentes daquele. O objectivo principal desta prática era o de eliminar resíduos e de obter vapor de água, utilizando-se todavia uma tecnologia inadequada aos resíduos que se tentava queimar.

Tal como indica o Professor Baldasano (2001), esta prática não poderá ser considerada como incineração de resíduos, mas sim como uma operação de queima destes materiais, uma vez que não existia uma adequação da tecnologia àqueles materiais. Os resultados obtidos foram, no mínimo, desoladores, dado que os resíduos eram mantidos em combustão lenta, com a consequente emissão de intensos odores desagradáveis e com a produção de escórias que apresentavam uma elevada quantidade de inqueimados.

Chandler *et al.* (1997) referem que a primeira unidade de incineração de RSU, totalmente funcional e construída de raiz para a eliminação daqueles resíduos, foi criada na cidade de “Manchester” (Inglaterra), em 1876. Esta unidade incluía um sistema de ventilação forçada que facilitava a manutenção de temperaturas elevadas no interior do forno. Este sistema funcionou durante 27 anos e produziu escórias que eram utilizadas como materiais para construção. Baldasano (2001) indica a existência de uma unidade de incineração de RSU anterior a esta, na cidade de “Nottingham” (Inglaterra), construída em 1874.

Após a construção das primeiras unidades de incineração de RSU, os trabalhos seguintes centraram-se no controlo dos odores emitidos pelos gases resultantes da combustão dos resíduos. Este problema foi inicialmente resolvido pela passagem forçada dos gases, provenientes dos fornos, através de sistemas adicionais de queima, nos quais se utilizava carvão como combustível. O problema da emissão de odores foi definitivamente resolvido

quando se estabeleceu a relação existente entre a temperatura do forno e a qualidade dos gases emitidos. Estes trabalhos permitiram observar que quanto mais elevada era a temperatura do forno, menos odores eram emitidos. Era, por isso, necessário manter a temperatura do forno em valores elevados e com reduzidas variações.

Nos estudos posteriores, determinou-se a quantidade de energia libertada a partir da combustão dos RSU. Registou-se, nessa altura, que 1 kg de RSU permitia gerar cerca de 1,5 kg de vapor. Esta razão de produção de vapor conduziu à construção do primeiro sistema combinado de incineração de resíduos, com produção de energia eléctrica, o qual foi construído no município de “Shoreditch” (Londres), em 1897.

Uma vez que a totalidade destes sistemas de incineração de RSU eram operados manualmente e alimentados de forma descontínua, os esforços seguintes foram dirigidos para o desenvolvimento de sistemas mecânicos de alimentação e de remoção das escórias formadas. Segundo Tanner (1967), um dos primeiros sistemas automatizados de incineração de resíduos mais bem sucedidos foi desenvolvido pela “Horsefall Destructor Company of Leeds” e posteriormente modificado pela companhia “Heenan & Froude Ltd” (Fig. 2.15).

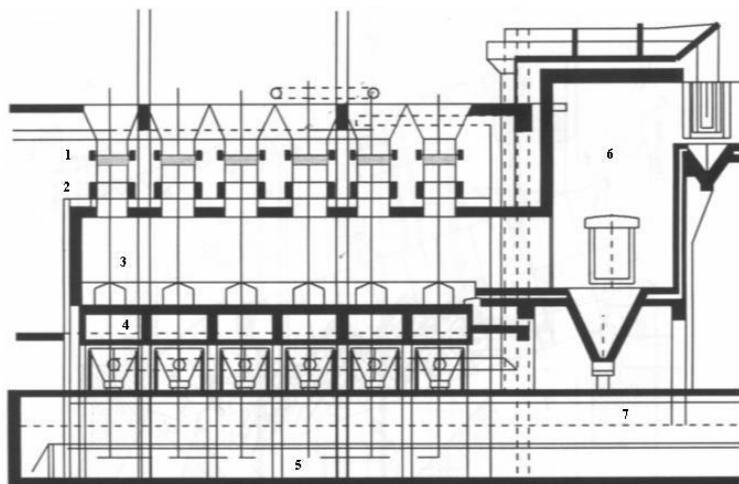


Figura 2.15 Forno de incineração de RSU em módulos celulares, desenvolvido pela Horsefall Destructor Company of Leeds (1 – Porta de alimentação; 2 – Porta de carga; 3 – Grelha de recepção dos RSU; 4 – Grelha de recepção de escórias; 5 – Canal de escórias; 6 – Câmara de combustão; 7 – Rampa de recolha de escórias) (adaptado de Tanner, 1967)

Esta unidade era constituída por um sistema prévio de separação mecânica de materiais, constituído por tambores, por um sistema de separação de metais, recorrendo a separadores

magnéticos, e por uma linha de selecção e separação manual de materiais. Os resíduos eram depois dirigidos para a unidade de incineração. A câmara de combustão era alimentada por uma grade móvel que recebia os resíduos a partir das diferentes células de alimentação, colocadas sequencialmente, na parte superior da grade. As escórias eram removidas através de uma grade, para um canal inferior destinado à eliminação deste sub-produto.

Embora este sistema não dispusesse de arejamento forçado, que permitisse manter a temperatura do forno dentro de limites relativamente estreitos de variação, algumas unidades deste sistema mantiveram-se em funcionamento até ao final da década de 60, devido a inúmeras vantagens. As duas principais vantagens eram as seguintes:

- a) O sistema possuía uma alimentação semi-contínua, ao longo do tempo, o que permitia manter uma temperatura, no interior do forno, com flutuações menores do que as que se registavam nos sistemas com alimentação descontínua;
- b) Os resíduos eram acumulados na porta de alimentação do sistema, o que permitia criar uma zona impermeável aos gases e reduzir, deste modo, a perda de calor pela zona de carga.

O sucesso deste sistema é, assim, facilmente explicado pelo controlo das características fundamentais à manutenção da temperatura, no interior do forno, em valores elevados e com variabilidade reduzida, bem como a uma mais completa combustão dos gases resultantes da incineração dos resíduos. A manutenção da temperatura em valores elevados, o seu controlo entre limites de variação relativamente reduzidos e a combustão completa dos gases primários de incineração são alguns dos parâmetros considerados como fundamentais nos correctos dimensionamento e operação das modernas centrais de incineração de RSU.

O sistema Horsefall, embora com inúmeras vantagens, foi progressivamente substituído por outros sistemas de incineração com características que permitiam aumentar consideravelmente a temperatura no interior do forno e mantê-la num intervalo de variação ainda mais estreito. Esses sistemas combinavam a alteração da grelha interna de combustão com a injeção forçada de ar no forno, ou, até mesmo, com a modificação da estrutura física da câmara de combustão.

Uma das primeiras alterações realizadas na grelha de combustão consistiu na modificação da sua linha de desenvolvimento no interior do forno, no aumento da sua mobilidade e na sua automatização funcional. A grelha de Martin (Fig. 2.16), patenteada em 1926, é um bom

exemplo de uma das primeiras grelhas automatizadas que combinaram estes três factores, sendo ainda hoje utilizada nos modernos sistemas de incineração de RSU.

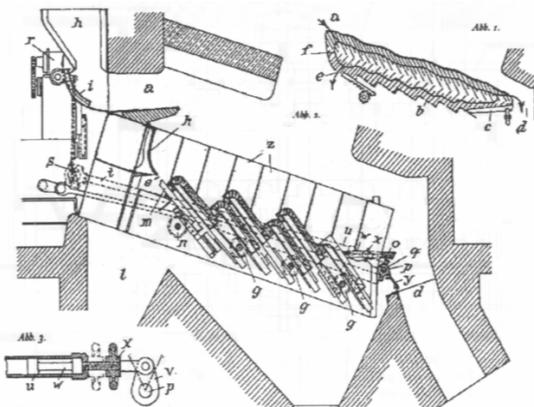


Figura 2.16 Grelha de Martin, com movimentos alternados de retroacção, patenteada em 1926 (desenho original de Martin, 1926)

Esta grelha é colocada no interior dos fornos com um ângulo de inclinação no sentido do canal de recepção de escórias, sendo constituída por dentes paralelos retro-inclinados, com movimentos opostos e recíprocos de retroacção, relativamente ao movimento dos resíduos no interior do forno. Os movimentos da grelha foram automatizados, por forma a reduzir-se a acção humana sobre o funcionamento do forno. Estas características da grelha de combustão permitiram aumentar significativamente a temperatura no interior do forno e manter a combustão em condições de equilíbrio dinâmico, devido à melhor distribuição do ar primário, injectado no forno, pela massa de resíduos, motivada pelo seu revolvimento automático e contínuo.

O sistema de incineração de Vølund (Fig. 2.17) é outro exemplo dos primeiros sistemas de combustão de resíduos, em que a preocupação principal de dimensionamento se centrou na modificação da estrutura do forno, no sentido de promover uma combustão mais completa dos resíduos e dos gases resultantes da combustão. As suas características principais eram as seguintes:

- a) Pré-secagem dos resíduos, através da passagem forçada dos gases, a elevada temperatura, pela massa de resíduos a incinerar;
- b) Mistura mais eficiente dos resíduos, pela acoplagem, ao forno com grelha de Martin, de uma forno rotativo, o qual tinha como objectivo completar a combustão da fracção de inqueimados, provenientes da câmara de combustão principal;

- c) Combustão mais eficiente dos gases, através da sua recirculação para a câmara de combustão principal.

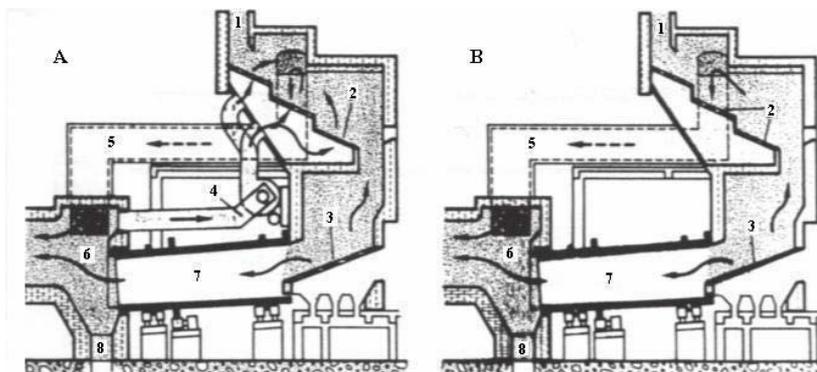


Figura 2.17 Esquema do forno de Vølund, instalado em Bâle, em 1942, mostrando o sistema originalmente instalado, com recirculação de gases (A), e o sistema posteriormente modificado, sem recirculação de gases (B). As setas indicam o circuito de gases no interior do sistema. (1 – Porta de carga dos resíduos; 2 – Grelha de combustão do forno principal; 3 – Grelha de injeção de ar; 4 – Circuito de recirculação de gases; 5 – Condução de exaustão de gases do forno principal; 6 – Câmara de *post* combustão; 7 – Forno rotativo de afinação; 8 – Descarga de escórias) (adaptado de Le Goux e Le Douce, 1995)

A primeira geração de sistemas de incineração de RSU, que se caracteriza, essencialmente, pelo aparecimento de sistemas com características técnicas consideravelmente diferentes dos antecedentes, considera-se concluída com o aparecimento do sistema Von Roll. Este sistema de incineração foi inicialmente instalado em Lausane (1950), em Berna (1954) e em Bruxelas (1957). O princípio da utilização de duas câmaras de combustão, acopladas em série, desenvolvido no sistema Vølund, foi também aplicado neste sistema (Fig. 2.18). Todavia, o forno rotativo foi substituído por dois fornos com grelhas de travessas, em ferro fundido, as quais apresentavam uma resistência térmica teórica de 1050 a 1100°C, substancialmente superior à resistência térmica dos materiais utilizados nas grelhas antecedentes.

Para além do novo material aplicado na grelha do forno e da alteração introduzida na câmara de afinação, os sistemas de incineração instalados em Lausane, Berna e Bruxelas possuíam ainda outras características particulares, das quais se destacam as seguintes:

- a) Sistema de comando hidráulico, equipado com um sistema de paragem automático, no caso de se verificar um bloqueio por acção de inertes de grandes dimensões (metais, pedras, ou outros);
- b) Sistema de eliminação de escórias por comando hidráulico;

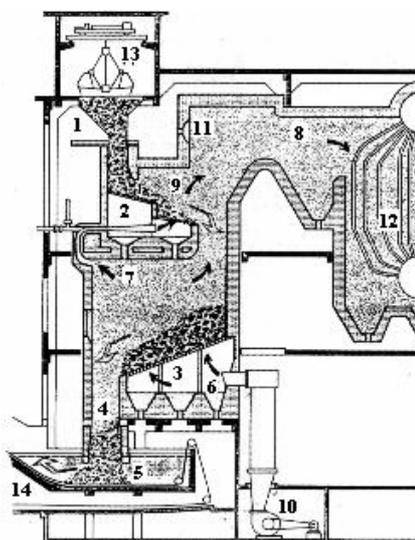


Figura 2.18 Esquema do sistema de incineração Von Roll, instalado em Berna, em 1954 (1 – Tremonha de carga; 2 – Grelha de secagem dos resíduos, através da recirculação dos gases provenientes da câmara de combustão secundária; 3 – Grelha de combustão secundária ou de afinação; 4 – Escórias; 5 – Câmara de recepção e arrefecimento das escórias; 6 – Injecção de ar primário; 7 – Captação dos gases da câmara de combustão secundária para o sistema de recirculação; 8 – Câmara de pós-combustão; 9 – Câmara de combustão primária; 10 – Sistema de ventilação de ar primário; 11 – Queimador; 12 – Caldeira; 13 – Garra; 14 – Transportador automático de escórias, em cinta) (adaptado de Le Goux e Le Douce, 1995)

- c) Sistema de combustão construído no interior de um corpo termicamente hermético, que permitia reduzir as perdas de calor para o exterior e, simultaneamente, proteger, das poeiras, o sistema de comandos da grelha.

Apesar destas características inovadoras, estas unidades apresentaram alguns problemas de funcionamento que tiveram que ser resolvidos através de alterações posteriores. Por exemplo, na unidade de Bruxelas, o circuito de eliminação dos gases, resultantes da câmara de combustão secundária, realizava-se pela mesma conduta de transporte dos resíduos da primeira para a segunda câmaras de combustão. Este facto originava um elevado teor de

partículas nos gases de exaustão da unidade. Para além disso, a temperatura das câmaras de combustão era difícil de controlar, especialmente, a da câmara primária. O desenvolvimento de temperaturas muito variáveis conduziu ao aparecimento de escórias compactas, no interior das câmaras, que originavam o aparecimento de blocos de grande dimensão e com elevada resistência mecânica que impediam o funcionamento do sistema de remoção de escórias.

Para além destes problemas relacionados com o dimensionamento das unidades de incineração, que foram sendo progressivamente superados, foram também identificados outros problemas relacionados com a composição dos resíduos a incinerar. Para estes, as soluções técnicas não pareciam ser fáceis. Por exemplo, na mesma unidade de Bruxelas, a incineração dos resíduos era difícil, devido ao elevado teor em inertes que continham. Também na central de incineração de Hamburgo, a qual foi renovada por Von Roll, entre 1957 e 1958, marcando a transição para a geração das modernas centrais de incineração de RSU, os resíduos apresentavam uma fraca inflamabilidade, devido ao elevado teor de humidade, à presença de materiais inertes e à variabilidade sazonal da composição dos RSU (Le Goux e Le Douce, 1995). Esta situação viria apenas a ser ultrapassada com a alteração dos estilos de vida das populações no *post*-Segunda Guerra Mundial, em particular, no fim da década de 50 e princípio da década de 60 do século XX.

2.4.3 Breve descrição dos fundamentos da conversão térmica dos RSU

De um modo geral, os processos térmicos de tratamento dos RSU podem ser definidos como correspondendo à conversão, por acção térmica controlada, de uma massa sólida de materiais (resíduos) num conjunto de gases, líquidos e sólidos, com a concomitante libertação de energia térmica. Segundo White *et al.* (1995), os três principais objectivos da incineração de RSU são os seguintes:

- a) **Redução do volume e do peso dos RSU** – A incineração permite obter uma redução do volume e do peso dos RSU, que pode atingir os valores de 90% e 70%, respectivamente, do volume e do peso iniciais;
- b) **Recuperação de energia** – A combustão dos RSU conduz à libertação de energia que, nas unidades de incineração mais modernas, é recuperada e utilizada sob a forma de energia térmica, energia eléctrica ou conjugada. A energia eléctrica é produzida em quantitativos que excedem largamente as necessidades endógenas das centrais de incineração, pelo que o excesso é habitualmente exportado para o exterior do sistema, permitindo reduzir os custos de exploração das centrais;

- c) **Estabilização dos RSU** – Uma fracção significativa dos produtos finais da incineração dos RSU, designada por escórias ou cinzas de fundo, são quimicamente mais estáveis do que os RSU que estão na sua origem.

No que concerne à fracção das cinzas volantes, uma parte considerável dos poluentes, originalmente presentes nos RSU, são transferidos para estas cinzas. Esta fracção, embora seja menos importante do que as escórias, sob o ponto de vista quantitativo, é, de um modo geral, quimicamente menos estável e apresenta uma maior reactividade com os compartimentos ambientais. Estas cinzas emitem importantes quantitativos de sais de elementos alcalinos, alcalino-terrosos e metálicos, por processos de lixiviação, caso não se proceda à sua estabilização química antes da deposição em aterro.

A fracção de cinzas relativa às escórias pode também apresentar características tóxicas e ecotóxicas para os compartimentos ambientais. Embora os níveis de toxicidade sejam tendencialmente inferiores aos das cinzas volantes, a estabilização química desta fracção de cinzas constitui também um passo importante previamente à sua deposição em aterro ou eventual valorização. É importante salientar, contudo, que o nível de complexidade da estabilização química das cinzas volantes é superior ao requerido para as escórias, pelo que os custos envolvidos são, também, tendencialmente superiores para aquela fracção.

Os processos térmicos de tratamento de resíduos são habitualmente agrupados em função da disponibilidade de oxigénio para o processo de combustão:

- a) **Processos de combustão estequiométrica** – Os processos térmicos incluídos neste grupo caracterizam-se pelo decurso da combustão num ambiente com um teor de oxigénio igual ao necessário para que esta seja completa (teor estequiométrico de oxigénio);
- b) **Processos de combustão com excesso de ar** – Nestes processos térmicos, a combustão dos resíduos decorre num ambiente com um excesso de ar, para além do que é estritamente necessário para assegurar uma combustão completa;
- c) **Processos de gasificação** – Nos processos de gasificação, os resíduos sólidos são submetidos a uma combustão parcial, num ambiente com um teor de oxigénio inferior ao teor estequiométrico. Estas condições geram a formação de gases com elevado poder energético, constituídos por diversos hidrocarbonetos, para além de monóxido de carbono e hidrogénio;

- d) **Processos de pirólise** – Nos processos de pirólise, a massa de resíduos é submetida a combustão num ambiente com ausência total de oxigénio. As três fracções principais, obtidas nos processos de pirólise, são: i) uma fracção gasosa, contendo hidrogénio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros gases, cuja composição depende da constituição inicial dos resíduos submetidos a pirólise; ii) uma fracção líquida, de elevada viscosidade, designada por alcatrão, constituída, essencialmente, por ácido acético, acetona, metanol e um complexo de hidrocarbonetos presentes em menor proporção; iii) uma fracção sólida, designada por carvão, constituída por carbono quase puro e substâncias inertes originalmente presentes nos resíduos submetidos a pirólise. Estas três fracções podem ser submetidas a processos de valorização.
- e) **Processos de pirólise por plasma com vitrificação (PP/V)** – Como referem Camacho (1988, 1991, 2001) e Circeo (2001), aos processos anteriormente referidos dever-se-á juntar o grupo das tecnologias de pirólise por tocha de plasma. Estes processos, embora sendo realizados em condições de ausência de oxigénio, não devem, contudo, ser incorporados no grupo dos processos de pirólise, uma vez que as condições de combustão são consideravelmente diferentes das daqueles processos.

A tocha de plasma é um dispositivo que converte a energia eléctrica em energia térmica (Camacho, 1988, 1991), através de um gás ionizado que é condicionado para responder a forças electromagnéticas. O arco de plasma é originado quando uma diferença de potencial eléctrico é estabelecido entre dois pontos do sistema PP/V. O arco de plasma actua como o elemento de aquecimento e pode atingir uma temperatura de 12000°C (Circeo e Mayne, 1994). Este elemento de aquecimento tem uma vantagem significativa, relativamente aos elementos sólidos de aquecimento: sendo um gás, o arco de plasma não sofre fusão como sucede com os materiais sólidos, pelo que a possibilidade de falha do sistema é inferior à dos sistemas convencionais. Para além disso, o arco de plasma gera uma chama cujas temperaturas médias variam entre 4000°C e 7000°C, o que corresponde a valores 5 a 7 vezes superiores aos sistemas mais modernos de combustão em massa (Circeo, 2001; Lapa *et al.*, 2001a; Oliveira *et al.*, 2001; Lapa *et al.*, 2002a).

Os processos de combustão estequiométrica correspondem apenas a uma situação teórica, que apenas é útil para a determinação do quantitativo de oxigénio necessário para a concretização da combustão completa. Em termos reais, os sistemas de combustão que não se incluem no grupo dos sistemas de gasificação, de pirólise ou de pirólise por plasma, funcionam em situação de combustão com excesso de ar, uma vez que a adição estequiométrica de oxigénio

é, em condições reais, muito difícil de se concretizar, atendendo à variabilidade registada na composição dos RSU que afluem às centrais de incineração. De acordo com Tchobanoglous *et al.* (1993), este grupo de sistemas inclui as tecnologias de combustão em massa, algumas tecnologias de incineração em leito fluidizado e os sistemas de combustão de resíduos previamente preparados para incineração (sistemas de incineração de resíduos RDF, “refuse-derived fuel”).

Considerando que o presente trabalho foi desenvolvido com base na valorização de escórias provenientes de sistemas de combustão em massa, em condições de excesso de ar, apenas estes sistemas serão considerados relevantes para as discussões apresentadas nos capítulos seguintes desta dissertação.

A variabilidade registada na composição dos RSU, que afluem a uma central de incineração em massa, torna impossível a concretização da combustão estequiométrica dos resíduos. Em termos práticos, a incineração dos RSU ocorre em condições de combustão com excesso de ar, o qual é utilizado não apenas na oxidação, em especial, do carbono, do hidrogénio e do enxofre, mas também na promoção da turbulência da massa de resíduos, facilitando, assim, a distribuição do oxigénio pela massa de materiais contidos no interior da câmara de combustão.

É também importante referir que o aumento da percentagem do excesso de ar, injectado na câmara de combustão, promove o aumento do teor de oxigénio nos gases de exaustão e a diminuição da temperatura no interior da câmara. Assim, o ar de combustão é também utilizado para controlar a temperatura da combustão no interior da câmara.

Tal como será indicado no sub-capítulo 2.4.4, o controlo da temperatura é um aspecto fundamental no adequado funcionamento de uma central de incineração de RSU. De acordo com Tchobanoglous *et al.* (1993), para temperaturas inferiores a 1450°F (\cong 788°C), a combustão da componente orgânica dos RSU é incompleta, conduzindo à libertação de substâncias voláteis caracterizadas por maus odores. Para além disso, estes autores referem ainda que a combustão dos RSU, a temperaturas superiores a 1800°F (\cong 982°C), reduz consideravelmente a formação e a emissão de dioxinas, furanos, compostos orgânicos voláteis (VOC) e outros compostos orgânicos potencialmente tóxicos. Actualmente, ao nível da UE, a Directiva 2000/76/CE impõe uma temperatura de 850°C, como sendo o valor mínimo que os gases de combustão devem atingir, no interior da câmara de combustão.

A combustão dos RSU origina a libertação de calor, ficando uma parte retida nos produtos sólidos da combustão e sendo a outra parte emitida com os gases resultantes da combustão. As modernas centrais de incineração de RSU utilizam sistemas de recuperação do calor libertado, para produção de água aquecida e/ou vapor de água. A recuperação do calor é realizada recorrendo a um dos ou a ambos os sistemas seguintes:

- a) Câmaras de água, localizadas nas paredes internas da câmara de combustão, para produção de vapor de água e água aquecida;
- b) Caldeiras, para produção de vapor de água, associadas a uma turbina de vapor e a um gerador eléctrico, para produção de energia eléctrica. Estes sistemas localizam-se exteriormente à câmara de combustão, sendo esta revestida por material refractário isolante, que permite reduzir as perdas de calor através das suas paredes.

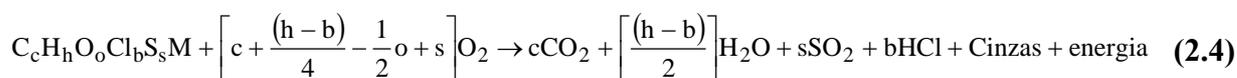
Os sub-produtos acima referidos, água aquecida e vapor de água, permitem reduzir os custos de operação da unidade, bem como dos sistemas de tratamento dos gases de exaustão. A água aquecida é habitualmente utilizada para o aquecimento de edifícios ou para outros processos industriais que necessitem de água a temperatura moderada. O vapor de água é mais versátil, podendo ser utilizado no aquecimento e também na produção de energia eléctrica, através de um sistema combinado caldeira/turbina de vapor/gerador eléctrico.

Os principais elementos químicos que entram na composição dos RSU são o carbono (C), o hidrogénio (H), o oxigénio (O), o azoto (N) e o enxofre (S). Para além destes elementos, estão também presentes outros, em menor proporção, como, por exemplo, o cloro (Cl), o flúor (F) e metais pesados. Sob o ponto de vista teórico, apenas o C, o H e o S estão envolvidos no consumo de oxigénio na câmara de combustão. Assim, sob condições de combustão estequiométrica, os produtos gasosos resultantes da incineração de RSU incluem o dióxido de carbono (CO₂), o vapor de água (H₂O, vapor) e o dióxido de enxofre (SO₂). A formação destes gases é explicada por três reacções químicas simples de oxidação do C, do H e do S (Tchobanoglous *et al.*, 1993), as quais se apresentam em seguida. Relativamente ao N, este elemento não participa, teoricamente, no consumo de oxigénio, sendo emitido sob a forma gasosa de azoto molecular (N₂).





Em termos reais, a incineração dos RSU envolve um conjunto de reacções possíveis que vão muito para além das equações (2.1), (2.2) e (2.3). Estas dependem das condições de combustão no interior da câmara, nomeadamente, da temperatura, da turbulência e do tempo de residência, assim como da composição dos resíduos submetidos a incineração. Lopes (2002) apresenta uma equação geral, para traduzir a combustão de um material orgânico, mais completa do que as referidas anteriormente. Nessa equação admite-se uma maior complexidade na composição química desse material, bem como a formação de dióxido de enxofre (SO₂), ácido clorídrico (HCl) e cinzas (volantes e escórias), com a consequente libertação de energia térmica. A equação referida é a seguinte:



Nesta equação, *M* representa a matéria mineral que não participa nas reacções de oxidação, dando origem a cinzas volantes e escórias.

Diversos trabalhos de investigação (Seeker *et al.*, 1987; Guest e Knizek, 1991; Licata *et al.*, 1994; Heath, 1995; Baldasano e Cremades, 1995; Lopes, 2002; Lopes *et al.*, 2003) permitiram identificar outros compostos, para além dos indicados nas equações químicas anteriores, presentes nos gases de exaustão das centrais de incineração de RSU. Os compostos químicos que têm obrigado a um maior investimento nas tecnologias de controlo das emissões gasosas, quer seja pelos quantitativos produzidos, quer pela toxicidade que lhes está associada, são os seguintes (OAQPS, 1993):

- a) **Óxidos de azoto (NO_x)** – O óxido de azoto (NO) é o composto dominante no conjunto dos óxidos de azoto. Contudo, o dióxido de azoto (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O) podem também ser detectados neste grupo de compostos.

A formação destes gases está relacionada com o elevado conteúdo em azoto dos resíduos submetidos a incineração, com o excesso de oxigénio no ar de combustão e com a flutuação da temperatura dos gases de combustão, no interior da câmara (Gulyurtlu, 1995). De acordo com Cabrita (1981), a formação de NO térmico, a partir do N₂ do ar de combustão, torna-se significativo para temperaturas superiores a 1300°C.

A prevenção da sua formação é realizada, nalgumas centrais, através da recirculação de uma fracção dos gases de exaustão arrefecidos, que são misturados com o ar de combustão, com o objectivo de reduzir o teor de O_2 no ar injectado na câmara de combustão. Na maioria das centrais, o controlo da temperatura dos gases de combustão, dentro de um intervalo suficientemente estreito, constitui a metodologia mais utilizada para controlar a formação destes compostos. Todavia, esta metodologia não é muito eficaz, uma vez que os resultados obtidos dependem significativamente do conteúdo em azoto dos RSU submetidos a incineração.

Seeker *et al.* (1991) referem a possibilidade de controlo da emissão destes gases, através da combustão dos gases resultantes da incineração dos RSU, por recurso ao gás natural como fonte energética adicional.

Para além destas técnicas de controlo directo do processo de combustão, existem duas tecnologias de controlo das emissões de NO_x na fase de *post-combustão*, as quais se designam por redução catalítica selectiva (SCR) e redução não catalítica selectiva (SNCR) (Hurst e White, 1986; Hartenstein e Licata, 1996; Chandler *et al.*, 1997). Nestes processos, os óxidos de azoto são reduzidos a N_2 através da adição de amoníaco (NH_3). No caso do processo SNCR, a adição de NH_3 é realizada no interior da câmara de combustão, à temperatura dos gases de combustão, enquanto que no processo SCR esta adição é realizada a temperaturas inferiores (entre $530^\circ F \cong 277^\circ C$ a $800^\circ F \cong 427^\circ C$) (Tchobanoglous *et al.*, 1993). Neste último processo, a utilização de temperaturas inferiores obriga à utilização de um catalisador químico, o qual apresenta normalmente uma elevada sensibilidade relativamente à contaminação por cinzas volantes;

- b) **Monóxido de carbono (CO)** – A produção e a emissão de CO nos gases de exaustão de uma central de incineração de RSU resulta da combustão incompleta dos materiais orgânicos, o que conduz à oxidação incompleta do CO formado.

O processo de combustão é, em geral, dividido em duas fases principais. Na primeira fase, a qual decorre ao nível da massa de resíduos em combustão, uma fracção dos materiais orgânicos são oxidados a CO_2 e CO, sendo a fracção restante convertida a hidrocarbonetos. Durante esta fase, ocorre também uma libertação significativa de hidrogénio molecular (H_2). Na segunda fase da combustão, a qual decorre ainda no interior da câmara de combustão, mas num nível superior à massa de resíduos em combustão, uma quantidade de oxigénio adicional reage com o CO, com os

hidrocarbonetos e com o H_2 , originando a formação de CO_2 e H_2O . Esta segunda fase é afectada pela disponibilidade de oxigénio na câmara de combustão.

A presença de ar em quantitativos excessivos pode provocar a diminuição da temperatura da câmara e retardar as reacções de oxidação, originando a libertação de CO e hidrocarbonetos. Estes últimos podem, posteriormente, reagir com halogéneos, nomeadamente, o cloro (Cl), dando origem à formação de dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF).

A deficiência de ar na câmara de combustão tem os mesmos efeitos, embora, neste caso, a causa seja a limitação das reacções de oxidação pela ausência de um reagente, o oxigénio.

A relação existente entre teores elevados de CO e de PCDD/PCDF, nos gases de exaustão, constitui a razão de base para o uso do CO como um parâmetro de controlo contínuo da eficiência do funcionamento das centrais de incineração de resíduos (OAQPS, 1993; Tchobanoglous *et al.*, 1993).

O controlo das emissões de CO é realizado através do controlo directo dos parâmetros de funcionamento da câmara de combustão, nomeadamente, do nível de mistura dos resíduos com o ar de combustão, da temperatura no interior da câmara de combustão, do teor de oxigénio (Chandler *et al.*, 1997), bem como da alimentação da câmara de combustão (OAQPS, 1993; Tchobanoglous *et al.*, 1993);

- c) **Gases acidificantes (HCl, SO_2 , HF, HBr e SO_3)** – Os dois principais gases acidificantes, que são libertados em processos de combustão não controlados, são o HCl e o SO_2 . A importância do controlo destes dois gases, nas emissões gasosas das centrais de incineração de RSU, relaciona-se, por um lado, com o facto de serem formados em maiores quantitativos do que o ácido fluorídrico (HF), o ácido bromídrico (HBr) ou o trióxido de enxofre (SO_3), e, por outro, por causarem a acidificação da chuva e da neve e por serem responsáveis por doenças do foro respiratório.

Embora tenham sido referidos separadamente a estes gases, os NO_x são também reconhecidos, por alguns autores, como podendo participar na formação de chuvas e nevoeiros ácidos. Todavia, os efeitos dos NO_x estendem-se, também, à formação de ozono (O_3), de nitrato de peroxiacetil (PAN) e de nevoeiros fotoquímicos (“smog”).

É actualmente reconhecido que a libertação de HCl, SO₂, HF, HBr e SO₃ é independente dos parâmetros de funcionamento da câmara de combustão, mas depende directamente dos teores e da forma química dos elementos Cl, S, F e Br presentes nos resíduos submetidos a incineração. Deste conjunto de elementos, o Cl e o S são os mais significativos nos RSU, embora seja também frequente o aparecimento de F.

A fonte principal de Cl, nos RSU, são o papel e o conjunto de materiais vulgarmente designados por plásticos, os quais incluem o cloreto de polivinil (PVC), o poliestireno (PS), o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). Ao contrário do Cl, as fontes de S e de F, nos RSU, são muito diversificadas, não sendo possível atribuir a sua origem a um conjunto específico de resíduos. Deste modo, o controlo da emissão destes gases só pode ser efectuado na fase de *post*-combustão, pela adição de agentes químicos neutralizantes.

Estes agentes podem ser adicionados por via húmida ou seca, existindo, assim, dois grupos básicos de sistemas de controlo das emissões acidificantes: i) os sistemas húmidos, em que os gases de exaustão ficam saturados com água; e ii) os sistemas secos, em que os gases de exaustão não atingem o ponto de saturação com água. Estes sistemas não serão discutidos, neste trabalho, com mais pormenor, uma vez que os materiais resultantes destes sistemas de controlo das emissões acidificantes não constituíram objecto do estudo de valorização aqui apresentado;

- d) **Cinzas volantes (vulgarmente designadas por poeiras)** – De acordo com os dados obtidos pela USEPA, em 1987, em centrais de combustão de RSU, os quantitativos de cinzas volantes, que são emitidos a partir da câmara de combustão, dependem da composição dos RSU em materiais inertes, da temperatura da câmara, dos níveis de injeção de ar sob e sobre a grelha e da circulação dos gases na câmara e na caldeira de recuperação de calor.

O aumento da massa de materiais inertes, nos RSU submetidos a incineração, conduz, geralmente, ao aumento das cinzas volantes emitidas a partir da câmara de combustão. Todavia, esta emissão é mais acentuada quando a razão entre o ar injectado sob os resíduos e o ar injectado na zona de combustão (zona localizada sobre a massa de resíduos em incineração) é elevada e/ou quando a temperatura no interior da câmara de combustão não é suficientemente elevada para promover a combustão completa das cinzas volantes emitidas pela massa de resíduos.

A existência de caldeiras com passagens múltiplas dos gases de exaustão, no seu interior, que obriguem a diversas deflexões do fluxo dos gases, facilita a remoção de uma percentagem significativa de cinzas volantes, a montante do sistema de controlo de poeiras.

Apesar destes parâmetros de dimensionamento e funcionamento da câmara de combustão e da caldeira de recuperação de calor serem determinantes no quantitativo de cinzas volantes emitidas pelo sistema conjunto câmara/caldeira, o controlo mais efectivo realiza-se na fase de *post*-combustão, através de três tipos principais de sistemas: ciclones, filtros de manga e precipitadores electrostáticos (P/E).

O controlo das emissões das cinzas volantes, nos gases de exaustão das centrais de incineração de RSU, é um factor determinante na protecção da saúde pública, de bens materiais e do ambiente. A designação “cinzas volantes” inclui um vasto grupo de partículas em suspensão nos gases de exaustão, desde partículas com dimensão inferior a 1 µm até partículas com dimensão igual a 1000 µm. Sob o ponto de vista da saúde pública, as partículas com dimensão inferior a 10 µm são as que apresentam um maior risco de inalação e de penetração nos pulmões, sendo susceptíveis de provocarem doenças pulmonares agudas e crónicas. Todavia, sob o ponto de vista ambiental e de protecção de bens materiais, todas as partículas de dimensões <1000 µm são susceptíveis de participarem na formação de nevoeiros secos e, conjuntamente com os gases acidificantes, na corrosão de materiais metálicos ou rochosos;

- e) **Formas gasosas de metais e/ou aerossóis contendo metais (Cd, Pb, Hg, As, Ni, Cr, entre outros)** – Os metais estão presentes em diversos constituintes dos RSU, incluindo, por exemplo, o papel, as tintas dos jornais e revistas, a madeira, as baterias e as embalagens metálicas.

As emissões de metais, a partir da câmara de combustão, são praticamente independentes do tipo de sistema de combustão utilizado na incineração dos RSU, mas estão claramente relacionados com a composição dos RSU e com a variabilidade local, regional e sazonal da sua composição. De acordo com o Gabinete de Planeamento e Normas da Qualidade do Ar dos EUA (OAQPS, 1993), os metais são emitidos, durante os processos de combustão e de recuperação de calor, sob a forma de gases voláteis ou associados a cinzas volantes. Os factores de que dependem a forma sob a qual um metal é emitido são, essencialmente, a temperatura de volatilização e a temperatura de condensação.

Os metais cuja temperatura de volatilização é inferior à temperatura que se atinge na câmara de combustão são emitidos, especialmente, sob a forma de gases. Todavia, os metais que apresentem temperaturas de condensação superiores às temperaturas dos gases, presentes nos sistemas de recuperação de calor e de tratamento das emissões gasosas, poderão sofrer condensação e adsorção às cinzas volantes.

O OAQPS (1993) refere que, com exceção do Hg, um grupo considerável de metais, presentes nos RSU, apresentam temperaturas de condensação superiores a 300°C, a qual é superior à temperatura de operação da maioria dos sistemas de tratamento das emissões gasosas. Assim, uma parte significativa do quantitativo dos metais volatilizados, durante o processo de combustão, é posteriormente recuperada nas cinzas volantes ou nos materiais resultantes dos sistemas de controlo da poluição atmosférica (CPA).

No Quadro 2.5 apresenta-se a partição média de alguns metais nos RSU e nos fluxos de resíduos gerados numa central de incineração. Os valores médios indicados neste quadro demonstram a elevada volatilidade dos metais As, Cd, Pb, Hg, Se, Sn e, em certa medida, do Zn, bem como a sua elevada retenção nas cinzas volantes. A retenção dos metais As, Cd, Pb, Se, Sn e Zn, nas cinzas volantes, deve-se, essencialmente, à sua condensação sobre as partículas sólidas presentes nos gases de combustão, durante o seu arrefecimento nos sistemas de recuperação de calor e de tratamento dos gases de exaustão.

A retenção de Hg nas cinzas volantes não ultrapassa os 13% do quantitativo submetido a incineração, o que se deve à elevada mobilidade térmica deste metal e dos seus compostos. Diversos compostos de mercúrio, formados durante o processo de incineração, permanecem na fase gasosa, mesmo para temperaturas inferiores a 180°C.

Esta constatação coloca um problema concreto na gestão dos fluxos de resíduos e no controlo das centrais de incineração de RSU, mesmo considerando que os teores de mercúrio, determinados nos RSU, são relativamente reduzidos, comparativamente a outros metais (0,5 a 5 g.t⁻¹) (Environment Canada, 1988; Reimann, 1989). De acordo com os trabalhos de Reimann (1989), Roffman e Roffman (1991) e Sawell e Constable (1993), a maior parte do Hg é convertido a HgCl₂, o qual apresenta uma temperatura de fusão de apenas 304°C. A retenção do mercúrio, nas cinzas das caldeiras, é, em média, inferior a 0,3%. Dado que a retenção deste metal, nas cinzas volantes, é, como se referiu acima, igualmente reduzida, o Hg chega ao sistema de tratamento dos gases de exaustão essencialmente na forma gasosa.

Quadro 2.5 Partição média de metais voláteis nos RSU e nos fluxos de resíduos gerados numa central de incineração de RSU (Chandler *et al.*, 1997)

Elemento	RSU (g.t ⁻¹)	Escórias (μg.g ⁻¹ ms)	Cinzas da Caldeira (μg.g ⁻¹ ms)	Cinzas Volantes (μg.g ⁻¹ ms)	Gases (μg.m ⁻³ N)
Sb	10 – 60	10 – 80	20 – 60	40 – 120	<5
As	3 – 9	1 – 80	20 – 60	40 – 120	<50
Cd	5 – 15	<0,5 – 10	50 – 150	50 – 1000	<10
Pb	400 – 1000	350 – 5000	2000 – 8000	2500 – 12000	<50
Hg	0,5 – 5	<1	<5	1 – 30	<50
Se	0,8	0,4 – 1	4	10 – 20	<2
Sn	120	250	500	1700	-
Tl	0,2	<0,5	<0,5	<0,5	<1
Zn	600 – 2000	800 – 6000	5000 – 10000	5000 – 80000	<5

ms: matéria seca

Como referem Wu e Biswas (1993), Verhulst *et al.* (1996), Lopes (2002) e Lopes *et al.* (2003), na ausência de Cl e S, o mercúrio apresenta-se estável na forma de HgO, abaixo de 300°C. Como a presença de Cl é um factor determinante na combustão dos RSU e as temperaturas da câmara de combustão são muito superiores a 300°C, o HgCl₂ gasoso parece ser a forma química mais estável, até cerca de 1000°C. Para temperaturas superiores a esta, o HgCl₂ converte-se em Hg gasoso.

Uma vez que o Hg apresenta uma elevada capacidade para adsorver a carvão particulado, muitas das modernas centrais de incineração de RSU utilizam o carvão activado como meio principal de remoção do Hg presente nos gases de exaustão;

- f) **Compostos orgânicos com elevada toxicidade (dioxinas; furanos; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, PAH; compostos bifenil-policlorados, PCB; entre outros)** – Nem todo o carbono, emitido nos gases de exaustão de uma central de incineração de RSU, se encontra na forma de monóxido de carbono, de carbono particulado ou de hidrocarbonetos de cadeia curta. Compostos orgânicos complexos, de cadeia longa, podem também estar presentes nos gases emitidos. Entre estes encontram-se o grupo de compostos designados por dioxinas e furanos, o grupo dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), o grupo dos compostos bifenil-policlorados (PCB), o grupo dos clorofenóis e o clorobenzeno.

A origem destes compostos está associada, não apenas à sua presença nos resíduos submetidos a incineração, mas também a reacções químicas, muitas das quais não são

ainda completamente conhecidas, entre compostos orgânicos e halogéneos, durante o processo de combustão (OAQPS, 1993; Liu *et al.*, 2000; Oliveira *et al.*, 2001; Lopes, 2002).

A problemática associada a estes compostos relaciona-se com a sua toxicidade para os ecossistemas naturais e, especialmente, para a espécie humana. Como é óbvio, estes compostos não apresentam, para uma mesma via de exposição e para um mesmo período de contacto, iguais níveis de toxicidade. Hoje em dia, é largamente reconhecido que, dentro de um mesmo grupo de compostos químicos, a diferença de posição de um determinado grupo funcional pode determinar o nível de toxicidade dos compostos químicos que o constituem. Entre diferentes grupos de compostos, a toxicidade é determinada pela sua estrutura química de base, bem como pelo tipo e posição dos grupos funcionais.

Relativamente aos compostos acima referidos, o grupo das dioxinas e furanos é o que tem provocado as discussões técnico-científicas mais acesas e apaixonadas sobre a aceitabilidade da incineração como um possível tratamento para os RSU. Estas discussões têm por base o facto deste grupo conter os compostos mais tóxicos, para a espécie humana, de entre os que foram identificados em gases de exaustão de centrais de incineração de RSU (Olie *et al.*, 1977; Poiger e Schlatter, 1986; Ahlborg, 1989; Lahl *et al.*, 1991; Devito, *et al.*, 1995; McCally, 2001). Este grupo de compostos é constituído por 75 isómeros de PCDD e 135 isómeros de PCDF. Todos os isómeros que contêm átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8 são considerados tóxicos, sendo o tetra isómero (2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina ou 2,3,7,8-TCDD) o composto mais tóxico.

O controlo da formação destes compostos baseia-se sobretudo em duas linhas de acção principais: i) redução dos quantitativos dos materiais contendo substâncias halogenadas e que afluem às unidades de incineração de RSU; ii) controlo das condições de combustão, nomeadamente no que se refere à temperatura do forno, ao tempo de residência dos resíduos no forno e às condições de mistura dos resíduos na câmara de combustão, dentro de limites relativamente estreitos e que garantem uma redução efectiva da formação daqueles compostos tóxicos.

Este tema será discutido com mais pormenor no capítulo 2.4.4, relativo à situação actual das tecnologias de incineração de RSU.

2.4.4 A modernidade das tecnologias de incineração dos RSU

Três períodos principais podem ser identificados no desenvolvimento das modernas unidades de incineração de RSU:

- a) **Primeira Geração de Unidades de Incineração (1955-1965)** – As tecnologias desta geração eram caracterizadas por sistemas de combustão com grelhas, dotados de uma capacidade média de 8 t.h^{-1} . Estes sistemas eram constituídos por câmaras de incineração sem sistemas de arrefecimento, com capacidade para incinerar resíduos com um Poder Calorífico Inferior (PCI) a partir de 2100 kJ.kg^{-1} .

Durante este período, a recuperação do calor gerado, na incineração dos resíduos, e o tratamento das escórias e das cinzas volantes eram considerados problemas secundários, pelo que não registavam um investimento significativo no desenvolvimento de tecnologias para a sua resolução. Como indica Reimer (1977), a emissão de poeiras, através dos gases de exaustão destas unidades, atingiam valores entre 500 e $1000 \text{ mg. m}^{-3}\text{N}$. Estes valores são concordantes com as estimativas de Vogg (1988), realizadas para diversos períodos do século XX e para diferentes poluentes atmosféricos, incluindo as poeiras (Quadro 2.6).

As unidades de incineração, desenvolvidas durante esta geração, possuíam, também, um baixo nível de automatização, pelo que as intervenções humanas permanentes eram necessárias em elevado número.

- b) **Segunda Geração de Unidades de Incineração (1965-1974)** – Esta geração de centrais de incineração de RSU procurou, essencialmente, resolver os problemas técnicos, energéticos e ambientais associados às unidades da geração antecedente. O controlo das emissões de poeiras passou a ser um problema principal no controlo do impacte ambiental destas unidades. A tecnologia dos ciclones desenvolveu-se consideravelmente e surgiram os primeiros P/E com eficiência adequada para serem instalados nas centrais de incineração.

Iniciou-se, neste período, a construção e a operação das centrais com elevada capacidade de incineração. Surgiram inúmeros modelos de grelhas de combustão, com especial destaque para a geração de grelhas Martin e para as grelhas em rolo, desenvolvidas pela “Deutsche Babcock Anlage”. O aumento do PCI dos RSU permitiu a eliminação dos sistemas de pré-aquecimento do ar primário e conduziu à introdução de caldeiras para o aproveitamento da energia libertada na combustão.

Quadro 2.6 Emissões médias estimadas de diferentes poluentes atmosféricos, gerados a partir de unidades de incineração de RSU, em diferentes períodos do século XX (valores expressos em mg. m⁻³N, excepto PCDD/PCDF que se expressam em ng ET.m⁻³N) (Vogg, 1988)

Ano/Período	CPA	Poeiras	HCl	SO ₂	NO _x	CO	Hg	PCDD/PCDF
1900	nenhum	5000	1000	500	300	1000	0,5	n. d.
1900-70	ciclones	500	1000	500	300	1000	0,5	n. d.
1970-80	P/E	100	1000	500	300	500	0,5	n. d.
1980-90	P/E + sistemas CPA antigos	50	100	200	300	100	0,2	10
>1990	Sistemas CPA avançados	<10	<10	<50	<100	<10	<0,05	<0.1

n.d.: não disponível

Todavia, os conhecimentos sobre o funcionamento das caldeiras eram insipientes, o que conduziu a processos importantes de corrosão e incrustações nas caldeiras instaladas. A automatização progressiva das centrais de incineração conduziu a um aumento da segurança do funcionamento das unidades construídas durante este período.

- c) **Terceira Geração de Centrais de Incineração (de 1975 até à actualidade)** – Sob o ponto de vista da tecnologia da câmara de combustão, diversos progressos foram realizados. Com o objectivo de melhorar a eficiência energética do sistema, a estrutura e a forma dos fornos foram alteradas, de modo a condicionar o circuito dos gases mais quentes e promover um contacto mais eficiente com o sistema de permuta de calor. Para além disso, as paredes dos fornos passaram a ser recobertas com material refractário, por forma a proteger os materiais das paredes da formação de escórias fundidas que causavam a sua corrosão progressiva.

De modo a aumentar o rendimento da recuperação de calor, os sistemas de permuta de calor foram modificados, quer ao nível das suas dimensões, quer dos materiais utilizados no seu fabrico, com vista ao aumento do tempo e da área de contacto, bem como à redução dos efeitos de erosão e/ou corrosão.

O dimensionamento e a operação das modernas centrais de incineração de RSU passaram a respeitar a regra básica dos três T (Tempo, Temperatura e Turbulência), de modo a

garantir uma combustão completa dos resíduos, um rendimento energético eficiente e uma produção mínima de poluentes, tanto na fracção gasosa, como na fracção sólida (Le Goux e Le Douce, 1995).

Sob o ponto de vista ambiental, o controlo das emissões gasosas, líquidas e sólidas passou a ser parte integrante dos projectos de construção das centrais de incineração. No que respeita aos efluentes gasosos, as centrais de incineração passaram a incluir, não apenas os sistemas de remoção de poeiras, mas também sistemas de controlo dos compostos responsáveis pela acidez dos gases de exaustão (HCl, HF e SO₂), dos óxidos de azoto (NO_x) e de alguns metais.

É também de salientar que as modernas centrais de incineração passaram a incluir sistemas de estabilização química das cinzas volantes, provenientes dos P/E, sendo este material posteriormente enviado para aterro de resíduos inertes. O tratamento e a valorização das escórias passou a ocupar também uma fracção importante do investimento inicial e dos custos de funcionamento das modernas centrais de incineração de RSU, sendo recuperado uma parte importante dos metais nelas presentes, bem como dos inertes que as constituem. Estas fracções são posteriormente enviadas para sistemas de reutilização/valorização. Actualmente, a fracção relativa aos inertes tem sido cada vez mais re-utilizada na produção de materiais para a construção civil, em especial, para a construção de estradas e pavimentos.

As águas residuais produzidas, quer nas centrais de incineração, quer nos aterros sanitários que lhe estão associados, são também submetidas a tratamento para redução da sua contaminação química, previamente à sua descarga num meio receptor.

Uma parte importante dos custos de funcionamento das centrais de incineração de RSU passou a ser dedicada à avaliação e controlo dos impactes ambientais e sociais, potencialmente gerados por estas unidades industriais. Associado à gestão das modernas centrais de incineração encontram-se sistemas de monitorização ambiental e social, mais ou menos complexos, que procuram avaliar e acompanhar, ao longo do período do seu funcionamento, os impactes ambientais gerados, através do estudo de diversas componentes ambientais, incluindo as populações humanas que se encontram na sua envolvente.

Actualmente, uma preocupação importante, relacionada com a eventual emissão, nos gases de exaustão, de duas famílias de compostos organoclorados, dioxinas (PCDD) e os

furanos (PCDF), tem motivado acesas discussões científicas e políticas em diversos países europeus, condicionando decisões políticas tomadas em matéria de gestão de resíduos. Este é, talvez, o problema mais actual que as centrais de incineração, não apenas de RSU, mas também de Resíduos Industriais (RI) e, em particular, de Resíduos Industriais Perigosos (RIP), têm enfrentado.

Esta problemática assenta os seus fundamentos na descoberta destes grupos de compostos organoclorados como tóxicos que actuam ao nível da regulação hormonal de diversos organismos, incluindo o próprio Homem (McCally, 2001). Os seus efeitos tóxicos manifestam-se de uma forma muito variada, incluindo a alteração da actividade hormonal e dos seus receptores, modificações no crescimento, alteração de factores de reprodução, alterações comportamentais, imunossupressão e debilidade neurológica progressiva (Birnbau, 1994). É de salientar que estes efeitos tóxicos são particularmente conhecidos ao nível dos animais utilizados em laboratório, para ensaios de toxicidade. Foram observados efeitos tóxicos, nestes organismos, para concentrações extremamente reduzidas, na ordem das décimas de nanograma, por quilograma de peso corporal (ppt). Por exemplo, em relação ao composto mais tóxico do grupo das dioxinas, 2,3,7,8-TCDD, a administração, por via alimentar, durante 24 semanas, de doses na ordem de $0,3 \text{ ng.kg}^{-1}$ de massa corporal, por semana, induziu alterações imunológicas em macacos e saguins (McCally, 2001).

Relativamente aos efeitos tóxicos em populações humanas, os dados existentes dizem respeito a um conjunto, muito reduzido, de estudos epidemiológicos de populações submetidas a exposições ocupacionais, em unidades industriais de produção de clorofenóis e herbicidas, ou expostas a acidentes industriais (Quab e Fermann, 1997). A dificuldade de interpretação desta informação resulta da incerteza dos níveis de exposição dos trabalhadores a estes produtos, os quais se supõe que sejam mais elevados do que os estudados em animais de laboratório. A exposição destas populações humanas a outras substâncias tóxicas, para além destes compostos, é também um factor de variabilidade na interpretação destes dados epidemiológicos.

Para além disso, há uma impossibilidade prática de se constituir uma população de controlo, uma vez que se reconhece, actualmente, que as dioxinas e os furanos apresentam uma distribuição ubíqua por todos os compartimentos ambientais do planeta, devido ao facto de serem facilmente transportados a longas distâncias, por via atmosférica, e serem extraordinariamente persistentes, resistindo a degradações físicas, químicas e biológicas

(Birnbaum, 1994). O grau de toxicidade destes compostos é ainda acentuado pelo facto de serem lipossolúveis, o que determina, em grande parte, a sua bioacumulação, e por serem também bioamplificáveis, ou seja, ao longo das cadeias tróficas observa-se um aumento dos teores destes compostos nos tecidos orgânicos (McCally, 2001). Assim, as populações humanas, enquanto consumidores localizados no topo das cadeias alimentares, estarão particularmente vulneráveis à contaminação por estes compostos.

Muito embora a informação epidemiológica, actualmente disponível, seja difícil de interpretar, este facto não deverá suscitar qualquer dúvida quanto à toxicidade destes conjuntos de compostos para a espécie humana. McCally (2001) afirma, peremptoriamente, que as dioxinas e os furanos são grupos de compostos tóxicos para as populações humanas. Esta afirmação é suportada pela consistência entre os efeitos observados nas exposições ocupacionais e os efeitos registados nos ensaios laboratoriais, utilizando outras espécies de animais (Allsopp *et al.*, 2001).

Apesar da importância destes conhecimentos acumulados ao longo dos últimos anos, os quais poderiam conduzir, numa análise superficial, à rejeição imediata dos sistemas de incineração, como tecnologias de tratamento de resíduos, torna-se também essencial compreender os factores que conduzem à sua formação, durante o processo de combustão. De acordo com Oliveira *et al.* (2001), a origem das dioxinas e dos furanos, a partir das unidades de incineração de RSU, parece estar relacionada com as seguintes duas fontes principais:

- i) **Resíduos a serem incinerados** – A presença de dioxinas e furanos nos resíduos a incinerar, a sua ineficiente destruição durante o processo de combustão e a sua reduzida remoção no sistema CPA conduzirão à presença destes compostos nos gases de exaustão das centrais de incineração;
- ii) **Produtos gasosos resultantes da incineração incompleta** – Diversos compostos químicos, como os bifenil-policlorados (PCB) e o cloreto de polivinil (PVC), são considerados precursores das dioxinas e dos furanos. A presença destes compostos nos RSU pode conduzir à formação de dioxinas e de furanos, em especial se a temperatura do forno não atingir valores superiores a 800°C e/ou se o tempo de residência dos gases, na câmara de combustão, for inferior a 2 segundos.

O conhecimento destas duas causas principais da formação de dioxinas e furanos constitui um passo fundamental para o seu controlo nas emissões gasosas das centrais de

incineração de RSU. A estratégia global de controlo das emissões destes compostos passa necessariamente por seis acções principais, umas relacionadas com a gestão dos RSU, a montante das centrais de incineração, e as outras relacionadas com a operação das próprias centrais de incineração. São elas as seguintes:

- i) Conhecimento sobre o quantitativo das substâncias, actualmente conhecidas como precursoras de dioxinas e furanos, presentes no fluxo de resíduos a montante das centrais de incineração de RSU;
- ii) Eliminação dos materiais contendo substâncias precursoras da formação de dioxinas e furanos, em especial PVC, no afluxo de RSU às centrais de incineração destes resíduos (CARB, 1984; Tchobanoglous *et al.*, 1993; Oliveira *et al.*, 2001);
- iii) Controlo da temperatura da câmara de combustão num intervalo de valores que permita assegurar a destruição das dioxinas e dos furanos eventualmente formados durante a incineração dos RSU. Os estudos até hoje realizados apontam para a necessidade de se atingirem temperaturas entre 800 a 1200°C, por forma a garantir a destruição das dioxinas e furanos ou, mesmo, prevenir a sua formação (Brunner, 1994; Oliveira *et al.*, 2001). A Directiva Europeia (DE) nº 2000/76/CE, de 4 de Dezembro de 2000, que regulamenta os critérios técnicos da incineração e da co-incineração de resíduos, na UE, impõe que os gases resultantes da incineração de resíduos atinjam, no interior da câmara de combustão, uma temperatura mínima de 850°C. No caso das centrais de incineração de RIP, com um teor de substâncias orgânicas halogenadas, expresso em Cl, superior a 1%, a temperatura deverá atingir 1100°C, durante, pelo menos, 2 segundos;
- iv) Controlo do tempo de residência dos gases na câmara de combustão, de modo a atingir-se um valor que assegure a destruição das dioxinas e dos furanos (\cong 2 segundos) (Brunner, 1994). A DE nº 2000/76/CE não é específica para este critério de funcionamento, pelo menos no que se refere à incineração de RSU;
- v) Controlo da disponibilidade de oxigénio na câmara de combustão, de modo que esta se processe num ambiente com excesso de oxigénio, em toda a massa de sólidos submetida a incineração (Oliveira *et al.*, 2001).

Segundo Brunner (1994) e Wentz (1995), fazendo uso dos critérios indicados no acto legislativo dos EUA designado por “Toxic Substances Control Act” (TSCA)

relativamente à combustão de PCB, o excesso de oxigénio deverá ser de 3% (em volume seco) nos gases de exaustão das centrais de incineração. É importante realçar que este valor de oxigénio não foi especificamente estabelecido com o objectivo de reduzir a emissão de dioxinas e furanos, mas sim de PCB. Todavia, é prática corrente, nos EUA, iniciar o dimensionamento de unidades de incineração de resíduos perigosos halogenados com este valor guia de oxigénio, o qual é posteriormente corrigido para valores superiores se for verificado, em ensaios experimentais, que o valor usado é insuficiente.

A DE nº 2000/76/CE não é específica relativamente a este critério de exploração das centrais de incineração de RSU (artigo 6º), indicando apenas o teor normalizado de oxigénio que deverá ser cumprido nos gases de exaustão, aquando da medição de poluentes;

- vi) Monitorização da qualidade das emissões gasosas das centrais de incineração de RSU, nomeadamente no que se refere aos níveis de dioxinas e furanos emitidos, com controlo e correcção permanentes das variáveis de exploração destas unidades.

Estas seis acções são procedimentos frequentes nas modernas centrais de incineração de RSU, pelo que o controlo das emissões de dioxinas e furanos é mantido a níveis inferiores aos estabelecidos na DE nº 2000/76/CE. Allsopp *et al.* (2001) reconhecem que os dados mais recentes, obtidos nos gases de exaustão de centrais de incineração de RSU, instaladas recentemente ou que foram submetidas a processos de modernização tecnológica, permitem verificar que estas unidades cumprem a legislação Europeia em matéria de emissões de dioxinas e furanos.

O problema mais premente relaciona-se com as centrais mais antigas, que não foram submetidas a qualquer processo de reconversão tecnológica e que não cumprem a DE nº 2000/76/CE, relativamente à emissão destes grupos de poluentes. Sobre estes casos, parece urgente a necessidade dos países envolvidos estabelecerem programas de reconversão ou substituição tecnológica das suas centrais de incineração de RSU, pelas melhores tecnologias actualmente conhecidas, que permitem a redução efectiva das emissões destes grupos de poluentes. A cooperação financeira entre a UE e estes países é, em caso de necessidade destes últimos, um factor que não deverá ser desprezado, uma vez

que o tipo de poluição gerada por estas emissões gasosas é claramente um problema do foro transnacional.

2.5 Produção de Materiais Sólidos nas Centrais de Incineração de RSU: Alguns Dados Sobre a Produção de Escórias na Europa

O controlo das emissões gasosas, das unidades de incineração de RSU, tem ocupado, desde praticamente o início do século XX, um número muito significativo de trabalhos de investigação e um quantitativo importante dos investimentos realizados nas novas tecnologias de incineração. Contudo, o tratamento e o destino final dos materiais sólidos, gerados durante a combustão dos RSU, só mais recentemente começou a ser objecto de trabalhos de investigação sobre a sua composição química e mineralógica, sobre as suas propriedades mecânicas e sobre os riscos de contaminação ambiental.

A preocupação relativa aos materiais sólidos, produzidos durante a combustão dos RSU, tornou-se mais evidente devido ao número crescente de unidades de incineração que têm vindo a ser instaladas em todo o mundo e, conseqüentemente, devido ao aumento dos quantitativos produzidos de escórias, cinzas volantes e resíduos sólidos resultantes dos sistemas de controlo das emissões gasosas. Os montantes produzidos destes materiais são de tal modo elevados, em alguns países e regiões, que passaram a ser equacionadas soluções de valorização.

O fluxo de massas dos resíduos sólidos, numa unidade de incineração de RSU, não é fácil de definir, uma vez que os dados existentes apresentam uma variabilidade significativa. Em grande parte, esta variabilidade é explicada não apenas pelas diferentes metodologias de quantificação, mas também pelas diferentes tecnologias de incineração instaladas nas centrais que foram objecto dos estudos de quantificação dos fluxos de materiais sólidos. Na Figura 2.19 apresentam-se os valores médios do fluxo de resíduos numa moderna central de incineração de RSU (Chandler *et al.*, 1997).

Os valores apresentados na Fig. 2.19 correspondem aos quantitativos médios de resíduos sólidos produzidos por cada tonelada de RSU incinerados. De acordo com os dados disponíveis, a produção de escórias, na câmara de combustão, varia significativamente entre valores de cerca de 250 a 420 kg.t⁻¹ de RSU submetidos a incineração. Estes valores incluem

os resíduos provenientes das grelhas, uma vez que estes são habitualmente misturados com as escórias.

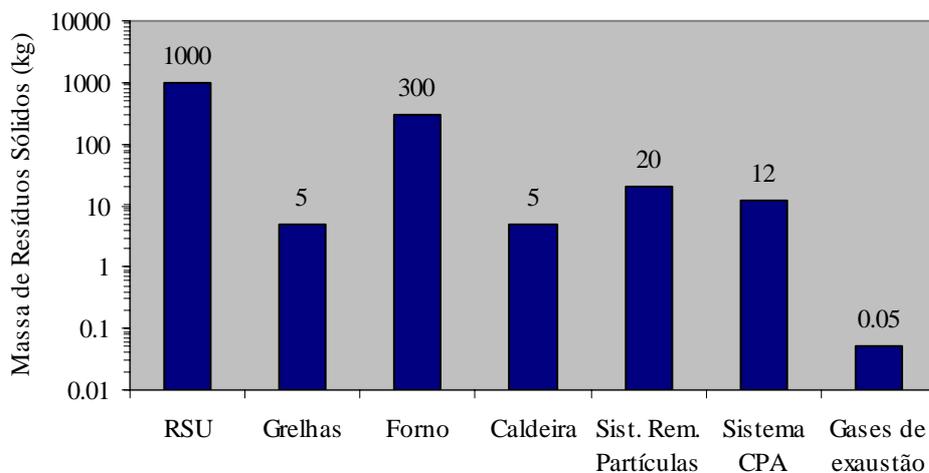


Figura 2.19 Fluxo de materiais sólidos numa central de incineração de RSU: massas médias de materiais sólidos gerados na combustão de uma tonelada de RSU (Chandler *et al.*, 1997)

De qualquer modo, os resíduos provenientes das grelhas de combustão equivalem a cerca de 2 a 3%, em massa, do quantitativo total de escórias geradas (Waste Program, 1993) e, embora possam apresentar teores elevados de Al, Cu, Pb e Zn, estas concentrações são idênticas aos valores médios detectados nas escórias propriamente ditas (Schneider, 1986; Vehlow *et al.*, 1990).

Relativamente aos resíduos sólidos gerados no sistema de recuperação de calor (caldeira), o seu quantitativo depende do tipo de caldeira utilizada e do quantitativo de partículas libertadas a partir da câmara de combustão. A massa de cinzas proveniente da caldeira pode variar entre 2 a 12 kg.t^{-1} de RSU incinerados. Inicialmente, estes resíduos eram misturados com as escórias, no tanque de arrefecimento. Todavia, a sua caracterização química indicou que a sua composição é semelhante à das cinzas volantes, pelo que o fluxo destes resíduos foi orientado no sentido de os misturar com aquelas cinzas, de modo a poderem ser submetidos ao mesmo tratamento.

Admitindo uma carga de cinzas volantes de $5 \text{ g.m}^{-3}\text{N}$, nos gases de exaustão da câmara de combustão, o quantitativo médio de cinzas volantes, retidas no sistema de remoção de partículas, é de cerca de 25 kg.t^{-1} de RSU incinerados. Todavia, dependendo das condições de operação da câmara de combustão, aquela carga de cinzas volantes pode ser reduzida para

valores inferiores a $2 \text{ g.m}^{-3}\text{N}$, o que originará, em média, quantitativos de cinzas volantes próximos de 10 kg.t^{-1} de RSU.

No que respeita aos resíduos sólidos gerados no sistema de controlo da poluição atmosférica, o valor de 12 kg.t^{-1} , indicado na Figura 2.19, corresponde a um quantitativo médio para sistemas húmidos que operam em condições estequiométricas. Do conjunto de resíduos sólidos gerados, numa central de incineração de RSU, este tipo de resíduos é o que apresenta a maior variabilidade, em termos dos quantitativos produzidos. Esta variabilidade está associada às condições de operação do sistema de controlo das emissões gasosas, bem como ao tipo de sistema instalado. Nos sistemas de tratamento de gases com processos semi-secos ou secos, o quantitativo de resíduos sólidos produzidos é superior àquele valor médio, devido à acumulação dos reagentes em excesso que não participam nas reacções químicas. Estes reagentes são removidos conjuntamente com os resíduos resultantes dos processos de neutralização química.

A quantificação percentual dos materiais sólidos, produzidos na incineração de uma tonelada de RSU, permite concluir que a maior fracção corresponde às escórias da câmara de combustão, com cerca de 87,7% da massa total de resíduos gerados. As cinzas volantes podem atingir uma percentagem de cerca de 5,8% da massa total de resíduos, enquanto que a massa de resíduos, resultantes dos processos húmidos de controlo das emissões gasosas, atingem, em média, uma percentagem de 3,5%.

Associado a esta elevada percentagem de produção de escórias, nos processos de incineração em massa de RSU, encontra-se a elevada concentração de centrais de incineração, nalguns países europeus. Esta concentração tem promovido o aumento da produção deste tipo de resíduos para níveis que dificultam o seu escoamento para os aterros, dada a escassez significativa de locais adequados à instalação destas infraestruturas de deposição.

Embora não existam estatísticas europeias oficiais sobre a produção de escórias a partir da incineração de RSU, existem, contudo, algumas estimativas que permitem avaliar a dimensão do problema associado à produção de escórias. A produção anual destes materiais sólidos atinge valores na ordem das 420.000 t, na Dinamarca, 2,56 milhões de toneladas, na Alemanha, 600.000 t, na Holanda, e entre 3 a 4 milhões de toneladas, em França (Le Goux e Le Douce, 1995; Lapa *et al.*, 2001a; Lapa *et al.*, 2002b).

Em Portugal, a produção de escórias deverá ter atingido, no ano de 2001, um valor de cerca de 174.000 t, das quais 104.000 t foram produzidas na central de incineração localizada na

região Norte da AM de Lisboa (Valorsul) e 70.000 t na central de incineração localizada na AM do Porto (Lipor II) (Lipor, 2002; Valorsul, 2003).

A significativa dimensão destes quantitativos de escórias geradas na incineração de RSU e o facto da sua produção se concentrar em regiões limitadas da Europa têm promovido o aumento do custo de deposição destes materiais em aterros. O aumento deste custo está directamente relacionado com o aumento do custo de transporte, devido ao facto dos aterros, destinados à deposição destes materiais, se localizarem progressivamente mais longe dos centros urbanos onde eles são gerados.

Este factor económico tem motivado a procura continuada, em diversos países Europeus, nos EUA, no Canadá e no Japão, de vias alternativas de utilização destes materiais, nomeadamente, a sua valorização em materiais para a construção civil. A linha de valorização mais estudada, em todo o mundo, encontra-se relacionada com a construção de estradas. Contudo, estes materiais apresentam propriedades adequadas para a produção de outros tipos de materiais para a construção civil, com maior valor económico, tal como será demonstrado ao longo deste trabalho.

Capítulo 3

ASPECTOS TÉCNICOS E LEGISLATIVOS SOBRE A VALORIZAÇÃO DE ESCÓRIAS ATRAVÉS DA PRODUÇÃO DE MATERIAIS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL

3.1 Resumo

No presente capítulo apresentam-se algumas das principais propriedades das escórias, produzidas nas centrais de incineração de RSU, que podem condicionar a sua valorização na área da construção civil, nomeadamente ao nível dos potenciais tóxico e ecotóxico que apresentam. São também referidas as principais aplicações através das quais estes materiais são habitualmente valorizados e discutem-se algumas utilizações potenciais alternativas à clássica valorização na construção rodoviária. São discutidas, em especial, as possibilidades de valorização na produção de betão, com resistência mecânica média, para a aplicação em construções de paredes no sub-solo, assim como na produção de materiais, com reduzida resistência mecânica, destinados ao enchimento de antigas minas e pedreiras.

Tendo em conta o potencial ecotóxico destes materiais, apresentam-se, de uma forma resumida, as normas legislativas e os regulamentos ambientais, mundialmente mais avançados, que regulamentam a utilização de resíduos na construção civil. Em particular, são apresentados os enquadramentos legislativos da França, da Alemanha e da Holanda. É ainda discutida a situação legislativa da UE, quer em matéria de classificação das escórias, quer da sua valorização na construção civil.

Enuncia-se e discute-se o conceito de ecocompatibilidade. Este conceito corresponde, actualmente, ao princípio científico mais abrangente e completo, em matéria de avaliação do impacte ambiental de resíduos ou de materiais contendo resíduos. Neste contexto, efectua-se uma breve descrição do projecto europeu VALOMAT e apresentam-se os objectivos do presente trabalho.

3.2 Algumas Propriedades Físicas e Químicas das Escórias das Centrais de Incineração de RSU

A valorização das escórias das centrais de incineração de RSU, na produção de materiais para a construção civil, depende, significativamente, da composição desses materiais e das suas propriedades físicas e químicas. Uma vez que as escórias são utilizadas, em larga medida, como substitutos dos agregados clássicos, habitualmente empregues nos materiais de construção civil, a viabilidade técnica da sua utilização neste sector encontra-se fortemente condicionado pelo grau de similitude entre as propriedades físicas e químicas destes materiais e as dos agregados clássicos.

Como refere Bruder-Hubscher (1998), as escórias das unidades de incineração de RSU têm um aspecto semelhante a uma areia grosseira, de cor acinzentada, com composição significativamente heterogénea. Nelas podem ser encontrados materiais metálicos, vidro e cerâmica.

Todavia, o aspecto visual e a composição das escórias são afectados pelos processos de tratamento a que estas são submetidas, antes da sua valorização. Estes processos variam de unidade de incineração para unidade de incineração, podendo envolver diferentes tecnologias de arrefecimento, de separação de materiais por dimensão das partículas e/ou por características magnéticas, bem como de maturação e armazenamento na unidade de incineração. Apresentam-se, seguidamente, algumas das principais características dessas escórias, que mais directamente podem afectar, positiva ou negativamente, o nível e o tipo de valorização destes materiais.

3.2.1 Fracção de materiais rejeitados a partir das escórias

O tratamento das escórias origina a produção de uma fracção inicial, designada por materiais rejeitados, que corresponde a uma determinada percentagem da massa total de escórias produzidas. A proporção dos materiais rejeitados depende da composição dos RSU em materiais metálicos e inertes, bem como dos tipos e da eficiência dos processos de separação utilizados.

Relativamente aos materiais inertes presentes nos RSU, estima-se que 90 a 95% da massa inicial destes materiais sejam transferidos para as escórias (Bruder-Hubscher, 1998). No que respeita aos processos de separação utilizados, a fracção de partículas, inicialmente eliminada,

é separada da restante massa das escórias pela dimensão das suas partículas. Na Europa, por exemplo, a fracção dos materiais rejeitados é frequentemente obtida pela crivagem das escórias por crivos com malhas de dimensão igual a 40 mm. Na Dinamarca, esta fracção é representada por partículas com uma dimensão superior a 45 mm, enquanto que, nos EUA, esta fracção pode corresponder a dimensões superiores a 19 mm ou a 50 mm, dependendo do tipo de valorização previsto para as escórias (Chandler *et al.*, 1997).

Os trabalhos de Lundvigsen e Hjelmar (1992), realizados em centrais de incineração na Dinamarca, indicaram que a fracção dos materiais rejeitados pode variar entre 1,3 e 22,7% da massa húmida das escórias produzidas. Os trabalhos de Chesner *et al.* (1988) e de Eighmy *et al.* (1992), realizados em unidades de incineração de RSU nos EUA, apontaram para percentagens de materiais rejeitados variando entre 2,4 e 66,0%.

Dado que a fracção de materiais rejeitados é obtida pela crivagem das escórias em malhas de grande dimensão, os materiais retidos são constituídos, fundamentalmente, por inqueimados, como, por exemplo, papel, cartão e plásticos, metais ou objectos metálicos (pilhas e outras peças metálicas de grande dimensão), pedras, materiais cerâmicos e vidro. Todavia, o teor em materiais metálicos, em especial, materiais ferrosos, é de tal modo elevado que se justifica, sob o ponto de vista económico, a instalação de unidades de separação de materiais ferrosos, para uma posterior valorização.

3.2.2 Fracção das escórias que se obtém após a remoção dos materiais rejeitados

A fracção dos materiais que atravessam os crivos dos materiais rejeitados é constituída, fundamentalmente, por materiais metálicos, cuja percentagem, em matéria seca, pode variar entre 3,0 e 46,9%, e por materiais vitrificados indiferenciados, cuja percentagem, em matéria seca, pode variar entre 27,0 e 61,8%. Estes dois tipos de materiais, quando somados, correspondem, em média, a cerca de 50,0% das escórias que atravessam os crivos dos rejeitados. No Quadro 3.1 apresentam-se alguns valores médios da composição da fracção de escórias que não é retida nos crivos dos materiais rejeitados.

O vidro pode ser encontrado em percentagens que variam entre 10,8 e 44,9% e, de um modo geral, este material corresponde à maior fracção de todos os materiais presentes. Os materiais cerâmicos, os orgânicos e as pedras representam, em geral, uma fracção reduzida na massa das escórias resultantes do processo de remoção dos materiais rejeitados.

Quadro 3.1 Composição média, estabelecida por classificação visual, das escórias que não são retidas nos crivos dos materiais rejeitados, em centrais de incineração de RSU

País	Unidade de incineração	Composição (% ms ⁽⁷⁾)						Ref. bibliog.
		Metais	Materiais vitrificados	Pedras	Vidro	Cerâmica	Orgânicos	
Holanda	“Amsterdam” ⁽¹⁾	3	27	34	27	5	4	Stoelhorst (1991)
	“Dordrecht” ⁽¹⁾	5	29	26	27	7	6	
	“Den Haag” ⁽¹⁾	7	38	21	21	9	4	
	“Rotterdam” ⁽¹⁾	6	32	30	20	5	7	
Suécia	“Malmöe” ⁽²⁾	n.d. ⁽⁶⁾	45,0	8,7	44,9	1,3	0,1	Hartlén e Lundgren (1991)
	“Malmöe” ⁽³⁾	n.d.	55,6	2,0	40,0	2,4	n.d.	
	“Malmöe” ⁽⁴⁾	n.d.	50,6	10,1	35,9	3,4	n.d.	
EUA	“Babylon, NY” ⁽⁵⁾	24,2	61,7	n.d.	10,8	3,3	0,0	LIRPB (1992)

⁽¹⁾ fracção de dimensão <50 mm; ⁽²⁾ fracção de dimensão entre 5,6 e 8,0 mm; ⁽³⁾ fracção de dimensão entre 8,0 e 11,2 mm; ⁽⁴⁾ fracção de dimensão entre 11,2 e 50,0 mm; ⁽⁵⁾ fracção de dimensão entre 6,4 e 50,8 mm; ⁽⁶⁾ n.d.: não determinado; ⁽⁷⁾ ms: matéria seca

3.2.3 Teor de água nas escórias

O teor de água nas escórias é muito variável entre diferentes centrais de incineração e pode apresentar também uma acentuada variabilidade sazonal, para a mesma central de incineração.

No Quadro 3.2 são apresentados alguns teores de humidade determinados em diferentes amostras de escórias.

A variabilidade deste parâmetro relaciona-se, fundamentalmente, com o tipo de sistema de arrefecimento das escórias. Os sistemas constituídos por tanques de água, nos quais as escórias são mergulhadas, produzem um material com maior teor de humidade do que os sistemas de arrefecimento constituídos por aspersores, através dos quais a água é distribuída sobre a massa de escórias a elevada temperatura.

3.2.4 Conteúdo em materiais ferrosos

Apesar de um número importante de centrais de incineração de RSU dispor de sistemas de recuperação de metais, em particular ferrosos, as escórias resultantes dos processos separativos apresentam, de uma forma geral, teores destes materiais que podem variar entre 0,4 e 43,5%, em massa seca.

Quadro 3.2 Teores de humidade determinados em diferentes amostras de escórias de centrais de incineração de RSU

País	Unidade de incineração	Teor de humidade (% mh ⁽⁷⁾)				Ref. bibliog.
		min	Máx	Média	n	
Suécia	“Malmö”	n.d. ⁽⁵⁾	n.d.	16,4	13	Hartlén e Rogbeck (1989)
	“Malmö”	n.d.	n.d.	22,9	5	
França	Amostra fornecida pela YPREMA ⁽¹⁾	n.r. ⁽⁶⁾	n.r.	22,1	n.r.	Quenee <i>et al.</i> (2000)
	Amostra fornecida pela YPREMA ⁽²⁾	n.r.	n.r.	11,5	n.r.	
EUA	“Brooklyn, NY” ⁽³⁾	11,3	72,5	27,9	62	Chesner <i>et al.</i> (1988)
	“Concord, NH” ⁽⁴⁾	23,6	65,2	37,8	65	Eighmy <i>et al.</i> (1992)

⁽¹⁾ fracção de dimensão entre 0 e 5 mm; ⁽²⁾ fracção de dimensão entre 5 e 20 mm; ⁽³⁾ fracção de dimensão <50,8 mm; ⁽⁴⁾ fracção de dimensão <19,0 mm; ⁽⁵⁾ n.d.: não determinado; ⁽⁶⁾ n.r.: não referido; ⁽⁷⁾ mh: matéria húmida

Tal como se indica no Quadro 3.3, os valores médios de materiais ferrosos, determinados em amostras colhidas em unidades de incineração da Holanda e dos EUA, variaram entre 1,3 e 25,8%, em função da massa seca.

Quadro 3.3 Teores de materiais ferrosos em escórias de centrais de incineração de RSU

País	Unidade de incineração	Teor de materiais ferrosos (% ms)				Ref. bibliog.
		min	Máx	Média	n	
Holanda	AVI 1 ^(1,2)	0,4	4,4	1,3	29	TAUW (1988)
	AVI 2	0,6	8,7	3,2	26	
	AVI 3	0,9	3,6	2,3	26	
	AVI 4	0,6	3,3	1,6	20	
EUA	Concord, NH ^(2,3)	13,4	43,5	25,8	72	Eighmy <i>et al.</i> (1992)

⁽¹⁾ Fracção inferior a 45 mm; ⁽²⁾ Método de separação magnética; ⁽³⁾ Fracção inferior a 19 mm

A variabilidade associada a este parâmetro é devida, sobretudo, aos seguintes factores:

- a) Existência de sistemas de recolha selectiva de metais, nos sistemas de recolha dos RSU;
- b) Eficiência dos sistemas de recolha selectiva de metais;
- c) Diferentes metodologias laboratoriais utilizadas na quantificação da fracção relativa aos metais ferrosos.

3.2.5 Conteúdo em partículas finas e grosseiras

A concentração de partículas finas, nas escórias das centrais de incineração de RSU, é um parâmetro importante para a valorização destes materiais na construção civil. A presença de teores elevados destas partículas gera, habitualmente, problemas relacionados com a durabilidade dos materiais de construção civil obtidos a partir delas.

A fracção das partículas finas, entendida, na Europa, como o conjunto de partículas com dimensão $<63 \mu\text{m}$ e, nos EUA, com dimensão $<75 \mu\text{m}$, apresenta, geralmente, uma elevada capacidade de absorção de água. Sob condições de temperaturas ambientais reduzidas que podem conduzir à congelação da água, os materiais de construção, constituídos por estas partículas, podem apresentar uma acentuada degradação da sua estrutura, com a conseqüente redução da sua durabilidade. Este processo é devido, essencialmente, à formação dos cristais de gelo que, ao expandirem, geram tensões na estrutura interna dos materiais, podendo conduzir à sua rotura.

Com base nos trabalhos de Chesner *et al.* (1988), TAUW (1988), Vehlow (1992) e Eighmy *et al.* (1992), é possível concluir que a fracção das partículas finas apresenta uma massa com valores médios entre 1,9 e 7,4% da massa seca de escórias, podendo encontrar-se valores mínimos na ordem de 1,0% e máximos na ordem de 10,1%.

Relativamente às fracções das partículas com dimensões superiores às anteriormente referidas, estas são mais representativas e, em geral, apresentam uma distribuição equitativa das suas massas secas pelas fracções de maior e menor dimensões. Esta característica física é ilustrada na Fig. 3.1, onde se pode observar uma distribuição equilibrada da massa seca pelas diferentes fracções de dimensão.

Esta distribuição equilibrada da massa das partículas, pelas diversas fracções de diferentes dimensões, contribui para a compactabilidade destes materiais, o que favorece a sua valorização como agregados substitutos nos materiais de construção civil.

3.2.6 Composição mineralógica geral

As escórias das centrais de incineração de RSU são constituídas, sob o ponto de vista mineralógico, por uma mistura de óxidos silico-aluminados de cálcio e de sódio, nos quais se encontram também óxidos de ferro, chumbo, zinco, manganésio e cobre.

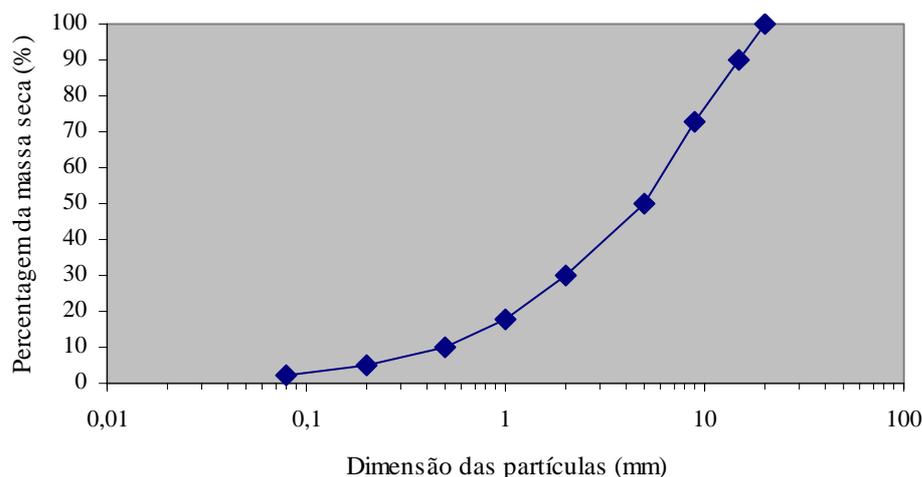


Figura 3.1 Distribuição da massa seca de uma amostra de escórias, de uma unidade de incineração de RSU, localizada nos EUA, por diferentes fracções de dimensão das partículas (Eighmy *et al.*, 1992)

A composição elementar destas escórias é próxima da composição de algumas rochas eruptivas, como, por exemplo, os granitos e os basaltos (Belevi e Baccini, 1989). A utilização da tecnologia de difracção de raios-X (XRD), habitualmente aplicada em estudo geo-mineralógicos, permitiu identificar, em diversos estudos, um conjunto muito diverso de óxidos, hidróxidos e outros sais, os mais importantes dos quais se apresentam no Quadro 3.4.

Os trabalhos de Clozel-Leloup *et al.* (1999) e de Quenee *et al.* (2000) indicam, igualmente, que as fases minerais indicadas no Quadro 3.4 correspondem às que constituem o sistema primário mineralógico das escórias produzidas nas centrais de incineração de RSU, localizadas em França. Contudo, as proporções podem variar entre centrais de incineração e, para a mesma central, pode observar-se alguma variabilidade ao longo do tempo, devido, sobretudo, à variabilidade da composição dos RSU.

3.2.7 Alcalinidade das escórias

As escórias das centrais de incineração de RSU apresentam um valor de pH, em água, que pode variar entre 10,5 e 13. Estes valores extremos são devidos, pelo menos em parte, à hidrólise dos óxidos, nomeadamente do óxido de cálcio (CaO), que originam a formação de hidróxidos de cálcio e magnésio.

Para além do elevado valor do pH, estas escórias apresentam, também, um poder tampão relativamente elevado, o que condiciona, necessariamente, a lixiviação de elementos químicos, como, por exemplo, os metais pesados que estão presentes na sua composição.

Quadro 3.4 Principais fases minerais nas escórias das centrais de incineração de RSU

Fases Minerais	Ref. bibliog.	Fases Minerais	Ref. bibliog.	Fases Minerais	Ref. bibliog.
		Fe ₃ O ₄		Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	
		SiO ₂		MgCa ₂ Si ₂ O ₇	
SiO ₂		(Ca,Na) ₂ (Al,Mg)(Al,Si) ₂ O ₇		Fe ₃ O ₄	
CaCO ₃		CaCO ₃		FeAl ₂ O ₄	
Fe ₃ O ₄		KAlSi ₃ O ₈		SiO ₂	
Fe ₂ O ₃		NaAlSi ₃ O ₈		Ca ₃ (PO ₄) ₂	
Fe		CaAl ₂ Si ₂ O ₈		Fe ₂ O ₃	
FeO	Stämpfli <i>et al.</i> (1992) ⁽¹⁾	FeCr ₂ O ₄	Vehlow <i>et al.</i> (1992) ⁽²⁾	CaSO ₄	Eighmy <i>et al.</i> (1994) ⁽³⁾
Ca ₂ Al(OH) ₇ .6,5H ₂ O		Ca(Mg,Fe)Si ₂ O ₆		CaO	
Na ₂ Si ₂ O ₅		Fe ₂ SiO ₄		Al(OH) ₃	
CaSO ₄		Cr ₂ O ₃		NaCl	
(Ca,Na)(Al,Si) ₂ O ₈		Fe ₂ O ₃		ZnCl ₂	
NaAlSi ₃ O ₈		CaMgSiO ₄		NaAlSi ₃ O ₈	
		Al ₂ O ₃		Al ₂ SiO ₅	
		Ca(OH) ₂		TiO ₂	
		CaSO ₄			

⁽¹⁾ Técnicas XRD; ⁽²⁾ Técnicas XRD e petrografia; ⁽³⁾ Técnicas XRD, petrografia e microscopia de varrimento

O poder tampão das escórias é determinado pela capacidade de neutralização por ácido nítrico (ANC). Este parâmetro mede o número de miliequivalentes de ácido que é necessário para reduzir o valor inicial do pH, de um grama de escórias, até um valor final de 4,3.

Segundo os trabalhos de Sawell e Constable (1988), Sawell *et al.* (1989) e Eighmy *et al.* (1992), são necessários entre 1,2 e 4,1 meq de HNO₃, por grama de escórias secas, para reduzir o pH do lixiviado para um valor situado entre 7,0 e 4,3. Estes resultados indicam que o poder tampão das escórias é relativamente elevado, o que significa que estes materiais apresentam uma resistência elevada às alterações do pH do meio em que se encontram.

3.2.8 Composição química elementar das escórias

A composição química elementar das escórias, provenientes da incineração dos RSU, é variável e depende de quatro factores principais:

- Composição química dos RSU submetidos a incineração;
- Volatilidade dos elementos químicos;

- c) Tipos de forno e de grelhas utilizados no sistema de combustão;
- d) Operação do sistema de combustão.

De acordo com os dados de Chandler *et al.* (1997), podem ser encontrados cerca de 50 elementos químicos nas escórias das unidades de incineração de RSU. Todavia, a concentração desses elementos químicos é muito variável, podendo distinguir-se os constituintes principais, ou “constituintes maiores”, com concentrações superiores a 10 g.kg^{-1} , os constituintes de menor concentração, ou “constituintes menores”, com concentrações entre 1 e 10 g.kg^{-1} , e os elementos vestigiais, ou “elementos traço”, com concentrações inferiores a 1 g.kg^{-1} .

No Quadro 3.5 apresentam-se as composições médias elementares, indicadas por diversos autores, das escórias de unidades de incineração de RSU. Neste quadro são ainda apresentados os valores médios da composição elementar da litosfera e as gamas de variação da composição elementar de diferentes solos.

Relativamente às gamas de valores ou aos valores médios da constituição elementar das escórias, observa-se uma variabilidade significativa entre estes dados, em especial, para os elementos de menor concentração e para os vestigiais. Esta variabilidade poderá estar associada não apenas aos quatro factores acima referidos, como também às diferentes técnicas utilizadas na digestão das amostras e na quantificação dos elementos.

A comparação dos dados obtidos na caracterização elementar das escórias, com os valores médios da composição da litosfera e com as gamas de variação da composição dos solos, indicadas por Lindsay (1979), permite concluir que aquele tipo de material se encontra mais enriquecido em constituintes menores e vestigiais do que a litosfera terrestre e os solos provenientes de diversos continentes.

Esta conclusão é particularmente evidente para alguns metais, como, por exemplo, o Cu, o Cr, o Pb, o Zn, o Ni e o Cd. Ela conduz, necessariamente, à necessidade de averiguar qual o risco da contaminação ambiental que está associado à utilização, na construção civil, de materiais contendo este tipo de escórias. Em termos práticos, a questão que poderá ser colocada é a de se saber, perante a evidência de um enriquecimento químico das escórias em alguns elementos tóxicos, relativamente, por exemplo, aos agregados naturais, se a sua aplicação em materiais de construção civil poderá, ou não, traduzir-se num aumento da contaminação ambiental?

Quadro 3.5 Composição elementar das escórias de centrais de incineração de RSU, da litosfera e de solos

Tipo de elementos	Elementos químicos	Concentração nas Escórias (g.kg ⁻¹ ms)						Litosfera (g.kg ⁻¹ ms)	Solos (g.kg ⁻¹ ms)
		Belevi <i>et al.</i> (1992)	Wiles (1994)	Le Goux e Le Douce (1995)	Hjelmar (1996)	Chandler <i>et al.</i> (1997)	Alba <i>et al.</i> (1997)	Lindsay (1979)	
Constituintes principais	Al	50-65	22-73	58-143	47-72	21,9-72,8	90	81	10-300
	C	n. r.	n. r.	n. r.	n. r.	10,0-60,0	n. r.	0,95	n. r.
	Ca	100-110	37-120	70-110	65-97	0,37-123	105	36	7-500
	Fe	55-110	4-150	14-70	27-150	4,10-150	73	51	7-550
	K	13-15	0,8-15	8-32	9,2-22	0,75-16,0	13	26	0,4-30
	Na	23-42	3-42	15-30	22-41	2,87-42,0	26	28	0,75-7,5
	O	n. r.	n. r.	n. r.	n. r.	400-500	n. r.	465	n. r.
	S	2-5	n. r.	n. r.	1,3-8	1,0-5,0	n. r.	0,6	0,03-10
Constituintes menores	Cl	1-4	n. r.	n. r.	1,2-3,2	0,8-4,2	n. r.	0,5	0,02-0,9
	Cr	n. r.	n. r.	n. r.	0,23-0,60	0,023-3,17	n. r.	0,2	0,001-1,0
	Cu	1-3	n. r.	n. r.	0,9-4,8	0,19-8,24	n. r.	0,07	0,002-0,1
	Mg	14-16	0,4-26	12-30	7,7-19	0,4-26,0	11	21	0,6-6,0
	Mn	n. r.	0,07-2	n. r.	<0,7-1,7	0,083-2,4	0,6	0,9	0,02-3,0
	P	5-6	1-6	4-26	2,9-13	1,4-6,4	9	1,2	0,2-5,0
	Pb	0,9-14	n. r.	n. r.	1,3-5,4	0,098-13,7	n. r.	0,016	0,002-0,2
	Ti	4-6	2-9	3-12	3,2-7,2	2,6-9,5	5	6,0	1-10
Constituintes vestigiais	Zn	1-4	n. r.	n. r.	1,8-6,2	0,613-7,7	n. r.	0,08	0,01-0,3
	As	n. r.	n. r.	n. r.	0,019-0,080	0,00012-0,189	n. r.	0,005	0,001-0,05
	Cd	0,004-0,014	n. r.	n. r.	0,0014-0,040	0,0003-0,0705	n. r.	0,0002	0,00001-0,0007
	F	n. r.	n. r.	n. r.	n. r.	0,2-1,1	n. r.	0,63	0,01-4,0
	Hg	0,0001-0,0003	n. r.	n. r.	<0,00001-0,003	0,00002-0,0078	n. r.	0,0001	0,00001-0,0003
Ni	n. r.	n. r.	n. r.	0,060-0,19	0,007-4,3	n. r.	0,1	0,005-0,5	

ms: matéria seca; n. r.: não referido

A resposta a esta questão não é simples, uma vez que envolve um conjunto de factores muito diversificados. Em primeiro lugar, é importante referir que a composição elementar das escórias, assim como de qualquer outro material, não traduz a disponibilidade dos elementos químicos que se encontram na sua composição. Com efeito, a estrutura química em que se encontram integrados pode condicionar a sua libertação para o ambiente em que os materiais de construção serão utilizados.

Para além disso, a utilização das escórias em materiais de construção civil pode envolver um conjunto de pré-tratamentos que contribuem para a redução do seu nível de contaminação e para o aumento do nível de estabilização química. Em muitos casos, a utilização das escórias em materiais de construção civil envolve a sua incorporação em matrizes de cimento, as quais contribuem para a redução da emissão dos elementos químicos poluentes. Esta redução resulta de dois processos essenciais: retenção química, por incorporação dos elementos na matriz de cimento através de reacções químicas, e retenção física, por encapsulação.

As condições ambientais, a que os materiais de construção estarão submetidos, poderão também ser determinantes nos processos de emissão de poluentes. Neste âmbito, as condições de pH e temperatura do meio, as razões líquido/sólido (L/S) a que os materiais são submetidos, as condições de oxidação-redução do meio, a duração e a extensão dos ciclos de congelação/descongelação e humedificação/secagem, a actividade biológica e os teores de carbono e salinidade no meio envolvente, são alguns dos inúmeros factores que podem condicionar a emissão de poluentes a partir dos materiais (Gobbey e Perrodin, 1999; Imyim *et al.*, 2000; Quenee, *et al.*, 2000; Perrodin *et al.*, 2000; Barna *et al.*, 2000; Lapa *et al.*, 2001a).

Um outro aspecto que deve ser realçado relaciona-se com o transporte a que os eventuais poluentes emitidos vão estar sujeitos, desde a fonte (material de construção contendo escórias) até ao local de impacte (local alvo). Neste caso, há que considerar o facto do transporte físico ser diferente, consoante o tipo de meio em que este se processa (sistema hídrico superficial continental ou costeiro, aquífero, sistema de transporte hídrico sub-superficial intermitente ou sistema marinho). Para além disso, as interacções químicas e biológicas com o meio podem afectar significativamente a concentração do poluente considerado, desde a fonte até ao local alvo (Mayeux e Perrodin, 1996; Barna *et al.*, 1997; Barna e Moszkowicz, 1998; Perrodin *et al.*, 2000; Barna *et al.*, 2000).

Após o estudo dos aspectos anteriormente referidos, será possível determinar as concentrações dos poluentes em causa, nos locais alvo previamente definidos. Finalmente, por

recurso a ensaios de toxicidade e/ou ecotoxicidade, será possível estimar o efeito dos poluentes considerados, quer nos ecossistemas naturais, quer no próprio Homem (Mayeux e Perrodin, 1996; Barna *et al.*, 1997; Gobbey e Perrodin, 1999; Lapa *et al.*, 1999, 2001b, 2002b).

O estudo conjunto de todos estes aspectos, desde a caracterização da fonte de eventuais poluentes, até ao efeito em sistemas alvo, designa-se por avaliação da ecocompatibilidade dos materiais que contêm as escórias. Esta avaliação permitirá dar uma resposta à questão anteriormente colocada, pelo menos no que diz respeito à fase de utilização desses materiais.

A metodologia de avaliação da ecocompatibilidade de materiais contendo resíduos foi desenvolvida, em França, por diversas equipas coordenadas pelo Insavalor-Polden, do INSA de Lyon, através de um programa lançado pela Agência Francesa para o Ambiente e Energia (ADEME). Este programa tinha por base o desenvolvimento de novas metodologias técnico-científicas para a avaliação dos impactes, no ambiente e na saúde humana, resultantes da deposição e valorização de resíduos (Perrodin *et al.*, 2000).

Esta metodologia, que será detalhada um pouco mais adiante neste capítulo, foi descrita, pela primeira vez, em 1996, por Mayeux e Perrodin, tendo sido aplicada em diversos projectos desenvolvidos em França. A sua utilização ao nível europeu foi concretizada, pela primeira vez, através do projecto designado por VALOMAT, o qual será também descrito mais adiante.

3.3 Usos Potenciais das Escórias das Centrais de Incineração de RSU na Construção Civil

3.3.1 Principais usos das escórias na construção civil e principais factores que condicionam a sua valorização

Actualmente, a utilização das escórias das centrais de incineração de RSU, em materiais para a construção civil, tem-se centrado na construção de estradas ou de infra-estruturas relacionadas com os transportes rodoviários. Na Europa, a utilização das escórias, nesta área da construção civil, tem abrangido um conjunto relativamente vasto de aplicações, das quais se destacam as seguintes:

- a) Aplicação como agregados reciclados na construção de estradas;

- b) Aplicação como materiais granulares, utilizados como sub-base dos pavimentos de locais de estacionamento;
- c) Aplicação na construção de ciclovias;
- d) Aplicação em estradas não asfaltadas.

Pode considerar-se, actualmente, que o conhecimento adquirido nesta área de aplicação é já suficientemente vasto para permitir suportar actividades de reciclagem e de construção de estradas à escala industrial. Aliás, estas actividades são já uma realidade, não apenas na Europa, mas também nos EUA.

Este conhecimento pode ser considerado como comum e baseia-se em inúmeros trabalhos de investigação e desenvolvimento tecnológico que têm sido desenvolvidos nos últimos anos. De entre eles, referem-se os trabalhos de Correia e Nunes (1990), Gress *et al.* (1991), Goacolou, *et al.* (1995), Bruder-Hubscher (1998), Nicolau, *et al.* (1999), Shimaoka *et al.* (2001), Ecke *et al.* (2001) e Pagotto *et al.* (2003).

O principal desafio que se coloca, desde cerca do início da década de 1990 até à actualidade, reside em se avaliar a possibilidade da valorização destas escórias noutros tipos de aplicações para a construção civil, como, por exemplo, na produção de betão para a construção de edifícios, de túneis subterrâneos rodoviários ou ferroviários, de paredes de reforço de taludes, ou, até mesmo, na produção de materiais que possam ser utilizados no enchimento de minas e pedreiras em fim-de-vida ou abandonadas.

Estas aplicações potenciais, que se baseiam na produção de betões estruturais, com tensões de rotura à compressão médias a altas, e de materiais com características semelhantes a betões com tensões de rotura à compressão médias a baixas, envolvem a avaliação de seis factores essenciais, necessários à tomada de decisão sobre a adequabilidade da utilização deste tipo de escórias na produção desses materiais. Esses factores são os seguintes:

- a) **Características mecânicas dos materiais** – Tendo em conta as reduzidas resistências mecânicas das escórias, comparativamente aos agregados naturais, a sua utilização como material de substituição daqueles agregados poderá afectar as propriedades mecânicas do betão e, conseqüentemente, as suas aplicações potenciais.

Os trabalhos desenvolvidos pelas empresas Soletanche-Bachy e Inertec, em colaboração com a ADEME, na área da recuperação de minas abandonadas, localizadas na cidade de

Caen (França) (Soletanche-Bachy *et al.*, 1998; Bouchelaghem *et al.*, 1999), demonstraram que a utilização intensiva de escórias é possível, nomeadamente, em argamassas com reduzida resistência mecânica aos ensaios de compressão simples (tensão de rotura <20 MPa) e em betões com resistência mecânica moderada (tensão de rotura entre 20 e 25 MPa). Nestes casos, podem atingir-se percentagens de substituição dos agregados naturais até cerca de 50%. A utilização de escórias em betões de elevada qualidade (tensão de rotura >25 MPa) é actualmente excluída, uma vez que as percentagens de substituição dos agregados seriam de tal modo baixas que tornariam o processo de pré-tratamento das escórias economicamente inviável;

- b) **Estabilidade mecânica dos materiais, a longo termo** – Esta estabilidade encontra-se directamente dependente do conteúdo em sais, em particular, cloretos e sulfatos. A presença de teores elevados de cloretos provoca, geralmente, a corrosão das estruturas de reforço do betão. Os teores elevados de sulfatos poderão conduzir à formação de etringite secundária, a qual poderá dar origem ao empolamento do betão e à sua consequente degradação física, a médio e longo prazos.

O teor em materiais de pequena dimensão (finos) é também um factor determinante para a estabilidade mecânica dos betões e argamassas. Em geral, teores elevados de finos tendem a aumentar a microporosidade e o teor de água no interior destes materiais. Por um lado, o aumento da microporosidade diminui a sua resistência mecânica a tensões exteriores, e, por outro, elevados teores de água diminuem a resistência aos ciclos de congelação/descongelação, o que diminui a sua durabilidade, a longo prazo.

Uma vez que as escórias das centrais de incineração de RSU se caracterizam pela presença de elevados teores de cloretos, de sulfatos e de materiais finos, a sua utilização, como materiais de substituição dos agregados naturais, deverá envolver um pré-tratamento que permita reduzir as fracções de menor dimensão e aquelas em que predominam os cloretos e sulfatos. O recurso a processos de lavagem, da fracção que será submetida a valorização, é muitas vezes considerado como um passo essencial para que esta atinja os requisitos mínimos para a sua incorporação em betões e argamassas (Soletanche-Bachy *et al.*, 1998);

- c) **Estabilidade química dos materiais, a longo termo** – A estabilidade química, a longo termo, dos materiais contendo escórias é fundamental para se garantir um impacto ambiental reduzido, resultante da emissão de elementos químicos, nomeadamente

elementos alcalinos, alcalino-terrosos e metais. A estabilidade química depende do nível de pré-tratamento efectuado às escórias, do nível de estabilização química induzido nas fases de pré-tratamento e de incorporação no cimento, assim como da estabilidade mecânica dos materiais face às alterações químicas e biológicas do meio em que serão utilizados.

Do nível de estabilidade química dos materiais dependerão as taxas de emissão de poluentes e, conseqüentemente, os níveis de toxicidade e ecotoxicidade induzidos nos compartimentos ambientais localizados na sua envolvente (Magalhães *et al.*, 1999; Lapa *et al.*, 2003);

- d) **Produção mínima de escórias valorizáveis** – A produção de betões ou de materiais afins, por valorização das escórias de centrais de incineração de RSU, requer a existência de dois passos fundamentais, um localizado a montante do pré-tratamento e o outro a jusante. O primeiro refere-se à determinação de algumas propriedades químicas das escórias que chegam à unidade de pré-tratamento para serem submetidas a valorização. Esta caracterização química deverá permitir avaliar a possibilidade efectiva das escórias serem valorizadas. O segundo encontra-se associado à avaliação da qualidade do material produzido pelo pré-tratamento e da sua adequabilidade para o processo de valorização que irá ser aplicado.

Estes passos do processo de valorização das escórias deverão ser executados numa unidade especialmente dimensionada para o efeito, onde se incluam medidas de protecção ambiental e de controlo da qualidade dos materiais produzidos. A construção desta unidade, embora seja efectuada junto à unidade de produção de argamassas e betões, requer, obrigatoriamente, um investimento inicial de construção e implementação que se estima ser elevado. Este custo de investimento terá que ser recuperado sobre um volume relativamente elevado de betões e argamassas, o qual poderá atingir um quantitativo de 10.000 m³.ano⁻¹ (Soletanche-Bachy *et al.*, 1998). Este quantitativo de materiais para a construção civil requer a disponibilidade de quantitativos elevados de escórias, em pelo menos uma central de incineração localizada na vizinhança da central de pré-tratamento e valorização. Para além disso, as escórias produzidas deverão ter qualidade aceitável para poderem ser submetidas a este tipo de valorização;

- e) **Custos de transporte das escórias para a unidade de pré-tratamento e valorização** – Relativamente ao aspecto económico associado ao transporte das escórias, é actualmente

aceite que a unidade de pré-tratamento e valorização se deverá situar junto ao local de utilização dos materiais produzidos. Assim, as escórias deverão ser transportadas desde a central de incineração até esta unidade.

Os custos de recolha, acondicionamento e transporte das escórias assumirão, portanto, um peso significativo no custo final de produção dos materiais valorizados. Por isso, a distância da central de incineração à unidade de pré-tratamento e valorização terá um valor máximo, acima do qual aqueles custos originarão materiais com um custo final superior aos dos materiais clássicos produzidos com agregados naturais. Esta distância máxima corresponderá à distância crítica de localização da unidade de pré-tratamento e valorização, relativamente à central de incineração. Esta distância poderá ser variável de país para país, dependendo das condições económicas locais;

- f) **Aspectos psico-sociais e de saúde humana** – A utilização de materiais para construção civil, contendo escórias, em edifícios destinados a actividades humanas com permanência prolongada, como, por exemplo, habitações, escolas, hospitais, edifícios destinados a actividades profissionais, entre outros, poderá condicionar uma reacção social adversa, motivada pela presença de resíduos nos materiais utilizados para a construção desses edifícios.

Seria assim necessário avaliar-se o risco de contaminação dos utilizadores desses edifícios, em estudos anteriores à sua utilização efectiva, por forma a garantir-se que destas aplicações não resultariam riscos significativos para a saúde humana. Todavia, foi convicção das equipas envolvidas no projecto europeu VALOMAT que, mesmo que fosse demonstrada a não perigosidade destes materiais contendo escórias, seria provável uma reacção social contrária a este tipo de aplicação destes materiais. Considerando este aspecto, as equipas envolvidas no projecto VALOMAT decidiram que este tipo de aplicação dos novos materiais não constituiria objecto de estudo no âmbito do projecto. Tal decisão pode ser considerada como configurando uma aplicação directa do Princípio da Precaução.

3.3.2 Uso potencial das escórias em betões destinados a construções no sub-solo

As estimativas anuais do consumo de betão, na Europa, para estruturas destinadas a construções no sub-solo, atingiu, no ano de 1998, o valor de 17 Mm³. Este valor incluía pilares para fundações, paredes de betão reforçado com aço para construções no sub-solo profundo (designadas, na terminologia portuguesa, por paredes diafragma e, na terminologia

inglesa, por “Diaphragm walls” ou, apenas, “D-walls”), túneis subterrâneos e outros usos diversos.

No Quadro 3.6 apresentam-se as estimativas do consumo do betão para estes tipos de estruturas, no que se refere à situação europeia, em geral, e à situação francesa, em particular. Esta última é apresentada pelo facto de, neste país, ser também relevante, sob o ponto de vista de consumo de betão, uma outra aplicação com forte componente ambiental: a recuperação de minas e pedreiras em fim-de-vida e abandonadas, que será discutida mais adiante.

Quadro 3.6 Estimativas anuais, efectuadas em 1998, do consumo de betão, na Europa e em França, para estruturas destinadas a construções no sub-solo (Soletanche-Bachy *et al.*, 1998)

Tipo de Estruturas	Tipo de betão	Consumo em França (10 ³ m ³ .ano ⁻¹)	Consumo na Europa (10 ³ m ³ .ano ⁻¹)	Taxa Típica de Utilização		Tensão de rotura ⁽¹⁾ (MPa)
				min (10 ³ m ³ .local ⁻¹)	Máx (10 ³ m ³ .local ⁻¹)	
Pilares para fundações						
Pré-fabricados	BR ⁽²⁾ ou BPR ⁽³⁾	50	3000	10	100	>25
Fabricados no local	BR	600	6000	0,5	5	>20
Paredes diafragma						
Em betão reforçado	BR	600	2000	2	20	>20
Pré-fabricadas	BR	100	200	1	10	>25
Para confinação	BnR ⁽⁴⁾	80	800	2	50	n. s. ⁽⁶⁾
Túneis						
Segmentos pré-fabricados	BR	175	1400	20	100	>25
Recuperação de minas e pedreiras						
Pedreiras em fosso	MnR ⁽⁵⁾	100 a 1000	desconhecido	1	100	n. s.
Pedreiras em flanco	MnR	desconhecido	desconhecido	desconhecido	desconhecido	n. s.
Galerias de minas	MnR	0,1 a 1	desconhecido	0,1	1,0	n. s.

⁽¹⁾ Relativa a ensaios de compressão simples; ⁽²⁾ Betão reforçado; ⁽³⁾ Betão reforçado e pré-esforçado; ⁽⁴⁾ Betão não reforçado; ⁽⁵⁾ Material não reforçado; ⁽⁶⁾ Não significativo

Relativamente às aplicações nas quais a resistência mecânica dos materiais é um factor determinante para a sua utilização, a aplicação de escórias tem sido cuidadosamente avaliada, por forma a determinar-se os efeitos da percentagem da substituição dos agregados naturais, na resistência mecânica dos materiais finais e na sua durabilidade. Os trabalhos desenvolvidos pelas empresas Inertec e Soletanche-Bachy (Bouchelaghem *et al.*, 1999) permitem concluir que a utilização de escórias na produção de betões, com elevada resistência mecânica, é praticamente impossível.

Para que os materiais atinjam uma resistência à compressão superior a 25 MPa, a percentagem de substituição dos agregados naturais deve ser inferior a 50%. Este facto dificulta o retorno económico do investimento de construção da unidade de pré-tratamento das escórias, uma vez que torna o betão substituído mais caro do que o betão produzido com agregados clássicos.

Conclui-se, assim, que as construções no sub-solo, que necessitam de betão com um valor de resistência à compressão superior a 25 MPa, não constituem, de acordo com os dados técnicos mais recentes, um mercado potencial de valorização de escórias. Importa recordar, contudo, que elas representam, ao nível Europeu, um mercado de consumo de betões que atingia, em 1998, níveis de cerca de 34,3% do mercado total de consumo de betão, para construções no sub-solo.

Em suma, a valorização de escórias para a produção de betão destinado à construção de pilares pré-fabricados para fundações, de paredes diafragma pré-fabricadas e de segmentos de túneis pré-fabricados é, à luz dos conhecimentos científicos mais recentes, praticamente impossível (Soletanche-Bachy *et al.*, 1998).

No que se refere às construções, no sub-solo, que requerem betão com uma resistência mecânica média à compressão (entre 20 e 25 MPa), a substituição dos agregados pode atingir uma percentagem de 50% em massa. Nesse caso, deverá ser realizado um pré-tratamento de redução do teor em metais e de sais, assim como de fixação química de alguns poluentes, nomeadamente, de metais pesados.

Neste tipo de aplicação, o volume de betão necessário em obra determinará o tipo de unidade de produção do betão que será utilizada. Tal como se indica no Quadro 3.6, o consumo de betão, para pilares construídos no local, pode variar entre os 500 m³, em locais de pequena dimensão, e os 5000 m³, em obras de maior dimensão. Para o caso da construção de paredes diafragma com betão reforçado, aqueles consumos podem variar entre 2000 e 20000 m³, por local de utilização. Estes volumes são relativamente reduzidos, não justificando a instalação de unidades de tratamento das escórias e produção de betão no local de utilização. Sob o ponto de vista económico, é preferível a adopção de uma solução integrada de uma unidade de produção de betão-pronto, constituída por uma unidade de pré-tratamento das escórias, a jusante da linha de produção do betão-pronto.

Deste modo, a produção de betão para pilares de fundações, produzidos no local, e a construção de paredes diafragma, produzidas em betão reforçado, não parecem ser também

áreas de utilização às quais se encontre associado um potencial interesse económico de valorização das escórias.

Uma das aplicações de betão, no sub-solo, que maior interesse pode suscitar para a valorização das escórias é a construção de paredes diafragma, com betão não reforçado, destinadas a desempenharem uma função física de confinamento (barreiras de confinamento). Estas barreiras são habitualmente construídas nas fronteiras de locais poluídos, submetidos ou não a processos de recuperação, com o objectivo principal de limitarem a dispersão dos poluentes para áreas vizinhas não contaminadas. Assim, a principal característica física destas barreiras deverá ser a sua reduzida permeabilidade a materiais líquidos ou semi-líquidos.

A resistência mecânica destas paredes assume um papel secundário, sendo muitas vezes utilizados betões com níveis de resistência à compressão de apenas cerca de 1 a 3 MPa. Neste caso, a utilização das escórias, como materiais de substituição dos agregados naturais, pode ser encarada, sob o ponto de vista estritamente mecânico, como uma hipótese de valorização destes materiais residuais com forte probabilidade de sucesso. Todavia, torna-se necessário avaliar o comportamento de parâmetros físicos e mecânicos, a longo prazo, de uma parede deste tipo, por forma a determinar-se se eles não são afectados pela incorporação das escórias no betão e se, conseqüentemente, a parede apresenta o mesmo nível de durabilidade que uma outra construída com betão composto por agregados naturais.

A valorização das escórias, por incorporação em betão destinado à construção de paredes de confinamento, poderá ter associado, todavia, um problema de rentabilidade económica que se relaciona com os casos efectivos em que tal medida é utilizada. Os dados actuais indicam que surgem, anualmente, na Europa, entre cinco a dez casos em que esta solução é considerada adequada. Esta situação deixa antever que o volume de betão necessário, para este tipo de aplicação, estará abaixo do limite crítico que permite produzir betão substituído com escórias a um custo inferior ao betão constituído por agregados naturais.

Do conjunto de aplicações indicadas no Quadro 3.6, as mais atraentes, sob os pontos de vista mecânico e económico, são, muito provavelmente, as relacionadas com a recuperação de pedreiras e minas em fim-de-vida ou abandonadas. Este interesse prende-se com a baixa resistência mecânica que estes materiais podem apresentar, comparativamente às aplicações que requerem betões de alta e média qualidade. Além disso, são habitualmente necessários volumes de materiais relativamente elevados para preencher os volumes vazios existentes nessas minas e pedreiras.

3.3.3 Uso das escórias em materiais destinados à recuperação de minas e pedreiras

3.3.3.1 Importância da recuperação de minas e pedreiras abandonadas ou em fim-de-vida

Uma zona extractiva encerrada e não submetida a nenhum tipo de manutenção ou recuperação, mesmo que nela não se verifique qualquer tipo de actividade industrial, apresenta, geralmente, um conjunto de impactes ambientais negativos de dimensão variável, mas quase sempre muito significativos. Muitos desses impactes derivam do período de exploração dos recursos minerais e tendem a acentuar-se com o decorrer do tempo. Outros surgem especificamente no período de *post* extracção e podem concorrer para o aumento significativo dos impactes negativos gerados pela zona extractiva abandonada, sobre os diversos compartimentos ambientais (Malgot e Mahr, 1985; Costa, 1987, 1988, 1992).

De um modo global, é possível afirmar-se que, embora a actividade industrial possa ter cessado numa determinada mina ou pedreira, o passivo ambiental se vai acumulando ao longo do tempo de abandono. Este efeito cumulativo é devido à contaminação progressiva dos compartimentos ambientais adjacentes. Ele promove, inevitavelmente, o acréscimo dos custos associados à reabilitação dos locais e ecossistemas atingidos.

De modo a que estes efeitos cumulativos sejam prevenidos, será necessário que as medidas de recuperação dos locais, submetidos a exploração, sejam implementadas imediatamente após a fase de exploração activa. Embora esta seja uma orientação actualmente aceite nas sociedades industrializadas, em especial na Europa, nos EUA e no Japão, é importante não esquecer que os passivos ambientais, associados a minas e pedreiras, se devem, numa parte muito significativa dos casos, a locais de extracção explorados há dezenas ou, até mesmo, centenas de anos. Estes foram abandonados em momentos da história em que as questões ambientais não assumiam a dimensão actual e, conseqüentemente, os actos legislativos não tinham qualquer preocupação em prevenir os impactes gerados pelo seu abandono.

Este problema das minas e pedreiras abandonadas assume, na situação actual, uma dimensão económica e ambiental importante, que se adiciona ao problema da recuperação das minas e pedreiras em fim-de-vida. A sua dimensão ultrapassa claramente as fronteiras nacionais e europeias. Embora não existam dados estatísticos fiáveis sobre a dimensão real deste problema, os seus limites são, muito provavelmente, mundiais. Deste modo, o desenvolvimento de tecnologias economicamente rentáveis, para a resolução deste problema de carácter ambiental, económico e social, constitui um potencial técnico-científico e

económico que poderá ser rentabilizado a nível nacional e europeu, a curto prazo, e a nível mundial, a médio ou a longo prazo.

Alguns dos impactes ambientais mais significativos das minas e pedreiras abandonadas, que importa mitigar com a sua recuperação morfológica e hidrológica, são os seguintes:

- a) **Impactes na paisagem** – O impacte visual de uma pedreira é fundamentalmente devido ao contraste das formas, das texturas e da cor, bem como à modificação das relações entre os elementos da paisagem (Merighi *et al.*, 1984).

A este respeito, Costa (1992) traduziu claramente estes contrastes, ao afirmar que num ambiente rural ou semi-rural, em que predominam as cores verde ou castanha, com um coberto vegetal mais ou menos desenvolvido, com uma morfologia de recortes suaves ou abruptos suavizados, a localização de uma pedreira representa uma descontinuidade profunda na paisagem. Com efeito, ela caracteriza-se por paredes escarpadas, sem coberto vegetal, de cores claras, por vezes, intensas, que modificam a morfologia original do flanco da encosta.

Noutros casos, ela afunda-se abaixo da superfície do solo, numa profundidade que pode ser superior a 50 metros. Estas zonas encontram-se geralmente circundadas por escombrelas, também sem coberto vegetal, onde os resíduos sólidos depositados se podem elevar, por vezes, a mais de duas dezenas de metros de altura;

- b) **Impactes nos recursos hídricos superficiais e subterrâneos** – Algumas explorações de recursos minerais tendem a afectar os quantitativos de água disponíveis nos locais onde se inserem e, até mesmo, a jusante desses locais. Como refere Tomé (2000), as vibrações e os trabalhos de extracção de calcários podem induzir a alteração da circulação cársica, pela modificação induzida na profundidade dos níveis freáticos suspensos que lhe estão implícitos. O não restabelecimento do circuito natural do aquífero, na fase de *post* extracção, poder-se-á traduzir, a jusante, pelo esgotamento de poços e nascentes e pela necessidade de aumento das profundidades de captação da água subterrânea.

Para além dos impactes negativos verificados a nível quantitativo, a fase de *post* exploração dos recursos minerais pode originar também impactes negativos, muito significativos, no nível da qualidade dos recursos hídricos. A percolação das águas das chuvas ou resultantes do escoamento superficial, através dos materiais depositados nas escombrelas, poderá provocar a alteração dos valores do pH, o aumento dos níveis de

mineralização e o aumento das concentrações de metais nessas águas. A percolação destes lixiviados através do solo e a sua descarga em sistemas hídricos subterrâneos ou superficiais causará, necessariamente, a contaminação destes compartimentos ambientais (Blesing, 1974; Oliveira *et al.*, 1999);

- c) **Impactes na qualidade do ar** – O ar constitui um compartimento ambiental sobre o qual a indústria extractiva exerce impactes ambientais significativos (González, 1997). O abandono da zona submetida a extracção e das áreas adjacentes implica a total ausência de manutenção do fosso aberto ou do flanco da encosta, bem como das áreas adjacentes que se encontram afectas ao local explorado. A ausência de um coberto vegetal desenvolvido e a exposição directa, aos factores meteóricos locais, das formações mineralógicas e dos resíduos resultantes da actividade de extracção favorecem o aumento das taxas de desintegração destes materiais, facilitando o seu transporte a longa distância (Oliveira *et al.*, 1999);
- d) **Impactes nos solos** – Os impactes da indústria extractiva nos solos fazem-se sentir principalmente a dois níveis: redução deste compartimento ambiental; contaminação a jusante da zona extractiva, por metais ou outras substâncias químicas utilizadas na extracção e no processamento da matéria-prima.

Enquanto que o primeiro nível é mais intenso nas fases de preparação e de extracção activa, o segundo nível pode iniciar-se na fase de extracção e prolongar-se por toda a fase *post* extractiva. A intensidade da contaminação dos solos depende, directamente, do nível de manutenção da zona extractiva, podendo apresentar níveis muito significativos em situações de total ausência de manutenção da antiga zona de extracção e das escombrelas associadas;

- e) **Impactes na fauna e flora** – Na fase de *post* extracção, o abandono da zona extractiva e a sua progressiva degradação poderão agravar o efeito global da redução da biodiversidade autóctone (Salgueiro, 2000; Tomé, 2000). A acumulação deste passivo ambiental é devida a três factores principais:
- i) A não reposição do solo, o que impedirá a reinstalação natural das espécies vegetais;

- ii) A emissão continuada, por acção eólica, de poeiras com ou sem contaminação química significativa, que implicará a redução da actividade fotossintética e, eventualmente, a contaminação directa das espécies vegetais;
 - iii) A contaminação dos recursos hídricos locais e do solo circundante, com espécies químicas presentes em teores tóxicos, o que poderá provocar a contaminação das espécies vegetais autóctones;
- f) **Outros impactes** – Para além dos impactes ambientais referidos anteriormente, verifica-se, com alguma frequência, que as zonas de pedreiras abandonadas funcionam como pólos de atracção de construções clandestinas, cujo crescimento progressivo tende a aglutinar a antiga zona de extracção. Muitas vezes, o fosso da pedreira é utilizado como vazadouro dos resíduos sólidos e líquidos, de origem doméstica, produzidos na zona urbana clandestina.

Não menos raros são os casos em que os fossos das pedreiras são utilizados como vazadouros de resíduos industriais, alguns dos quais eventualmente perigosos.

Um outro impacte muito significativo, associado a antigas minas, diz respeito à instabilidade dos solos como consequência da existência de galerias vazias no sub-solo. Em França, por exemplo, algumas destas minas têm centenas de anos, pelo que não se encontram cartografadas. Assim, até ao aparecimento de fenómenos de subsidência do solo, muitas não eram conhecidas. Outras continuam por identificar.

Na verdade, a exploração de muitas destas minas estava associada à necessidade de localização de materiais que pudessem ser utilizados na construção de edifícios, nas cidades medievais e renascentistas da Europa. No momento da sua exploração, estas minas localizavam-se longe dos centros urbanos. Com o crescimento das cidades europeias, entre os séculos XVII e XX, estas estruturas subterrâneas passaram a estar integradas no interior da malha urbana, sendo muitas delas totalmente desconhecidas.

Em Paris, os primeiros problemas, de grande proporção, relacionados com a subsidência de solos, ocorreram entre 1774 e 1776, tendo obrigado à execução de um trabalho de identificação e cartografia das cavidades subterrâneas existentes no sub-solo da cidade. Estima-se, actualmente, que o volume de galerias subterrâneas, na AM de Paris, atinja o valor de $21 \times 10^6 \text{ m}^3$. No município de “Yvelines”, esse volume deve atingir o valor de $50 \times 10^6 \text{ m}^3$. Em França, 4500 municípios apresentam problemas semelhantes, resultantes

da existência de galerias subterrâneas pertencentes a antigas minas, o que representa um elevado risco de ocorrência de acidentes e de perda de vidas e bens, por subsidência dos solos (Soletanche-Bachy *et al.*, 1998). As situações europeia e mundial, nesta matéria, não são conhecidas.

3.3.3.2 Resumo das principais técnicas de recuperação de zonas de extracção mineral abandonadas

As técnicas de recuperação ou de reabilitação de uma pedreira abandonada são habitualmente agrupadas nas quatro classes seguintes (Costa, 1992):

- a) **Técnicas de renivelamento** – Estas técnicas envolvem o preenchimento completo do fosso resultante da extracção, por forma a repor a topografia inicial;
- b) **Técnicas de enchimento parcial** – Neste caso, o enchimento do fosso da pedreira é parcial, procurando reduzir-se os desníveis criados pelos taludes de menor dimensão e preencher-se uma parte da zona mais profunda do fosso;
- c) **Técnicas de manutenção dos desníveis** – Nestas técnicas, os desníveis mais acentuados não são morfologicamente alterados, sendo reduzido o seu impacte visual por fixação de vegetação nos patamares que lhe estão associados. Os taludes com menor desnível poderão ser parcialmente cobertos com material de enchimento, por forma a reduzirem-se as alterações topográficas;
- d) **Técnicas de abandono controlado** – Estas técnicas implicam uma intervenção mínima no local de extracção abandonado, procurando-se apenas garantir a estabilidade, a segurança e as condições mínimas para que se processe uma regeneração por processos naturais (Ramalho, 1992).

No que respeita às minas, são utilizadas duas técnicas principais para a sua recuperação:

- a) **Técnicas de enchimento total** – O objectivo principal é o encerramento das galerias das minas, através do enchimento com um material quimicamente estável, por forma a não serem criados riscos adicionais de contaminação dos solos e das águas subterrâneas;
- b) **Técnicas de reforço das estruturas de suporte** – Neste tipo de técnicas, executa-se o reforço mecânico das estruturas de suporte das galerias, por forma que estas se possam manter estáveis. Como regra geral, procede-se, posteriormente, à reconversão das galerias,

por forma a que estas possam ser utilizadas para diferentes fins, como, por exemplo, museus mineiros, museus vinícolas, galerias de envelhecimento e armazenamento de vinhos (caves vinícolas), galerias de armazenamento de outros produtos, galerias de armazenamento de resíduos, entre outros. A aplicação destas técnicas é inviável em zonas urbanas, nas quais seja previsível a ocupação do solo, que constitui o tecto das galerias, com actividades humanas que gerem cargas estáticas ou dinâmicas elevadas, como, por exemplo, a construção de edifícios, de avenidas, entre outras.

Do conjunto de técnicas apresentadas, as que permitem atingir um nível de recuperação caracterizado por impactes ambientais mínimos são as de renivelamento e de enchimento total das galerias. Nestas técnicas, é reposta a situação topográfica inicial e, tanto quanto possível, o sistema inicial de circulação das águas subterrâneas. Para além disso, os riscos de subsidência dos solos são praticamente eliminados.

O principal impacte negativo associado a estas técnicas é de natureza económica. Devido ao elevado volume de materiais necessários para o enchimento dos fossos das pedreiras ou das galerias das minas, o qual pode variar entre $0,1 \times 10^3$ e $100 \times 10^3 \text{ m}^3$ (Quadro 3.6), estas técnicas podem apresentar custos muito elevados. Para além disso, o enchimento das antigas zonas extractivas terá que ser realizado com materiais quimicamente estáveis, que permitam assegurar um risco diminuto de contaminação dos compartimentos ambientais envolventes (solo, *biota* e sistemas hídricos subterrâneos e superficiais).

A utilização dos escombros, como materiais de enchimento, raramente constitui uma solução adequada, uma vez que, em geral, eles apresentam uma elevada reactividade química, em especial, com água. No caso de se prever a utilização da superfície da antiga pedreira ou mina com actividades humanas que gerem cargas estáticas ou dinâmicas elevadas, os materiais de enchimento deveram ter uma resistência mecânica que permita suportar essas cargas.

Finalmente, por forma a que os custos de transporte dos materiais de enchimento não torne a aplicação destas técnicas economicamente inaceitável, os materiais de enchimento deverão encontrar-se disponíveis numa área relativamente próxima da pedreira ou mina a recuperar.

De um modo geral, encontrar materiais que satisfaçam todos estes requisitos constitui uma tarefa muito difícil, pelo que se tem optado, até hoje, por técnicas de recuperação economicamente menos dispendiosas e de carácter mais curativo do que preventivo.

3.3.3.3 Vantagens resultantes do uso de escórias na produção de materiais de enchimento de antigas pedreiras ou minas

A valorização de escórias, das centrais de incineração de RSU, na produção de materiais destinados ao enchimento de antigas pedreiras ou minas, poderá solucionar alguns dos problemas enunciados anteriormente, relativamente aos materiais utilizados nas técnicas de nivelamento de pedreiras e de enchimento de galerias de minas.

Muitas minas e pedreiras, de média e de grande dimensões, localizam-se em AM densamente povoadas, nas quais uma parte importante do problema da gestão dos RSU foi solucionado pela instalação de centrais de incineração. Deste modo, a disponibilidade de um material (escórias), com características predominantemente minerais, num local próximo dessas antigas pedreiras ou minas e em quantidades adequadas à implementação de uma unidade de pré-tratamento e valorização, facilita a solução do problema relativo à disponibilidade de materiais destinados ao seu enchimento.

Os custos de transporte serão reduzidos, relativamente ao custo total de aplicação da técnica de renivelamento ou enchimento, dada a proximidade dos locais de produção e de utilização das escórias. Os custos de implementação e exploração de uma unidade de pré-tratamento das escórias serão compensados pelos elevados volumes de escórias que serão submetidas ao processo de estabilização. Assim, os custos de produção dos materiais contendo escórias serão tendencialmente inferiores aos custos de produção de materiais similares constituídos por inertes naturais.

No caso das actividades humanas, previstas para os antigos locais de extracção mineral, envolverem cargas estáticas ou dinâmicas reduzidas, as técnicas de renivelamento ou enchimento, com materiais caracterizados por resistências mecânicas baixas, são passíveis de serem aplicadas. Nesta situação, os materiais de enchimento podem ser constituídos por agregados com resistências mecânicas médias. As escórias apresentam resistências mecânicas adequadas para este tipo de materiais. Para além disso, as escórias apresentam uma vantagem adicional que se relaciona com o menor custo de aquisição, comparativamente aos agregados naturais.

Importa ainda salientar uma vantagem ambiental importante associada ao uso das escórias em argamassas ou betões destinados, quer ao enchimento de minas ou pedreiras, quer à construção de paredes diafragma no sub-solo. A substituição dos agregados naturais por escórias permitirá reduzir o esforço de exploração destes recursos naturais não renováveis,

através da valorização de materiais residuais. Poder-se-á contribuir, assim, para a redução do esforço actual de exploração de pedreiras e areeiros.

Tal como foi referido no segundo capítulo deste trabalho, a incineração é uma tecnologia usual de tratamento de resíduos, que se caracteriza pela produção de quantitativos importantes de materiais sólidos, especialmente, de escórias. Nas AM em que esta tecnologia é utilizada para a valorização energética dos RSU, terão necessariamente que ser encontradas soluções técnicas, ambientalmente aceitáveis, para o armazenamento das escórias. A sua utilização para a produção de materiais de enchimento de antigas pedreiras e minas poderá facilitar, pelo menos a médio prazo, a resolução do problema de armazenamento destes materiais residuais.

3.3.3.4 Possíveis limitações da valorização das escórias nos materiais de enchimento

Uma das principais limitações, associadas à valorização de escórias em materiais de enchimento de pedreiras e minas, relaciona-se com o elevado conteúdo em sais, nomeadamente, cloretos e sulfatos, e com as concentrações significativas de alguns metais na matriz sólida das escórias. Comparativamente aos agregados naturais, as escórias apresentam concentrações mais elevadas destas substâncias químicas, o que coloca, como se referiu anteriormente, problemas relacionados com a durabilidade dos materiais de enchimento, bem como com o risco da eventual contaminação dos compartimentos ambientais.

Este problema pode ser ultrapassado, contudo, através da realização de um processo preliminar de tratamento das escórias. Este deverá incluir uma fase de eliminação da fracção das escórias com maior conteúdo em elementos alcalinos, alcalino-terrosos e metais, seguida de uma fase de estabilização química dos poluentes presentes na fracção valorizável das escórias. Esta fase de estabilização deverá ser constituída, entre outros processos, pela adição de reagentes químicos específicos, que reduzam a mobilidade desses poluentes, e pela incorporação da fracção valorizável das escórias numa matriz de cimento.

O desenvolvimento deste tipo de materiais exige, naturalmente, uma avaliação rigorosa do seu comportamento mineralógico, mecânico, químico e ecotoxicológico, em duas fases distintas desta tecnologia de valorização das escórias:

- a) Durante o período laboratorial de desenvolvimento das suas formulações;
- b) Durante o período experimental do seu comportamento em condições reais de utilização.

Seria também desejável que a utilização desta tecnologia de valorização fosse acompanhada, durante a fase de aplicação industrial, por metodologias de avaliação do comportamento dos materiais e do seu efeito sobre os compartimentos ambientais, quando submetidos a condições ambientais de variação em larga escala.

3.3.3.5 Características gerais dos materiais de enchimento contendo escórias

Considerando que os materiais de enchimento serão colocados nas pedreiras e nas minas através de processos de bombagem, a partir das unidades de pré-tratamento e estabilização das escórias, eles devem apresentar as seguintes características, antes do processo de solidificação das matrizes (Soletanche-Bachy *et al.*, 1998):

- a) Granulometria adequada ao processo de bombagem;
- b) Propriedades reológicas adequadas à colocação hidráulica dos materiais nos fossos ou galerias;
- c) Estabilidade física adequada, por forma a evitar processos de segregação do material;
- d) Tempo de solidificação adequado ao tempo de pré-tratamento e de estabilização das escórias.

Após o período de solidificação do material de enchimento, este deverá apresentar as características mecânicas e químicas consideradas como adequadas para cada aplicação. Procura-se, desta forma, manter, por um lado, a estabilidade física da pedreira ou da mina recuperada e, por outro, garantir a ocorrência de taxas de libertação de substâncias químicas que não coloquem em risco a qualidade dos sistemas envolventes. Estas características devem, além disso, manter-se estáveis ao longo de todo o período de utilização do material.

3.3.4 Actos legislativos e regulamentos ambientais europeus mais importantes, relacionados com a valorização de resíduos na construção civil

Um dos principais problemas relacionados com a valorização das escórias, das centrais de incineração de RSU, na produção de materiais para a construção civil, diz respeito ao potencial tóxico que estes resíduos apresentam, comparativamente aos agregados naturais (van der Sloot, 1996, 2001; Pagotto, *et al.*, 2003; Svedberg e Mácsik, 2003). Na verdade, a estabilidade química das escórias é muito inferior à dos agregados clássicos, os quais, devido

ao facto das suas taxas de libertação de substâncias químicas serem reduzidas, podem ser classificados como materiais inertes, ou, se se preferir, como materiais quimicamente estáveis.

As escórias apresentam, relativamente a alguns elementos químicos, elevadas taxas de libertação, em especial, quando em contacto com um meio aquoso. Para além disso, a variação de alguns factores ambientais, como, por exemplo, o pH, o potencial redox ou o teor em carbono orgânico, podem também fazer variar significativamente as taxas de emissão desses elementos químicos (van der Sloot e Hoede, 1997; van der Sloot *et al.*, 2001).

Deve ainda ser referido que alguns dos elementos químicos, libertados pelas escórias, apresentam níveis de toxicidade potencialmente elevados. De entre estes, destacam-se o chumbo, o crómio e o zinco, podendo também ser detectado arsénio e mercúrio.

É importante referir que o comportamento químico das escórias, quando utilizadas como agregados sintéticos de substituição dos agregados naturais, não é necessariamente idêntico ao seu comportamento químico enquanto resíduos brutos individualizados. Na verdade, ambos os comportamentos são diferentes, devido ao facto da valorização das escórias, como agregados sintéticos, implicar a introdução destes resíduos em matrizes solidificadas, que condicionam a emissão de poluentes.

Contudo, a substituição dos agregados naturais, habitualmente utilizados nos materiais de construção civil, por agregados sintéticos com um maior potencial poluente, constitui uma possibilidade de valorização que, podendo apresentar riscos de contaminação ambiental, deve ser adequadamente estudada.

Posteriormente a estes estudos, caso se conclua sobre a adequabilidade desta via de valorização, a regulamentação desta actividade é fundamental, de modo a que se assegure a qualidade dos resíduos reciclados, a qualidade dos materiais produzidos e a redução dos riscos de contaminação humana e ambiental.

Muitos países europeus desenvolveram, neste âmbito, inúmeros trabalhos, que lhes permitiram garantir a possibilidade de uso de alguns resíduos, nomeadamente, das escórias das centrais de incineração de RSU, como agregados de substituição em materiais de construção civil, em particular, na construção de estradas. Esses trabalhos permitiram o desenvolvimento de uma indústria florescente de valorização de resíduos, associada à actividade de construção civil. Este facto permite que alguns países apresentem, actualmente, elevadas percentagens de valorização das escórias, neste sector de actividade.

De acordo com dados de 1997 e 1998, a valorização das escórias, em materiais de construção civil, atingia, na Holanda, uma percentagem muito próxima de 100%. Na França, essa percentagem era de 30%, em 1997, mas aproximava-se de 50% no ano seguinte. Na Alemanha, era de 50%, no início de 1998. Na Dinamarca, era de cerca de 70% também no ano de 1998. Na Bélgica e na Suécia, pelo contrário, não se registava praticamente qualquer tipo de valorização das escórias (Clicquot, 1997; Bruder-Hubscher, 1998; Insavalor-Polden *et al.*, 1998). Em Portugal, tanto quanto se sabe no momento da redacção deste trabalho, não existe qualquer tipo de valorização das escórias, resultantes do processo de tratamento físico que é realizado nas duas unidades de incineração existentes no país. Todavia, são de destacar alguns trabalhos de investigação, com o objectivo de contribuírem para a valorização destes resíduos em materiais para a construção civil (Nicolau *et al.*, 1999, 2000, 2001, 2002; LNEC, 2001; FEUP e Lipor, 2002). Fora da Europa, a valorização destes materiais é uma actividade pouco significativa. Por exemplo, segundo os mesmos dados de 1997 e 1998, a percentagem de valorização, nos EUA, era inferior a 5%, sendo maioritariamente destinada à construção de estradas. No Japão, essa percentagem era inferior a 10% e, no Canadá, era praticamente nula.

O desenvolvimento de uma indústria crescente de valorização de resíduos, em materiais de construção civil, obrigou alguns países europeus a adoptarem regulamentos legislativos e normas, de modo a fazer face às necessidades de protecção quer dos consumidores/utilizadores, quer da saúde pública e do ambiente. Relativamente ao países europeus, destacam-se os regulamentos legislativos dos países que apresentam as maiores produções e, simultaneamente, as mais elevadas taxas de valorização de escórias. É o caso da França, da Alemanha e da Holanda.

Em França, os resíduos são classificados em três grupos principais:

- a) **Perigosos (designados por resíduos especiais)** – Este grupo inclui todos os resíduos com elevada perigosidade para a saúde pública e para o ambiente. Este grupo é maioritariamente constituído por resíduos industriais;
- b) **Não perigosos** – Neste grupo incluem-se os resíduos municipais, os resíduos das actividades comerciais e todos os resíduos industriais com características semelhantes aos resíduos municipais ou comerciais. As escórias das centrais de incineração de RSU são incluídas neste grupo de resíduos;
- c) **Materiais inertes** – Este grupo engloba todos os resíduos que apresentem comportamentos químicos estáveis, ao longo do tempo, e com características semelhantes

aos minerais classicamente utilizados na construção civil. Assim, incluem-se, neste grupo, materiais tais como os resíduos resultantes da demolição de edifícios, ou de outras infraestruturas, e os materiais destinados ao enchimento de antigas pedreiras e minas.

De acordo com a legislação francesa, os materiais incluídos no grupo dos resíduos perigosos devem ser submetidos a processos de recuperação. No caso da sua recuperação ser técnica ou economicamente inviável, esses resíduos devem ser submetidos a processos específicos de tratamento, que reduzam a sua perigosidade, como, por exemplo, processos de estabilização/solidificação. A sua deposição em aterro só é possível depois de terem sido submetidos a um tratamento de estabilização química e, nesse caso, serão classificados como resíduos especiais estabilizados. Posteriormente, devem ser depositados em aterros destinados apenas a este tipo de materiais.

Os processos de estabilização, baseados na utilização de ligantes minerais, representam, em França, praticamente a totalidade dos processos industriais de estabilização de resíduos perigosos.

O Ministério francês do Ambiente, a ADEME e um vasto grupo de peritos, na área da valorização de resíduos, têm vindo a trabalhar no sentido de integrar, na legislação francesa, a noção do comportamento dos resíduos, a longo-termo, em função do cenário de exposição. Esta noção resulta do desenvolvimento do conceito de ecocompatibilidade e da aplicação da norma europeia ENV 12920. Ambos serão apresentados mais adiante.

Apesar deste trabalho, a legislação francesa dispõe já de um instrumento importante de regulamentação da valorização de escórias das centrais de incineração de RSU. Este instrumento foi concretizado na Circular Ministerial, de 9 de Maio de 1994, na qual são definidas três categorias de escórias:

- a) **Categoria V (escórias valorizáveis)** – Nesta categoria incluem-se todas as escórias com características adequadas à valorização directa na construção de estradas, na construção de parques automóveis e noutras aplicações. Todavia, a Circular Ministerial limita a utilização das escórias a aplicações em que os materiais não estejam em contacto directo com águas pluviais, superficiais e subterrâneas. Não é, também, autorizada a sua utilização em locais inundáveis, em locais de captação de água potável e a menos de 30 metros de cursos de água superficiais;

- b) **Categoria M (escórias valorizáveis, após um período de maturação)** – No caso das escórias que não apresentam características adequadas à valorização imediata, estas poderão ser submetidas a um processo de maturação, com uma duração mínima de 12 meses, de modo a reduzir o seu potencial poluente. Após a aplicação do processo de maturação, se as escórias apresentarem as características compatíveis com a categoria V poderão então ser submetidas a valorização, tal como se indica para a categoria anterior. Caso contrário, elas deverão ser classificadas como pertencentes à categoria S;
- c) **Categoria S (escórias não valorizáveis e destinados a deposição)** – Nesta categoria enquadram-se todas as escórias que, mesmo após um período de maturação de 12 meses, não apresentam as características adequadas a valorização. Estas escórias destinam-se à deposição em aterro, podendo ser submetidas a um tratamento específico, em função do seu potencial poluente.

As características que deverão ser avaliadas nas escórias, em cada uma destas categorias, são de natureza física e química, englobando os seguintes parâmetros: percentagem de inqueimados, fracção solúvel e parâmetros relativos ao potencial poluente (COT, sulfatos e metais). A fracção solúvel e o potencial poluente deverão ser analisados nos lixiviados das escórias, obtidos pela norma francesa AFNOR NF X31-210 (NF X31-210, 1992), que se destina a materiais granulares. Este ensaio de lixiviação é realizado em três ciclos sucessivos de extracção, em fluxo descontínuo, cada um com uma duração máxima de 16 horas. A razão líquido/sólido (L/S) é de 10, em cada ciclo de extracção. Por forma a determinar-se a emissão acumulada de cada parâmetro químico, os três lixiviados são misturados, pelo que a razão L/S final é de 30.

Os limites definidos para cada parâmetro, relativamente a cada uma das categorias de escórias, são apresentados no Quadro 3.7.

Para além desta Circular Ministerial, o quadro legislativo francês é também constituído pelo Regulamento sobre Resíduos Estabilizados (FRSW), de 18 de Dezembro de 1992 (Méhu, 1995; ADEME, 1995). Neste regulamento são definidos os limites máximos admissíveis de parâmetros físicos e químicos para materiais estabilizados/solidificados. Estes limites (Quadro 3.8) deverão ser observados em lixiviados dos materiais estabilizados/solidificados, obtidos pela norma francesa AFNOR NF X31-211 (NF X31-211, 1994), a qual se aplica a materiais monolíticos.

Quadro 3.7 Limites das categorias de classificação das escórias, resultantes da incineração de RSU, segundo a Circular Ministerial francesa de 9 de Maio de 1994 (Méhu, 1995; Insavalor-Polden *et al.*, 1998; Bruder-Hubscher, 1998)

Caracterização	Parâmetro	Categoria V	Categoria M	Categoria S
Física	Fracção solúvel (% massa)	<5	<10	>10
	Inqueimados (% massa)	<5	<5	>5
Química ou do Potencial Poluente	As (mg.kg ⁻¹ ms)	<2	<4	>4
	Cd (mg.kg ⁻¹ ms)	<1	<2	>2
	COT (g.kg ⁻¹ ms)	<1,5	<2,0	>2,0
	Cr (VI) (mg.kg ⁻¹ ms)	<1,5	<3	>3
	Hg (mg.kg ⁻¹ ms)	<0,2	<0,4	>0,4
	Pb (mg.kg ⁻¹ ms)	<10	<50	>50
	SO ₄ ²⁻ (g.kg ⁻¹ ms)	<10	<15	>15

Comparando os valores apresentados no Quadro 3.7, com os limites máximos indicados no Quadro 3.8, verifica-se que, para o conjunto de parâmetros comuns, alguns dos valores máximos admissíveis para os materiais estabilizados/solidificados são superiores aos limites definidos para a categoria S das escórias das centrais de incineração de RSU. Este facto não deverá constituir um factor de estranheza na análise dos quadros. Para se compreender esta diferença dever-se-á atender ao facto do Quadro 3.8 se aplicar a todos os materiais obtidos por estabilização/solidificação de qualquer tipo de resíduos. Entre estes encontram-se, naturalmente, os resíduos perigosos. Muitos desses resíduos apresentam níveis de contaminação, com poluentes orgânicos e inorgânicos, várias ordens de grandeza superiores às escórias das centrais de incineração de RSU.

Assim, os processos de estabilização/solidificação podem gerar, para alguns destes resíduos, materiais cujas percentagens de emissão de poluentes são superiores às determinadas para as escórias. Mediante a heterogeneidade da composição física e química dos resíduos perigosos, que poderão ser submetidos a processos de estabilização/solidificação, torna-se compreensível a definição de limites máximos de emissão de poluentes mais reduzidos para as escórias das centrais de incineração de RSU, do que para os materiais estabilizados/solidificados.

A França prepara-se, actualmente, para integrar, neste quadro legislativo, a noção de comportamento dos materiais, a longo termo. Esta decisão resulta não apenas da aprovação da norma europeia ENV 12920, mas também da necessidade da adopção progressiva da noção de ecocompatibilidade dos materiais.

Quadro 3.8 Limites máximos admissíveis para materiais estabilizados/solidificados, segundo o Regulamento Francês sobre Resíduos Estabilizados (FRSW), de 18 de Dezembro de 1992 (Méhu, 1995; ADEME, 1995)

Caracterização	Parâmetro	Limite Máximo
Física	Fracção solúvel (% massa)	10
	Matéria seca (% massa)	>35
Química	As (mg.kg ⁻¹ ms)	10
	Cd (mg.kg ⁻¹ ms)	25
	CN ⁻ livres (mg.kg ⁻¹ ms)	5
	CQO (g O ₂ .kg ⁻¹ ms)	2,0
	Cr (mg.kg ⁻¹ ms)	50
	Cr (VI) (mg.kg ⁻¹ ms)	5
	Fenóis (mg.kg ⁻¹ ms)	100
	Hg (mg.kg ⁻¹ ms)	5
	Ni (mg.kg ⁻¹ ms)	50
	Pb (mg.kg ⁻¹ ms)	50
	pH (Sorensen)	4-13
	Zn (mg.kg ⁻¹ ms)	250

O princípio da ecocompatibilidade tem sido desenvolvido, ao longo dos últimos anos, no meio científico francês, que se dedica ao estudo do tratamento e valorização de materiais residuais. Este princípio foi testado em diversos projectos, desenvolvidos em França, e foi aplicado, pela primeira vez, ao nível europeu, no projecto VALOMAT. Dada a sua importância no presente trabalho, este princípio será apresentado mais adiante.

No que à Alemanha diz respeito, a deposição de resíduos em aterros e a valorização de resíduos, em materiais de construção civil, encontram-se globalmente enquadradas pelo regulamento designado por LAGA, ou, mais abreviadamente, guia LAGA. Este guia técnico foi elaborado pela Comissão dos Estados e dos “Länder” germânicos, com o objectivo de harmonizar, entre as diferentes regiões da Alemanha, as técnicas de análise, de classificação e de avaliação das possibilidades de valorização de resíduos. O guia LAGA é consideravelmente abrangente, no que se refere aos resíduos que se enquadram nas suas especificações técnicas. Todavia, foram também incluídas, neste regulamento, normas técnicas específicas de valorização de grupos bem definidos de resíduos, nomeadamente, resíduos minerais resultantes de demolições (solos, resíduos de reparação de estradas e resíduos de reparação e demolição de edifícios), cinzas e escórias das centrais de incineração

de RSU e resíduos de fundições. Os locais nos quais se regista uma situação de poluição acentuada não se encontram abrangidos por este guia técnico.

O princípio geral deste guia baseia-se no reconhecimento de que os sub-produtos minerais, resultantes das actividades industriais, poderão ser submetidos a valorização, desde que esse procedimento não conduza a efeitos adversos no ambiente. Deste modo, os possíveis cenários de valorização dos resíduos minerais devem incluir dois critérios importantes de avaliação:

- a) A composição elementar dos resíduos, no que respeita à presença de substâncias poluentes, e a sua lixiviação a partir de uma massa representativa desses materiais;
- b) O estado dos compartimentos ambientais, nos quais esses materiais residuais irão ser utilizados, nomeadamente, a qualidade do solo ou de outros substratos envolventes.

Para cada tipo de resíduos considerados, o guia LAGA apresenta exemplos de valorização que têm em consideração as condições hidrogeológicas dos locais de utilização, as condições específicas de utilização e o tipo de utilização previsto. Para um determinado resíduo mineral, que seja enquadrado no referido regulamento, é possível ao decisor definir os eventuais cenários de valorização desse resíduo, com base em três limites designados por Z0, Z1 e Z2.

O limite Z0 corresponde ao valor máximo abaixo do qual o material residual poderá ser valorizado sem nenhuma restrição específica. Em termos práticos, este limite é equivalente à situação em que o material residual apresenta uma composição caracterizada por teores inferiores ou idênticos aos solos do local em que será utilizado.

O limite Z1 corresponde ao limite máximo relativamente ao qual o material residual poderá ser utilizado em determinados locais e para determinadas aplicações, isto é, respeitando-se restrições específicas. Este limite é ainda dividido em dois limites máximos: Z1.1 e Z1.2. Para os resíduos que cumpram o limite Z1.1, as condições geológicas do local de uso não são determinantes para se limitar a sua utilização, no que se refere a condições de pleno contacto com a envolvente ambiental. Para o caso dos resíduos que apresentam valores entre os limites Z1.1 e Z1.2, a sua utilização, em condições de pleno contacto com a envolvente, só será possível se as condições hidrogeológicas forem favoráveis, isto é, se contribuirão para a limitação da emissão dos poluentes.

O limite Z2 equivale ao limite superior abaixo do qual o material residual só poderá ser utilizado em casos muito específicos e recorrendo a medidas adicionais de protecção dos

compartimentos ambientais. Uma dessas medidas de protecção poderá ser a construção de camadas impermeáveis que diminuem a emissão dos poluentes.

Adicionalmente a estes três limites, podem ainda ser indicados os limites Z3, Z4 e Z5, os quais são utilizados para o caso dos resíduos que não apresentam características adequadas à valorização e que, conseqüentemente, deverão ser depositados em aterros. Os limites Z3 e Z4 definem os valores máximos para a aceitação dos resíduos nos aterros de classe I e II, respectivamente. O limite Z5 coincide com o limite máximo de aceitação de resíduos em aterros destinados a resíduos perigosos.

No Quadro 3.9 sintetizam-se os tipos de valorização e de deposição dos resíduos enquadrados pelo guia germânico LAGA.

Quadro 3.9 Níveis de valorização e deposição de materiais residuais, em função dos limites máximos definidos no guia germânico LAGA (Insavalor-Polden *et al.*, 1998)

Limites	Tipo de Destino	Tipo de Valorização/Tipo de Deposição
Z0	Valorização	Valorização sem restrições específicas
Z1.1		Possível valorização em condições de utilização com pleno contacto com a envolvente ambiental, mesmo em situações geológicas desfavoráveis
Z1.2		A valorização em condições de utilização com pleno contacto com a envolvente ambiental só é possível numa situação hidrogeológica favorável
Z2		Valorização sujeita a medidas adicionais de protecção dos compartimentos ambientais, nomeadamente do solo
Z3		Deposição num aterro de classe I
Z4	Deposição em aterro	Deposição num aterro de classe II
Z5		Deposição num aterro para resíduos perigosos

Nos Quadros 3.10 e 3.11 são apresentados os valores limite para as diferentes categorias de valorização de resíduos, de acordo com o regulamento germânico LAGA. No Quadro 3.10, os valores dos parâmetros químicos são definidos em relação ao conteúdo total presente nos resíduos (composição elementar). No Quadro 3.11, os valores são definidos para os lixiviados dos resíduos destinados a valorização.

Os valores limite indicados nestes quadros são considerados, no guia LAGA, como valores indicativos, podendo ser alterados pelas entidades regionais, em situações específicas de aplicação. Neste caso, deverá, todavia, ser demonstrado que não existem riscos particulares de contaminação ambiental, decorrentes dessa alteração.

Quadro 3.10 Valores limite de valorização de resíduos, definidos no guia germânico LAGA, com base na sua caracterização elementar (Insavalor-Polden *et al.*, 1998)

Parâmetros	Unidade	Valores limite de valorização			
		Z0	Z1.1	Z1.2	Z2
pH ⁽¹⁾	Sorensen	5,5-8	5,5-8	5-9	n.d.
EOX	mg.kg ⁻¹	1	3	10	15
Hidrocarbonetos	mg.kg ⁻¹	100	300	500	1000
BTEX totais	mg.kg ⁻¹	<1	1	3	5
Hidrocarbonetos voláteis	mg.kg ⁻¹	<1	1	3	5
PAH	mg.kg ⁻¹	1	5 ⁽²⁾	15 ⁽³⁾	20
PCB	mg.kg ⁻¹	0,02	0,1	0,5	1
CN ⁻ totais	mg.kg ⁻¹	1	10	30	100
As	mg.kg ⁻¹	20	30	50	150
Cd	mg.kg ⁻¹	0,6	1	3	10
Cr total	mg.kg ⁻¹	50	100	200	600
Cu	mg.kg ⁻¹	40	100	200	600
Hg	mg.kg ⁻¹	0,3	1	3	10
Ni	mg.kg ⁻¹	40	100	200	600
Pb	mg.kg ⁻¹	100	200	300	1000
Tl	mg.kg ⁻¹	0,5	1	3	10
Zn	mg.kg ⁻¹	120	300	500	1500

⁽¹⁾ No caso dos valores de pH serem inferiores aos limites inferiores dos intervalos, eles não são eliminatórios. Será necessário, nesse caso, determinar a sua causa; ⁽²⁾ As concentrações de naftaleno e benzo(a)pireno devem ser, para cada um dos compostos, inferiores a 0,5 mg.kg⁻¹; ⁽³⁾ As concentrações de naftaleno e benzo(a)pireno devem ser, para cada um destes compostos, inferiores a 1,0 mg.kg⁻¹; n.d.: não definido

O regulamento germânico indica, também, os valores limite para o caso específico da valorização de escórias das centrais de incineração de RSU. Nos Quadros 3.12 e 3.13 são apresentados esses valores limite, com base na caracterização elementar das escórias e dos lixiviados produzidos a partir destes materiais, respectivamente.

No Quadro 3.13 apresentam-se, especificamente, os valores limite definidos para a classe de valorização relativa ao limite Z2. Foi seleccionado apenas este limite de valorização, uma vez que, no âmbito do presente trabalho, os novos materiais para a construção civil resultam de processos de estabilização química das escórias. Considerou-se, assim, que não se efectuará um uso destes materiais em contacto directo com os compartimentos ambientais. Em termos práticos, tomou-se em linha de conta que o processo de estabilização/solidificação, a que as escórias serão submetidas, corresponde a uma medida específica de segurança ambiental, que diminuirá o nível de emissão de poluentes.

Os lixiviados das escórias deverão ser obtidos pela utilização de material residual possuindo uma granulometria idêntica à do material que será utilizado no processo de valorização.

Quadro 3.11 Valores limite de valorização de resíduos, definidos no guia germânico LAGA, com base na caracterização da sua fracção solúvel (Insavalor-Polden *et al.*, 1998)

Parâmetros	Unidade	Valores limite de valorização			
		Z0	Z1.1	Z1.2	Z2
pH ⁽¹⁾	Sorensen	6,5-9	6,5-9	6-12	5,5-12
Condutividade	µS.cm ⁻¹	500	500	1000	1500
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	10	10	20	30
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	50	50	100	150
CN ⁻ totais	µg.L ⁻¹	<10	10	50	100 ⁽³⁾
Fenóis ⁽²⁾	µg.L ⁻¹	<10	10	50	100
As	µg.L ⁻¹	10	10	40	60
Cd	µg.L ⁻¹	2	2	5	10
Cr total	µg.L ⁻¹	15	30	75	150
Cu	µg.L ⁻¹	50	50	150	300
Hg	µg.L ⁻¹	0,2	0,2	1	2
Ni	µg.L ⁻¹	40	50	150	200
Pb	µg.L ⁻¹	20	40	100	200
Tl	µg.L ⁻¹	<1	1	3	5
Zn	µg.L ⁻¹	100	100	300	600

⁽¹⁾ No caso dos valores de pH serem inferiores aos limites inferiores dos intervalos, eles não são eliminatórios. Será necessário, nesse caso, determinar a sua causa; ⁽²⁾ No caso da concentração ultrapassar o limite definido para uma dada classe de valorização, a sua origem deve ser determinada; ⁽³⁾ A valorização é possível, no caso da concentração ser superior a 100 µg.L⁻¹, desde que a concentração em cianetos livres seja inferior a 50 µg.L⁻¹

A segmentação das escórias é aceitável quando a determinação analítica o exigir, quando o processo de valorização envolver um processo de segmentação, ou quando se pretender avaliar o potencial máximo de lixiviação de poluentes.

O ensaio de lixiviação deverá ser realizado segundo as especificações técnicas da norma germânica DIN 38 414-S4 (DIN 38 414-S4, 1984). Este ensaio é realizado em fluxo descontínuo, com uma razão L/S de 10 e com um período máximo de extracção de 24 horas.

Quadro 3.12 Valores limite de valorização de escórias de centrais de incineração de RSU, definidos no guia germânico LAGA, com base na caracterização visual e elementar (Insavalor-Polden *et al.*, 1998)

Parâmetro	Unidade	Valor limite
Resíduo seco	sem significado	registar
Aspecto físico	sem significado	registar
Cor	sem significado	registar
Odor	sem significado	registar
Inqueimados	sem significado	O menor possível
COT	% massa	<1 ⁽¹⁾
EOX	mg.kg ⁻¹	<3

⁽¹⁾ O limite é de 3% para as centrais de incineração mais antigas

Quadro 3.13 Valores limite de valorização, para a classe Z2, de escórias de centrais de incineração de RSU, definidos no guia germânico LAGA, com base na caracterização da fracção solúvel (Insavalor-Polden *et al.*, 1998)

Parâmetro	Unidade	Valor limite para a classe Z2
Cor	sem significado	registar
Odor	sem significado	registar
Turvação	sem significado	registar
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	<250
CN totais	mg.L ⁻¹	<0,02
COD	mg.L ⁻¹	será futuramente definido
Condutividade	mS.cm ⁻¹	<6
pH	Sorensen	7-13
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	<600
As	µg.L ⁻¹	será futuramente definido
Cd	µg.L ⁻¹	<5
Cr	µg.L ⁻¹	<200
Cu	µg.L ⁻¹	<300
Hg	µg.L ⁻¹	<1
Ni	µg.L ⁻¹	<40
Pb	µg.L ⁻¹	<50
Zn	µg.L ⁻¹	<300

As principais limitações desta metodologia relacionam-se com três aspectos principais:

- Os possíveis cenários de valorização dos materiais residuais e, em particular, das escórias das centrais de incineração de RSU, encontram-se claramente definidos no regulamento LAGA, o que limita, consideravelmente, outras possibilidades de valorização destes materiais;
- O ensaio de lixiviação, que serve de base a uma parte importante da avaliação da possibilidade de valorização das escórias, não admite um estudo do comportamento dinâmico dos materiais, ao longo do tempo, o que poderá condicionar a valorização das escórias;
- Não é claro, neste regulamento, o enquadramento de possíveis materiais produzidos a partir de processos de estabilização/solidificação. Em termos práticos, o regulamento atribui uma atenção especial ao uso das escórias como materiais granulares, que serão preferencialmente colocados em contacto directo com compartimentos ambientais. Não é prestada qualquer atenção técnica a outros tipos de materiais que resultem da utilização das escórias como matéria-prima.

Atendendo ao que se sabe relativamente ao enquadramento legislativo da valorização de resíduos, em países europeus e noutros países industrializados do mundo, pode admitir-se que

a Holanda é o país com o regulamento legislativo mais avançando, no que respeita à valorização de resíduos em materiais de construção civil. Este avanço deve-se a dois factores essenciais. Por um lado, foi necessário encontrar soluções técnicas adequadas para o incremento da produção de resíduos industriais, que se observou na Holanda, desde há 20 anos. Por outro lado, devido às características geográficas particulares deste país, a protecção dos recursos aquáticos e do solo tornou-se uma prioridade, em matéria de ambiente, para as autoridades holandesas (Eikelboom *et al.*, 2003).

Assim, à medida que os estudos e as tecnologias de valorização de resíduos, na produção de materiais para a construção civil, ganhavam uma dimensão significativa, um conjunto de regulamentos legislativos foi adoptado, de modo a garantir-se a protecção e a qualidade dos recursos hídricos e dos solos. Da conjugação destes dois aspectos, nasceu um princípio original na gestão dos resíduos: a gestão dos resíduos industriais deve ser suportada, fundamentalmente, pelas tecnologias de valorização, destinadas à produção de materiais para a construção civil, em detrimento das tecnologias de deposição, sem que, todavia, o uso desses materiais represente um risco para a qualidade dos recursos hídricos e para a qualidade do solo (Schreurs, 2003). Este princípio tem sido aplicado pelo Decreto sobre Materiais para Construção (“Building Materials Decree”, BMD).

O BMD enquadra a utilização de todos os materiais minerais na construção civil, incluindo os materiais primários e os materiais residuais. A utilização de solos, contaminados ou não contaminados, é também incluída neste decreto. Neste caso, uma vez que estes solos são utilizados como matéria-prima para a construção civil, a sua designação altera-se para “terras” em vez de “solos”, por forma a ser possível distinguir-se entre as matérias-primas e os solos dos locais onde os materiais de construção serão utilizados.

No Quadro 3.14 apresentam-se alguns exemplos de materiais para construção que são abrangidos pelo BMD.

O BMD foi elaborado de modo a atingir dois objectivos fundamentais:

- a) Promover o uso, na construção civil, de materiais residuais, nomeadamente materiais secundários, independentemente da sua origem, tendo por base um enquadramento legislativo com forte cariz ambiental;
- b) Proteger os solos, as águas subterrâneas e as águas superficiais de contaminações provenientes desses materiais de construção.

Quadro 3.14 Alguns exemplos de materiais de construção abrangidos pelo BMD (Schreurs, 2003)

Materiais Primários	Materiais Secundários Não Estruturados (Granulares)	Materiais Secundários Estruturados (Monolíticos)
Asfalto	Agregados de asfalto	Asfalto recuperado
Basalto	Escórias das centrais de incineração de RSU	Betão contendo materiais secundários
Betão	Terras resultantes de terraplanagens	Cimento segmentado para asfalto
Telhas	Dragados	
Brita calcária	Betão fragmentado	
Argilas granulares e expandidas	Areias recicladas	
Areias de enchimento	Escórias da indústria da energia	
Rochas vulcânicas	Cinzas da indústria da energia	
Rochas calcárias	Escórias da indústria do aço	
	Terras contaminadas	
	Terras não contaminadas	
	Tijolos fragmentados	
	Areias crivadas	

A aplicação do decreto BMD realiza-se em dois passos principais. O primeiro passo consiste na avaliação do conteúdo dos materiais em compostos orgânicos. No Quadro 3.15 apresentam-se, de forma resumida, os limites máximos admissíveis para os grupos de compostos orgânicos que deverão ser determinados nos materiais para construção.

O segundo passo consiste na avaliação do potencial poluente dos materiais de construção, com base na realização de diferentes ensaios de lixiviação. No Quadro 3.16 são identificados os ensaios de lixiviação a que os diferentes tipos de materiais de construção deverão ser submetidos.

Quadro 3.15 Resumo dos limites máximos admissíveis para grupos de compostos orgânicos que deverão ser determinados nos materiais destinados à construção civil, de acordo com o BMD (Insavalor-Polden *et al.*, 1998; Schreurs, 2003)

Grupo de compostos orgânicos	Valor limite (mg.kg ⁻¹ ms)
Compostos aromáticos (BTEX, Fenóis)	1,25
PAH (10 compostos)	
individualmente	5-50
somatório	75
Compostos orgânicos clorados	
PCB (7 compostos), somatório	0,5
EOCI, somatório	3
Pesticidas	
Clorados, somatório	0,5
Não clorados, somatório	0,5
Óleos minerais	500

No BMD, a protecção dos solos e dos recursos hídricos é conseguida através da definição das cargas poluentes máximas permitidas para os solos ($I_{máx}$), as quais funcionam como valores

limite de protecção daqueles sistemas naturais. Estas cargas máximas permitidas, ou cargas marginais para o solo, são numericamente definidas como o desvio máximo de 1%, relativamente ao valor de referência, para uma camada de solo com 1 metro de profundidade e para um período de 100 anos. O BMD considera que este desvio permite, também, atingir os objectivos de manutenção ou melhoria da qualidade das águas subterrâneas.

Quadro 3.16 Ensaio de lixiviação a que os diferentes tipos de materiais de construção deverão ser submetidos, segundo o BMD (Schreurs, 2003)

Material de Construção	Teste de Lixiviação		
	Em coluna (NEN 7343)	De disponibilidade (NEN 7341)	De difusão (NEN 7345)
Terra não contaminada	não aplicável	não aplicável	não aplicável
Terra	aplicável	aplicável	não aplicável
Material granular	aplicável	aplicável	não aplicável
Material monolítico	não aplicável	aplicável	aplicável

Para o caso da protecção do solo, as cargas poluentes máximas admissíveis foram calculadas a partir da seguinte expressão:

$$I_{m\acute{a}x} = \alpha \cdot d_{solo} \cdot h \cdot S_{solo} \tag{3.1}$$

em que, $I_{m\acute{a}x}$ representa a carga poluente máxima admissível, para um período de 100 anos ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$), α , a carga marginal poluente para o solo (habitualmente igual a 0,01), d_{solo} , a densidade do solo (habitualmente igual a $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), h , a profundidade do solo (habitualmente igual a 1 m), e S_{solo} , os objectivos de qualidade, a longo prazo, dos solos não contaminados, os quais derivam do decreto holandês sobre a protecção dos solos. No Quadro 3.17 são apresentados alguns valores relativos aos objectivos de qualidade dos solos, bem como algumas cargas poluentes máximas admissíveis, para o mesmo compartimento ambiental, emitidas a partir dos materiais de construção, tal como se encontra definido no BMD.

O potencial poluente dos materiais de construção é avaliado através dos resultados obtidos nos ensaios de lixiviação. Para os materiais monolíticos, a emissão potencial de poluentes é determinada através da seguinte equação de fluxo difusional:

$$I_c = E_{64d} \cdot f_{temp} \cdot f_{ext} \cdot \sqrt{f_{bev} \cdot f_{iso}} \tag{3.2}$$

na qual, I_c representa a emissão potencial de poluentes a partir do material ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$), num período de 100 anos, E_{64d} , a emissão acumulada de um dado poluente, determinada através do

ensaio laboratorial de difusão (mg.m^{-2}), f_{temp} , o factor de correcção da diferença de temperaturas entre o ensaio laboratorial e as condições reais de uso (habitualmente igual a 0,7), f_{ext} , o factor de extrapolação da emissão relativa à variável tempo e que resulta da extrapolação dos dados laboratoriais, relativos a um ensaio que tem um tempo máximo de duração de 64 dias, para um cenário de utilização que se prevê que tenha uma duração máxima de 100 anos (habitualmente de 2,4 para os sulfatos, cloretos e brometos, e de 15 para os outros poluentes), f_{bev} , o factor de correcção relativo ao período de humedecimento do material (0,1 para condições de humedecimento limitado e 1 para condições de humedecimento permanente), e f_{iso} , o factor de correcção para uma aplicação com medidas adicionais de isolamento do material (0,1 para condições de isolamento e 1 para condições de ausência de isolamento).

Quadro 3.17 Resumo dos objectivos de qualidade para os solos holandeses e das cargas poluentes máximas admissíveis para o solo, libertadas a partir de materiais destinados à construção, de acordo com o BMD (Insavalor-Polden *et al.*, 1998)

Parâmetro	Objectivo de qualidade para os solos (mg.kg^{-1})	$I_{m\acute{a}x}$ (mg.m^{-2} para 100 anos)
As	29	435
Ba	200	3000
Cd	0,8	12
Co	20	300
Cr total	100	1500
Cu	36	540
Hg	0,3	4,5
Mo	10	150
Ni	35	525
Pb	85	1275
Sb	2,6	39
Se	1	15
Sn	20	300
V	68	1020
Zn	140	2100
Br ⁻	20	300 (água salobras ou marinhas)
Cl ⁻	100 ⁽¹⁾	30000 $\text{mg.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$
CN ⁻ combinados	5	75
CN ⁻ livres	1	15
F ⁻	500	7500
SO ₄ ²⁻	n.d.	45000 $\text{mg.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$

⁽¹⁾ Objectivo definido para as águas subterrâneas (expresso em mg.L^{-1}); n.d.: não definido

Para os materiais granulares, o potencial de emissão de poluentes, I_c , expresso em mg.m^{-2} , para um período de 100 anos, pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$I_c = d_b \cdot h \cdot (E_{10} - E_g) \frac{1 - e^{(-k \cdot LS_{uso})}}{1 - e^{(-k \cdot LS_{exp})}} \quad (3.3)$$

na qual, d_b representa a densidade do material ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), h , a profundidade da construção em condições reais de utilização (m), E_{10} , a emissão acumulada de poluentes determinada através do ensaio de lixiviação em coluna para uma razão L/S de 10 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), E_g , o factor de correcção relativo à extrapolação dos dados laboratoriais para as condições reais de utilização (factor tabelado, em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), k , a constante da velocidade de emissão de um determinado poluente (factor tabelado), LS_{uso} , a razão L/S estimada para as condições reais de utilização ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$) e, LS_{exp} , a razão L/S utilizada nas condições experimentais do ensaio de lixiviação em coluna ($10 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$). A razão L/S, para as condições reais de utilização, pode ser estimada através da seguinte expressão:

$$LS_{uso} = \frac{y \cdot N}{d_b \cdot h} \quad (3.4)$$

na qual, N representa a infiltração efectiva de água ($\text{mm} \cdot \text{ano}^{-1}$) e y , o tempo de exposição do material de construção, durante o qual se observa uma emissão efectiva de um determinado poluente (habitualmente igual a 1 ano para os brometos, cloretos e sulfatos, e igual a 100 anos para as restantes substâncias químicas). Os parâmetros d_b e h têm significados iguais aos indicados anteriormente.

A decisão quanto à adequabilidade de um determinado material para a construção civil baseia-se na comparação do resultado da composição orgânica do material, com os limites máximos admissíveis, bem como do potencial de emissão de poluentes, I_c , com a carga máxima admissível para os solos e para as águas subterrâneas e superficiais. Na Fig. 3.2 esquematizam-se as possíveis situações de resposta resultantes destas comparações, relativamente à classe dos materiais de construção.

Relativamente ao critério de avaliação baseado no conteúdo em substâncias orgânicas, a emissão potencial destes compostos não é considerada como um factor importante para a avaliação da adequabilidade ambiental dos materiais. Este critério baseia-se, exclusivamente, na composição total dos materiais em compostos orgânicos. Quando se aplica este critério, os materiais que apresentem teores em compostos orgânicos superiores aos limites definidos no BMD serão classificados como inadequados para a construção civil, não sendo autorizada a sua utilização para esse fim.

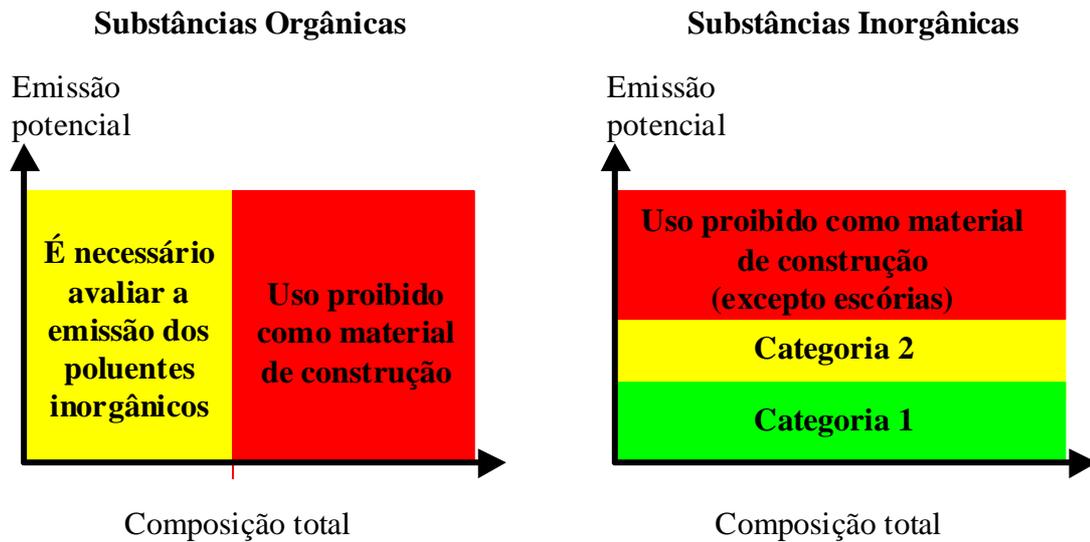


Figura 3.2 Categorias de materiais de construção, de acordo com as caracterizações orgânica e do potencial poluente previstas no BMD (as escórias referidas no segundo diagrama referem-se às resultantes da incineração de RSU)

O BMD prevê, todavia, três exceções a esta regra. Destaca-se a exceção relativa às escórias das centrais de incineração de RSU, em relação às quais se admite que possam ultrapassar os limites máximos, desde que sejam adoptadas medidas adequadas de redução da emissão dos compostos orgânicos.

Os materiais que apresentem concentrações dos compostos orgânicos inferiores aos limites máximos, definidos no BMD, deverão ser avaliados quanto aos resultados obtidos na avaliação do potencial de emissão de poluentes inorgânicos.

Recorrendo-se a este critério, todos os materiais que, cumprindo o critério anterior, apresentem cargas de emissão de poluentes, I_c , inferiores às cargas máximas admissíveis, $I_{máx}$, poderão ser utilizados como materiais de construção, sem nenhuma restrição particular (materiais da categoria 1).

Os materiais que, cumprindo o critério anterior, apresentem cargas de emissão de poluentes superiores às cargas máximas admissíveis para a categoria 1, mas que, sob medidas específicas de protecção, consigam cumprir estas cargas máximas, poderão ser utilizados na construção, desde que essas medidas sejam implementadas no local de utilização (materiais da categoria 2).

Os materiais que, sendo submetidos a medidas específicas de protecção, não cumpram as cargas máximas de emissão da categoria 1, não poderão ser utilizados na construção.

Também em relação a este critério se aplicam as mesmas excepções referidas anteriormente. Para o caso das escórias das centrais de incineração de RSU, deverão ser tomadas medidas excepcionais de protecção ambiental, por forma a que a sua utilização possa ser aceite pelas autoridades competentes.

A comparação dos regulamentos legislativos, anteriormente citados, demonstra, claramente, a maior evolução do regulamento holandês, face aos regulamentos francês e germânico. De facto, o BMD apresenta um enquadramento técnico bem desenvolvido, que se baseia em quatro linhas principais:

- a) São tomados em conta, para avaliação, uma gama muito alargada de resíduos;
- b) São abordados cenários de utilização muito abrangentes, face às inúmeras possibilidades de uso na construção civil;
- c) É avaliado o comportamento químico dos materiais a longo prazo;
- d) São estabelecidos critérios de classificação dos materiais, baseados em fundamentos científicos e legislativos de protecção da qualidade dos solos e dos recursos hídricos subterrâneos e superficiais.

Ao nível da UE, não existem directivas ou decisões que harmonizem as acções de valorização de materiais residuais na construção civil. É importante referir, contudo, que, no decurso do projecto VALOMAT e do presente trabalho, a Comissão Europeia iniciou a alteração, de um modo sensível, da classificação das escórias das centrais de incineração de RSU.

De acordo com a Decisão da Comissão nº 94/3/CE, de 20 de Dezembro de 1993, na qual a CE estabeleceu a primeira versão do Catálogo Europeu de Resíduos, estas escórias encontravam-se registadas como resíduos minerais, resultantes do tratamento térmico de resíduos municipais. O texto da Directiva do Conselho nº 94/904/CE, aprovada em 22 de Dezembro de 1994, onde se apresentou a primeira versão do Catálogo Europeu de Resíduos Perigosos, não incluía estas escórias como fazendo parte deste grupo de resíduos. Aquando do início dos trabalhos laboratoriais do projecto VALOMAT, a situação legislativa europeia, em matéria de classificação das escórias das centrais de incineração de RSU, correspondia à aprovada nesta

Directiva do Conselho, ou seja, estas escórias eram classificadas como resíduos minerais não perigosos.

Após ter decorrido um período de quase seis anos sobre a aprovação da Directiva do Conselho nº 94/904/CE, a Comissão aprovou a Decisão nº 2000/532/CE, de 3 de Maio de 2000, na qual substituiu os textos legislativos daquela Directiva do Conselho e da Decisão da Comissão nº 94/3/CE. Relativamente às escórias resultantes da incineração de RSU, esta Decisão manteve, no essencial, a posição anterior, segundo a qual estes resíduos apresentam, de uma forma geral, características minerais não perigosas. Todavia, esta Decisão considera, simultaneamente, que alguns destes materiais residuais podem conter substâncias perigosas. Nesta situação, deverão ser os Estados-Membros a decidir sobre a classificação a atribuir a estes resíduos e, no caso de se considerar como válida a presença de substâncias perigosas, aqueles deverão ser classificados com o código 19-01-11, da lista de resíduos perigosos.

Ao atribuir a cada Estado-Membro, através desta posição, a decisão sobre a classificação deste tipo de materiais residuais, a Comissão Europeia atribuiu-lhes também, por implicação, a responsabilidade de decidirem sobre o nível de valorização destes resíduos, bem como sobre a definição dos critérios para a sua valorização. Torna-se, assim, possível a existência de critérios diversificados, como os que foram abordados anteriormente, ou, até mesmo, de situações em que o enquadramento legislativo sobre a valorização de resíduos, em materiais de construção civil, é totalmente inexistente, como é o caso, por exemplo, de Portugal.

É ainda de salientar que, ao nível da UE, a Directiva do Conselho nº 1999/31/CE, de 26 de Abril de 1999, relativa à deposição de resíduos em aterros, nomeadamente o seu artigo 16º e o anexo II, conduziu à publicação da Decisão do Conselho nº 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002, que estabelece os critérios técnicos e os processos de admissão de diferentes tipos de resíduos em aterros. Esta Decisão do Conselho tem alguma importância relativa para os objectivos do presente trabalho, uma vez que especifica os valores limite para a admissão de resíduos em aterros destinados a resíduos inertes ou quimicamente estáveis.

Como se referirá mais adiante, um dos objectivos do projecto VALOMAT consistia em desenvolver materiais para o enchimento de antigas minas ou pedreiras, com base na valorização de escórias de centrais de incineração de RSU. Assumindo que este processo industrial se poderá classificar como um processo de deposição de um material residual, quimicamente estabilizado, em antigas pedreiras convertidas em aterros, será importante

determinar se os materiais desenvolvidos cumprem os valores limite de lixiviação definidos na Decisão do Conselho nº 2003/33/CE (Quadro 3.18).

Quadro 3.18 Valores limite de lixiviação para resíduos destinados à deposição em aterros para resíduos inertes (Decisão do Conselho nº 2003/33/CE)

Parâmetro	Valores limite		
	L/S=2 (mg.kg ⁻¹ ms)	L/S=10 (mg.kg ⁻¹ ms)	Ensaio de percolação, C ₀ ⁽¹⁾ (mg.L ⁻¹)
As	0,1	0,5	0,06
Ba	7	20	4
Cd	0,03	0,04	0,02
Cr total	0,2	0,5	0,1
Cu	0,9	2	0,6
Hg	0,003	0,01	0,002
Mo	0,3	0,5	0,2
Ni	0,2	0,4	0,12
Pb	0,2	0,5	0,15
Sb	0,02	0,06	0,1
Se	0,06	0,1	0,04
Zn	2	4	1,2
Cl ⁻	550	800	460
F ⁻	4	10	2,5
SO ₄ ²⁻	560 ⁽⁴⁾	1000 ⁽⁴⁾	1500
Fenóis	0,5	1	0,3
COD ⁽²⁾	240	500	160
SDT ⁽³⁾	2500	4000	n.d. ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ O parâmetro C₀ refere-se às concentrações determinadas no primeiro lixiviado de um ensaio de percolação, obtido com uma razão L/S de 0,1; ⁽²⁾ Se os resíduos não satisfizerem estes valores limite relativamente ao COD, ao valor de pH originado pela amostra, estes poderão ser alternativamente verificados com L/S=10 e a um pH entre 7,5 e 8,0. Os resíduos podem ser considerados em conformidade com o critério de admissão para o COD, se o resultado desta determinação não exceder o valor de 500 mg.kg⁻¹ ms; ⁽³⁾ Os valores limite para os SDT podem ser utilizados em alternativa aos valores para os sulfatos e os cloretos; ⁽⁴⁾ Se os resíduos não satisfizerem os valores limite definidos para os sulfatos, poderão ser considerados em conformidade com o critério de admissão para este parâmetro, desde que a concentração não exceda os seguintes valores: 1500 mg.L⁻¹ para C₀, a L/S=0,1, e 6000 mg.kg⁻¹ ms, a L/S=10; ⁽⁵⁾ n.d.: não definido

Os valores limite, definidos para as razões L/S de 2 e 10, devem ser verificados em lixiviados dos materiais residuais, obtidos pela norma europeia 12457 (EN 12457, 2002), partes 1 e 2, respectivamente. Estes ensaios de lixiviação são realizados num único ciclo de extracção, em fluxo descontínuo, com uma duração máxima de 24 horas e com agitação constante da mistura líquido/sólido. Os materiais residuais deverão ser previamente submetidos a um processo de fragmentação, de modo a obter-se uma redução da dimensão das partículas para um valor inferior a 4 mm. A separação entre as fases sólida e líquida deverá ser realizada por filtração em membranas filtrantes, com uma porosidade de 0,45 µm.

Os valores limite definidos para C_0 deverão ser observados nos lixiviados dos materiais residuais, obtidos a partir da proposta de norma europeia prEN 14405. Esta proposta de norma define um ensaio de percolação, em fluxo ascendente, no qual se procura avaliar o comportamento químico de materiais granulares, em particular no que aos seus constituintes inorgânicos diz respeito. Sob o ponto de vista técnico, será mais adequado designar este ensaio de lixiviação por ensaio em coluna, em vez de ensaio de percolação, uma vez que a percolação admite um movimento vertical descendente da fase líquida, por acção da gravidade, e nunca um movimento vertical ascendente como deverá ocorrer no decurso deste ensaio de lixiviação.

3.3.5 A noção da ecocompatibilidade

A ecocompatibilidade é uma noção relativamente recente, que tem sido desenvolvida em França, desde meados da década de 1990, no seguimento de um programa de investigação lançado pela ADEME, em colaboração com diversos organismos de investigação franceses. Este programa de investigação tinha como objectivo principal o estudo do impacte ambiental das tecnologias de armazenamento e deposição de resíduos, bem como das tecnologias de valorização de materiais residuais.

Para o caso do armazenamento e da valorização de resíduos, a noção de impacte ambiental foi considerada como sendo demasiado difusa, não permitindo uma avaliação correcta do efeito que uma determinada tecnologia de armazenamento ou de valorização de resíduos apresentaria sobre o ambiente envolvente (Gobbey e Perrodin, 1999). Esta inadequabilidade seria devida à dinâmica química que os binómios “resíduos/meio envolvente” ou “materiais contendo resíduos/meio envolvente” apresentam e que a noção de impacte ambiental dificilmente comporta.

Frequentemente, o impacte ambiental é avaliado com base em princípios químicos e biológicos simples que, no caso da deposição de resíduos ou da sua valorização, não são aplicáveis, uma vez que a dinâmica destes materiais com o meio envolvente é muito complexa e variável. Com efeito, esta dinâmica depende não apenas das características químicas e biológicas do meio em que os resíduos ou os materiais contendo resíduos são colocados, mas também das características químicas e mineralógicas dos próprios materiais.

Para além disso, os volumes de materiais envolvidos, nestas tecnologias, são de tal modo elevados que a possibilidade de serem gerados impactes negativos, a longo termo e a distâncias consideravelmente longínquas da fonte, pode apresentar uma forte probabilidade de

ocorrência. Contudo, o transporte dos poluentes nos solos, nos sistemas hídricos subterrâneos e nos sistemas hídricos superficiais, pode condicionar alterações químico-biológicas significativas nesses poluentes, pelo que o impacte ambiental observado num ecossistema alvo poderá não ser idêntico ao observado nesse mesmo ecossistema, caso este se localizasse junto à fonte poluente.

A partir do reconhecimento da limitação da noção de impacte ambiental e da complexidade da dinâmica químico-biológica que os resíduos, ou os materiais contendo resíduos, podem apresentar com o meio envolvente, foi desenvolvida a noção de ecocompatibilidade.

Embora o objectivo final desta noção seja o de determinar o impacte ambiental de uma tecnologia de deposição ou de valorização de resíduos, a sua aplicação baseia-se em objectivos específicos que se relacionam com a avaliação do comportamento do resíduo ou do material contendo resíduos, em função de cenários específicos de deposição ou de utilização. Assim, a ecocompatibilidade de um resíduo, ou de materiais constituídos por resíduos, pode ser definida como uma situação específica de deposição ou de valorização, na qual o fluxo de poluentes, emitidos pelo material em estudo, é compatível com os fluxos de poluentes aceitáveis para os meios receptores, relativamente a um contexto físico, hidrogeológico, químico e biológico específico (Mayeux, V. e Perrodin, 1996; Barna, R. e Moszkowicz, P., 1998; Gobbey e Perrodin, 1999).

Esta noção pareça ser idêntica ao princípio utilizado no BMD, relativamente à relação entre as cargas poluentes emitidas pelos materiais residuais e as cargas máximas admissíveis para o solo e para os sistemas hídricos. Na realidade, ela é mais abrangente do que aquele princípio do BMD. Enquanto que o princípio utilizado no BMD se baseia, fundamentalmente, na caracterização dos resíduos ou dos materiais de construção contendo resíduos, a noção de ecocompatibilidade envolve, para além disso, o estudo do transporte dos poluentes através do solo e de sistemas hídricos, bem como a avaliação concreta do efeito que os poluentes emitidos apresentam sobre ecossistemas alvo.

Esta maior complexidade da noção de ecocompatibilidade, face ao princípio básico do BMD, é devida ao facto daquela noção ter sido desenvolvida com base no princípio de que os fluxos de poluentes, que atingem um determinado ecossistema alvo, dependerem dos seguintes factores (ADEME, 2002):

- a) **Potencial poluente intrínseco dos resíduos, ou do material contendo resíduos, designado por fonte, ou termo A** – Teoricamente, o impacte do material no ambiente será tanto maior, quanto maior for o potencial poluente intrínseco desse material;
- b) **Modo de colocação/deposição dos resíduos, ou do material contendo resíduos, no ambiente, designado por envelope, ou termo B** – Este termo inclui a descrição do cenário de utilização do material em condições reais de uso. Deverá, assim, incluir a descrição do modo como o material estará em contacto com os compartimentos ambientais, bem como da eventual existência de barreiras físicas que impeçam o contacto directo do material com o meio envolvente.

O modo de contacto com o solo, com as águas de percolação, com as águas subterrâneas ou superficiais deverá ser pormenorizadamente descrito.

A emissão de poluentes, a partir do termo B, será tanto menor, quanto mais eficazes forem as medidas de implementação de barreiras físicas, que limitem o contacto dos resíduos com o ambiente envolvente. Pelo contrário, a emissão de poluentes será tanto maior, quanto mais efectivo for o contacto do material com a água presente nos compartimentos ambientais envolventes, desde que aqueles se encontrem quimicamente disponíveis na matriz sólida do material;

- c) **Transporte do fluxo de poluentes desde o termo B até ao ecossistema alvo, o qual é designado por transporte, ou termo T** – Os processos físicos de diluição e dispersão, os processos de retenção química no solo e os processos de degradação biológica poderão ter um efeito directo no fluxo de poluentes, em particular, na massa total de poluentes que atingirá o ecossistema alvo;
- d) **Sensibilidade do ecossistema alvo, relativamente ao fluxo de poluentes que o atinge, o qual é designado por alvo, ou termo C** – A sensibilidade do ecossistema alvo é função do tipo de organismos considerados como representativos da situação ambiental do ecossistema, do fluxo de poluentes que o atinge e da situação de tensão ambiental em que o ecossistema se encontra, previamente ao afluxo adicional dos poluentes originados no termo A.

O enquadramento global da noção de ecocompatibilidade e a inter-relação dos diferentes termos, nela considerados, são apresentados na Fig. 3.3. No modelo apresentado, como, aliás, no próprio modelo conceptual desenvolvido em França, a água é considerada como o

principal agente de lixiviação dos poluentes a partir dos resíduos, ou dos materiais contendo resíduos, e, simultaneamente, como o principal vector de transporte dos poluentes, através dos compartimentos ambientais, até ao ecossistema alvo. Sob condições reais de deposição ou de utilização dos materiais valorizados, a água funciona, efectivamente, como o solvente universal dos poluentes quimicamente disponíveis nas matrizes dos materiais.

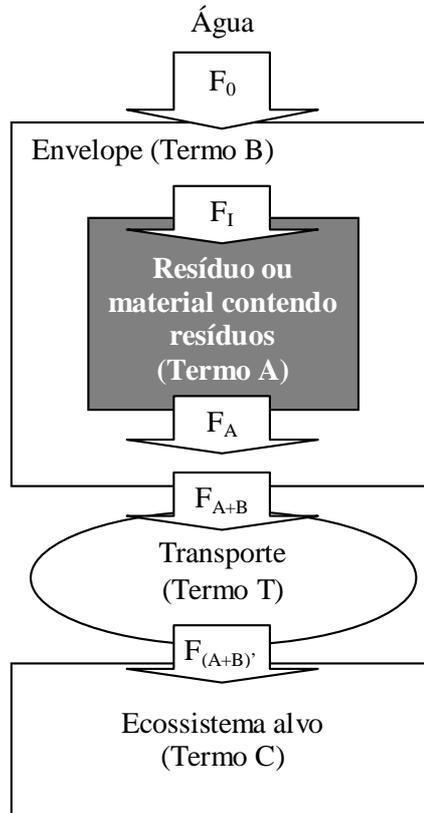


Figura 3.3 Esquema global da inter-relação dos diferentes termos considerados na avaliação da ecocompatibilidade de resíduos ou de materiais contendo resíduos (adaptado de Goobey e Perrodin, 1999)

Na Fig. 3.3, os fluxos dos poluentes são representados pela letra F . O fluxo F_0 representa o fluxo de poluentes presente na água subterrânea, superficial ou de percolação, que entra em contacto com o termo B (envelope). Admite-se que entre ambos possam ocorrer processos de transferência de algumas substâncias químicas, pelo que o fluxo de água que entrará em contacto com o resíduo, ou com o material valorizado, poderá apresentar uma composição química diferente do fluxo F_0 . Deste modo, o fluxo de poluentes que entrará efectivamente em contacto com o termo A (resíduo ou material contendo resíduos valorizados) designa-se por F_I .

O contacto do fluxo de água com o resíduo, ou com o material contendo resíduos, irá promover a ocorrência de trocas de poluentes entre a massa de água e a massa do material. Em termos gerais, é possível afirmar que a água irá receber substâncias químicas, orgânicas e minerais, a partir do material, funcionando esta como o solvente. Contudo, a transferência de massas depende de inúmeros factores, tais como:

- a) Espécies químicas presentes no material;
- b) Fracção de substâncias quimicamente disponível;
- c) Termodinâmica química dessas substâncias;
- d) pH do agente lixiviante e do material;
- e) Temperatura do meio;
- f) Potencial redox do meio envolvente e do próprio solvente;
- g) Processos de adsorção/desadsorção na matriz sólida do material;
- h) Razão L/S;
- i) Tempo de exposição ao solvente;
- j) Morfologia do material (granular ou monolítico) e sua porosidade;
- k) Actividade biológica no meio envolvente.

O fluxo de poluentes será, por isso, designado por F_A .

Ao atravessar o material envolvente (envelope), o fluxo de poluentes poderá sofrer alteração, relativamente à massa de substâncias químicas transportadas. Nesse caso, o fluxo poderá sofrer uma alteração de F_A a F_{A+B} .

O transporte dos poluentes, através dos compartimentos ambientais, como, por exemplo, o solo ou sistemas hídricos, poderá promover a alteração da massa de poluentes presentes na água de transporte. Os processos de adsorção/desadsorção, na matriz do solo, a actividade biológica no solo e nos sistemas hídricos, o pH, o potencial redox, entre outros, são alguns dos factores determinantes que poderão contribuir para a alteração do fluxo de poluentes. Assim, o fluxo que efectivamente atingirá o ecossistema alvo considerado será igual a $F_{(A+B)}$.

Admitindo que é possível definir os fluxos máximos admissíveis para um sistema aquático (F_{C1}) e para o sistema solo (F_{C2}), a ecocompatibilidade do resíduo, ou do material contendo resíduos (termo A), será determinada pela comparação do fluxo $F_{(A+B)'$ com os fluxos F_{C1} e F_{C2} . O depósito de resíduos, ou o material contendo resíduos valorizados, será considerado como ecocompatível se $F_{(A+B)'} < F_{C1}$ e $F_{(A+B)'} < F_{C2}$.

Apesar da noção de ecocompatibilidade ser, provavelmente, um dos conceitos actuais mais avançados de avaliação do comportamento de resíduos e materiais contendo resíduos valorizados, a longo termo, ela não se encontra ainda regulamentada, ao nível legislativo. Trata-se, portanto, de um conceito científico sem utilização legislativa. Contudo, como se referiu anteriormente, as equipas de investigação francesas, que participaram no desenvolvimento deste conceito, continuam a realizar um trabalho conjunto com a ADEME e com o Ministério Francês do Ordenamento do Território e do Ambiente, com o objectivo de poderem incluir esta noção no enquadramento legislativo francês, em matéria de deposição e valorização de resíduos (Insavalor-Polden Division, 2003; Domas *et al.*, 2003).

3.4 O Projecto Europeu VALOMAT e a Noção de Ecocompatibilidade

Em 1998, a CE aprovou a proposta do projecto Europeu designado por VALOMAT (“New civil engineering materials based on bottom ash valorisation”), no âmbito do programa Brite-Euram III. Este projecto teve a duração de três anos e envolveu a participação de sete equipas de diferentes países da UE: as empresas Soletanche-Bachy (França), Inertec (França), Solvay (Bélgica) e Sobry-Shanks (Bélgica), o instituto de investigação Insavalor-Polden Division (França) e as Universidades de Aachen-RWTH (Alemanha) e Nova de Lisboa, esta última através da Unidade de Biotecnologia Ambiental (UBiA), da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) (Portugal).

Os objectivos principais deste projecto eram os seguintes:

- a) Desenvolver novas possibilidades de valorização das escórias das centrais de incineração de RSU para o sector da construção civil, de modo a contribuir-se para a redução das taxas anuais de extracção do volume de agregados naturais e da deposição das escórias em aterros. O objectivo quantitativo centrava-se no incremento da valorização das escórias, produzidas na Europa, numa taxa de 20%;

- b) Desenvolver formulações adequadas a aplicações específicas, baseadas na utilização de ligantes hidráulicos para a estabilização de uma gama alargada de escórias. O objectivo quantitativo centrava-se na produção de novos materiais, a um custo 20% inferior ao dos materiais clássicos utilizados nas mesmas aplicações. A qualidade dos novos materiais deveria ser idêntica à dos materiais clássicos, permitindo atingir os mesmos níveis de funcionalidade;
- c) Avaliar o comportamento mecânico e químico, a longo termo, dos novos materiais e garantir a sua ecocompatibilidade. Os novos materiais deveriam apresentar estabilidades mecânica e química idênticas ou superiores às dos materiais clássicos. Deveriam respeitar os limites de protecção dos solos e dos sistemas hídricos subterrâneos e superficiais vigentes na UE. Dado o reduzido conjunto de dados disponíveis, a nível europeu e mundial, sobre a avaliação do comportamento, a longo termo, dos materiais para construção civil contendo resíduos, foi ainda definido que os resultados obtidos nesta avaliação deveriam ser disponibilizados como contributo para a evolução dos regulamentos europeus nesta matéria.

A componente inovadora deste projecto compreendia dois factores principais. Por um lado, pretendia-se desenvolver novos materiais que pudessem ser utilizados em dois tipos de aplicações pouco estudadas: enchimento de antigas pedreiras ou minas, bem como a produção de betão, de média qualidade, que pudesse ser utilizado em trabalhos, no sub-solo (resistências mecânicas caracterizadas por tensões de rotura entre 20 e 25 MPa).

Por outro lado, o projecto VALOMAT constituiu o primeiro projecto europeu de desenvolvimento de materiais, no qual se utilizou uma metodologia de avaliação dos seus comportamentos, a longo termo, baseada no conceito global da ecocompatibilidade. Deste modo, a inclusão de uma forte componente de avaliação ecotoxicológica dos novos materiais constituiu, seguramente, o passo inovador mais significativo deste projecto, não apenas ao nível europeu, mas também ao nível mundial. Com efeito, são muito escassos os trabalhos de investigação similares que têm englobado parâmetros ecotoxicológicos, para além dos clássicos parâmetros químicos e mecânicos.

A evolução do trabalho, no projecto, teve por base o seguinte plano global de acções (Lapa *et al.*, 1999, 2001b):

- a) Colheita de amostras de escórias de centrais de incineração de RSU, em quatro países europeus;

- b) Caracterização física, química, mineralógica e ecotoxicológica das amostras de escórias brutas;
- c) Desenvolvimento das formulações dos novos materiais;
- d) Caracterização física, mineralógica, reológica, química e ecotoxicológica dos novos materiais;
- e) Selecção dos materiais mais adequados às duas utilizações seleccionadas (enchimento de minas ou pedreiras e trabalhos no sub-solo, nomeadamente, construção de paredes diafragma para isolamento de zonas contaminadas);
- f) Avaliação, a longo prazo, do comportamento físico, químico, mecânico e ecotoxicológico dos materiais seleccionados;
- g) Desenvolvimento de um programa de produção industrial dos novos materiais.

A equipa da UBiA foi integrada no grupo técnico responsável pela avaliação da ecocompatibilidade dos novos materiais desenvolvidos, o qual era liderado pela equipa do Insavalor-Polden Division, do INSA de Lyon.

Dada a experiência de trabalho, da equipa da UBiA, na avaliação de impactes, baseada em critérios químicos e ecotoxicológicos, foi atribuída a esta equipa a responsabilidade de desenvolver e executar uma metodologia que permitisse avaliar o risco químico e ecotoxicológico dos novos materiais, tendo como ponto de partida um critério francês de avaliação, que se encontrava numa fase inicial do seu desenvolvimento. Este critério, designado por Metodologia para a Avaliação da Ecotoxicidade de Resíduos (CEMWE) (French Ministry of Environment, 1998), será apresentado no próximo capítulo deste trabalho. A versão modificada pela equipa da UBiA, que foi utilizada na avaliação do risco químico e ecotoxicológico das escórias brutas e dos novos materiais, será também apresentada no próximo capítulo.

3.5 Objectivos do Presente Trabalho e a Noção de Ecocompatibilidade

Os objectivos definidos para o presente trabalho, o qual foi desenvolvido no âmbito do projecto VALOMAT, foram os seguintes:

- a) **Avaliação das características químicas e ecotoxicológicas intrínsecas das escórias brutas** – Esta avaliação constituiu, em conjunto com o segundo objectivo deste trabalho, uma parte importante do estudo do termo A (Fig. 3.3). Embora não corresponda à avaliação exacta do termo fonte, ou seja, dos materiais que serão efectivamente utilizados em condições reais, ela permitiu ordenar as escórias estudadas, em função do nível tóxico e ecotóxico que apresentaram. Esta ordenação, em conjugação com as ordenações resultantes das caracterizações física, química e mineralógica, realizadas pelas restantes equipas envolvidas no projecto, permitiu seleccionar as escórias que apresentaram as propriedades mais adequadas para o desenvolvimento dos novos materiais;
- b) **Avaliação das características químicas e ecotoxicológicas intrínsecas dos novos materiais desenvolvidos** – Esta avaliação permitiu caracterizar o potencial tóxico e ecotóxico intrínseco dos novos materiais, constituindo uma parte importante da caracterização do termo A, ou termo fonte (Fig. 3.3). Esta caracterização permitiu ordenar as novas formulações, em função do nível tóxico e ecotóxico que apresentaram. Conjugando esta ordenação com as obtidas nas caracterizações física, mineralógica, reológica e química, realizadas pelas restantes equipas do projecto, foi possível determinar quais as formulações mais adequadas para cada uma das aplicações seleccionadas;
- c) **Avaliação das características químicas e ecotoxicológicas dos novos materiais, na forma monolítica, num ensaio de curto prazo** – Esta avaliação correspondeu ao primeiro passo do estudo do nível tóxico e ecotóxico dos materiais, na sua forma monolítica original. Relativamente à noção de ecocompatibilidade, esta avaliação teve como objectivo principal o estudo da adequabilidade do processo de estabilização das escórias, integrando-se também no nível de caracterização do termo A (fonte) (Fig. 3.3);
- d) **Avaliação do efeito da actividade biológica nas características químicas dos novos materiais, na forma monolítica, num ensaio de médio prazo** – Um dos aspectos importantes, na caracterização do termo A (fonte) (Fig. 3.3), relaciona-se com o efeito que determinados parâmetros ambientais podem apresentar no comportamento da emissão de poluentes, a partir da matriz sólida dos novos materiais. Alguns desses parâmetros são o pH, o potencial redox, a razão L/S, a temperatura e a actividade biológica. No projecto VALOMAT, a equipa da UBiA foi responsável pelo desenvolvimento e implementação de uma metodologia que permitiu avaliar o efeito da actividade biológica no comportamento químico dos novos materiais à lixiviação. Esta metodologia foi genericamente designada como ensaio de biolixiviação;

- e) **Avaliação do comportamento químico e ecotoxicológico dos novos materiais em ensaios de longo prazo, à escala piloto, na forma monolítica**– Estes ensaios tiveram por objectivo simular o comportamento químico e ecotoxicológico que poderá ser observado em condições semelhantes às de utilização dos novos materiais.

Os ensaios de lixiviação foram realizados com amostras de dimensão superior às utilizadas nos ensaios de bancada. Os pilotos (lisímetros) foram operados em condições idênticas às que previsivelmente serão observadas em situações reais de utilização, pelo menos no que respeita aos parâmetros de funcionamento considerados mais importantes para o processo de lixiviação química.

Relativamente ao conceito de ecocompatibilidade, este último objectivo deveria teoricamente enquadrar-se nas fase de estudo da emissão dos fluxos F_{A+B} e $F_{(A+B)}$. Contudo, no caso do projecto VALOMAT, duas simplificações foram introduzidas, relativamente ao esquema da Fig. 3.3.

A primeira simplificação diz respeito ao facto dos cenários de utilização, definidos para os novos materiais, não incluírem qualquer tipo de material que fosse representativo do termo B (envelope), uma vez que se prevê que aqueles serão colocados em contacto directo com os compartimentos ambientais (ar, água e solo). Assim, assumiu-se que o fluxo, que é submetido a transporte, corresponde ao que é emitido pela matriz sólida dos novos materiais.

A segunda simplificação relaciona-se com o facto dos ensaios piloto e dos ensaios industriais não terem incluído o estudo do transporte dos poluentes através do solo ou de sistemas hídricos. Assumiu-se, deste modo, uma atitude mais conservadora do que a que é proposta pela noção original da ecocompatibilidade, tendo-se considerado que o fluxo de poluentes, que poderá ser emitido pelos novos materiais, será idêntico ao que atinge os ecossistemas alvo. Esta posição é idêntica à que o decreto holandês, sobre materiais para construção (BMD), também assume.

A noção de ecocompatibilidade, utilizada neste trabalho e também no projecto VALOMAT, poderá ser globalmente representada pela Fig. 3.4.

As metodologias utilizadas para se atingirem os objectivos enunciados anteriormente, bem como os resultados obtidos, são apresentados ao longo dos próximos capítulos do presente trabalho.

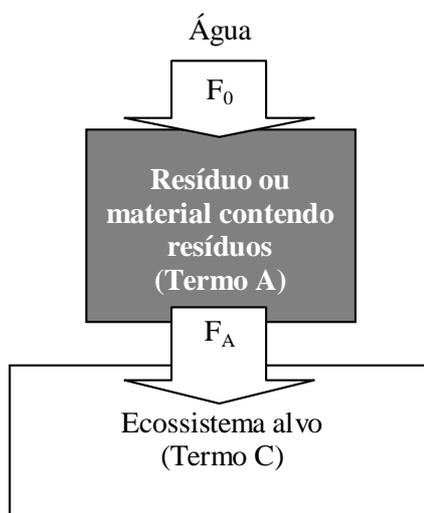


Figura 3.4 Esquema conservador do princípio da ecocompatibilidade, utilizado no presente trabalho e no projecto VALOMAT

O objectivo último deste trabalho foi o de permitir assegurar a adequabilidade de alguns dos novos materiais produzidos, relativamente à necessidade de protecção dos solos e dos recursos hídricos, tendo por base a avaliação dos níveis tóxico e ecotóxico dos lixiviados produzidos por esses materiais.

Capítulo 4

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL TÓXICO E ECOTÓXICO INTRÍNSECO DAS ESCÓRIAS BRUTAS

4.1 Resumo

No presente capítulo, apresenta-se o modelo conceptual utilizado na avaliação do potencial tóxico e ecotóxico intrínseco de seis escórias de centrais de incineração de RSU. Enunciam-se os critérios utilizados na selecção das centrais de incineração, localizadas na Europa, nas quais se procedeu à colheita das amostras das respectivas escórias. Apresentam-se as principais características das centrais de incineração seleccionadas e descreve-se a metodologia de colheita, transporte e preservação das amostras. São apresentadas, em seguida, as metodologias analíticas utilizadas no pré-tratamento, na caracterização elementar e no ensaio de lixiviação dessas escórias, bem como na caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados.

Os resultados obtidos permitiram concluir que todas as amostras das escórias analisadas apresentavam características tóxicas ou ecotóxicas, embora tivessem sido registados diferentes níveis de toxicidade e ecotoxicidade, para cada uma das amostras analisadas. Esta diversidade nas características tóxicas e ecotóxicas conduziu à necessidade de aplicação de um índice químico, desenvolvido pela equipa da UBiA/FCT/UNL, e de um índice ecotoxicológico, desenvolvido pelo Professor Persoone, aos resultados das caracterizações química e ecotoxicológica dos lixiviados. A aplicação destes índices teve como objectivo principal a ordenação das escórias analisadas, em função dos níveis crescentes de toxicidade e de ecotoxicidade.

Os resultados obtidos na avaliação do potencial tóxico e ecotóxico das escórias foram integrados num sistema multiparamétrico de decisão, o qual permitiu seleccionar cinco escórias para, a partir delas, se proceder ao desenvolvimento das formulações dos novos materiais.

4.2 Metodologia de Avaliação do Potencial Tóxico e Ecotóxico Intrínseco

4.2.1 Objectivo

A avaliação do potencial intrínseco das escórias brutas constitui um passo importante na caracterização do “termo fonte”, no âmbito do conceito da ecocompatibilidade. Deverá, todavia, referir-se que, de acordo com as possibilidades de valorização seleccionadas no projecto VALOMAT, as escórias brutas nunca constituirão verdadeiramente o “termo fonte”, tal como é definido naquele conceito. As modalidades de valorização seleccionadas implicam, necessariamente, a estabilização química das escórias brutas, através de um pré-tratamento que melhore as suas propriedades físicas, mecânicas e químicas. Os materiais resultantes deste pré-tratamento serão posteriormente incorporados em matrizes de cimento.

Segundo o conceito de ecocompatibilidade, serão os materiais finais, obtidos a partir destes processos de estabilização física e química, que constituirão, na realidade, “o termo fonte”, uma vez que serão estes que entrarão em contacto com os diversos compartimentos ambientais do meio em que serão utilizados.

Contudo, a caracterização das escórias brutas, sob o ponto de vista do seu potencial tóxico e ecotóxico intrínseco, permite efectuar uma ordenação das escórias, em função das características químicas e ecotoxicológicas que os seus lixiviados apresentam. Esta ordenação, por si só, permite efectuar uma selecção das escórias que apresentam um potencial tóxico e ecotóxico mais reduzido, sendo assim possível seleccionar os materiais residuais que conduzirão a um menor impacte ambiental.

Uma vez que as características tóxicas e ecotóxicas das escórias não constituem a única variável determinante para o desenvolvimento dos novos materiais, a ordenação das escórias, em função do seu potencial tóxico e ecotóxico, poderá ser cruzada com outros critérios de qualidade, nomeadamente critérios mineralógicos, mecânicos e químicos. Poderão, assim, ser seleccionados os materiais residuais que apresentam as melhores propriedades para o desenvolvimento dos novos materiais.

4.2.2 Modelo conceptual

A caracterização do potencial tóxico e ecotóxico intrínseco das escórias teve por base a “Metodologia para a Avaliação da Ecotoxicidade de Resíduos” (CEMWE) (French Ministry of Environment, 1998). Esta metodologia foi desenvolvida em França, a partir de 1998, pela ADEME, em colaboração com diversas equipas de investigação ligadas à valorização de resíduos e ao desenvolvimento da noção da ecocompatibilidade.

A metodologia indicada na proposta CEMWE foi desenvolvida com o objectivo de regulamentar, sob o ponto de vista técnico, a Directiva do Conselho nº 91/689/CEE, nomeadamente no que se refere à classificação dos resíduos abrangidos pelo código H14 (resíduos com características ecotóxicas). Ela enquadra um conjunto de critérios físico-químicos e ecotoxicológicos que procuram definir as características ecotóxicas de um determinado material residual. Segundo a metodologia apresentada nesta proposta de regulamento, as características ecotóxicas de um material residual deverão ser avaliadas através da determinação das suas propriedades químicas e ecotoxicológicas. Estas propriedades devem ser avaliadas quer nos materiais brutos, quer nos seus lixiviados, obtidos pela norma europeia EN 12457 (EN 12457, 2002).

Uma vez que a eventual libertação de poluentes e a contaminação potencial dos diferentes compartimentos ambientais se efectivam pela solubilização dessas substâncias na água, que se encontra na envolvente dos materiais residuais, esta metodologia atribui uma maior importância ao estudo dos lixiviados do que à caracterização directa dos materiais (caracterização elementar). Para além disso, uma fracção significativa das substâncias poluentes, que constituem as matrizes sólidas dos materiais residuais, não se encontra quimicamente disponível para ser removida dessa matriz, em condições normais de deposição ou de valorização. Assim, apesar dessa fracção ser contabilizada aquando da caracterização elementar desses materiais, ela não integra efectivamente a fracção que contribuirá para o risco potencial de contaminação ambiental associado a esses materiais.

Este mesmo princípio foi, por isso, utilizado na avaliação do potencial tóxico e ecotóxico intrínseco das escórias e dos novos materiais estudados nesta dissertação. Contudo, para que a sua veracidade deste princípio fosse confirmada, relativamente aos materiais residuais utilizados, as escórias foram submetidas a uma caracterização elementar, para além da caracterização dos seus lixiviados.

Na proposta técnica CEMWE, a caracterização química é considerada como um critério de classificação positivo, isto é, basta que se verifique a presença de, pelo menos, um poluente numa concentração superior ao respectivo limite máximo fixado na proposta, para que o material seja classificado como “ecotóxico”. Neste caso, a caracterização ecotoxicológica não é realizada e o processo de caracterização do material residual fica concluído. Se a caracterização química for inconclusiva, isto é, se todos os parâmetros químicos apresentarem, nos lixiviados, concentrações inferiores aos limites máximos fixados, a avaliação do carácter ecotóxico deverá prosseguir com a sua caracterização ecotoxicológica.

A caracterização ecotoxicológica é encarada, na metodologia CEMWE, quer como um critério positivo, quer como um critério negativo. O critério positivo é utilizado quando pelo menos um teste ecotoxicológico apresenta um resultado positivo. Nesta situação, o material deverá ser classificado como “ecotóxico”. Quando todos os ensaios ecotoxicológicos realizados conduzirem a respostas negativas, deverá ser usado o critério negativo, sendo o material classificado como “não ecotóxico”.

Esta proposta de regulamento engloba a determinação de 16 parâmetros ou conjuntos de parâmetros químicos, inorgânicos e orgânicos, nos lixiviados dos materiais residuais, dois conjuntos de parâmetros orgânicos na matriz sólida dos materiais, quatro parâmetros ecotoxicológicos, nos lixiviados dos materiais, e dois parâmetros ecotoxicológicos, na matriz sólida desses materiais (Quadro 4.1).

Na Fig. 4.1 apresenta-se a metodologia conceptual da avaliação do carácter ecotóxico de um material residual, que é proposta na versão original da CEMWE. No Quadro 4.2 indicam-se os valores limite máximos e mínimos, que constam dessa mesma versão, para os parâmetros químicos e ecotoxicológicos, respectivamente.

O modelo conceptual de avaliação do carácter ecotóxico das escórias, estudadas neste trabalho, propõe duas alterações fundamentais ao modelo original da proposta francesa CEMWE. Estas alterações relacionam-se com a importância atribuída a cada uma das caracterizações química e ecotoxicológica, bem como com a expressão utilizada para traduzir a existência de um reduzido carácter ecotóxico nos materiais estudados.

O modelo conceptual adoptado (Fig. 4.2) atribui igual importância às caracterizações química e ecotoxicológica, uma vez que nenhuma delas poderá conduzir, por si só, a uma classificação inequívoca do risco ecotóxico associado aos materiais em estudo.

Quadro 4.1 Parâmetros químicos e ecotoxicológicos que deverão ser determinados nos lixiviados e na matriz sólida dos materiais residuais, segundo a proposta de regulamento CEMWE (French Ministry of Environment, 1998)

Fracção a caracterizar	Parâmetros químicos	Parâmetros ecotoxicológicos
Lixiviados	As Cd CN ⁻ Cr (total) Cr (VI) Cu EOX Fenóis Hg Hidrocarbonetos totais Ni Pb PCP Sn Substâncias classificadas na Directiva do Conselho nº 67/548/CEE, de 27 de Junho de 1967 (N R 50, N R 50/53, N R 51/53 e R 52/53) Zn	Ensaio de curto prazo: Inibição da luminescência da bactéria <i>V. fischeri</i> (30 min) Inibição da mobilidade do crustáceo <i>D. magna</i> (48 h) Ensaio de médio e longo prazo: Inibição do crescimento da microalga <i>P. subcapitata</i> (72 h) Inibição da reprodução do crustáceo <i>D. magna</i> (21 d)
Matriz sólida	Fenóis PCB, PBB e PCT	Ensaio de longo prazo: Inibição do crescimento de plantas superiores (14 d) Taxa de morte dos anélidos terrestres (14 d)

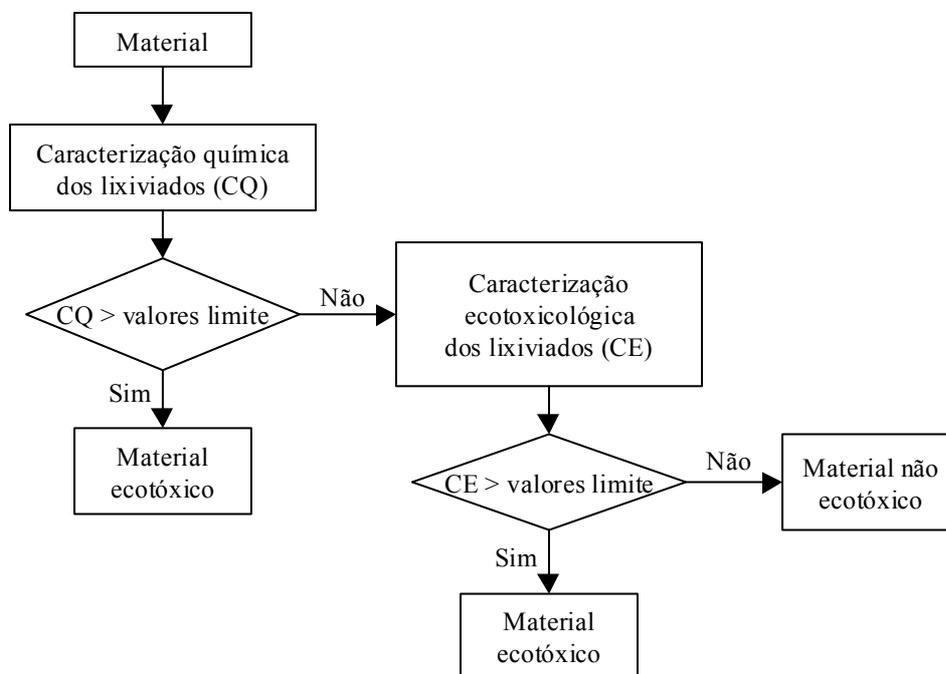


Figura 4.1 Diagrama conceptual de avaliação do carácter ecotóxico de um material residual, segundo a proposta francesa CEMWE (French Ministry of Environment, 1998)

Quadro 4.2 Limites dos parâmetros químicos e ecotoxicológicos que permitem avaliar o carácter ecotóxico de um material residual (French Ministry of Environment, 1998)

Fração a caracterizar	Parâmetros químicos	Limite Máximo ⁽¹⁾	Parâmetros ecotoxicológicos	Limite Mínimo ⁽²⁾
Lixiviados	As Cd CN ⁻ Cr (total) Cr (VI) Cu EOX Fenóis Hg Hidrocarbonetos totais Ni Pb PCP Sn ((1/10) * [N R 50] + (1/10) * [N R 50/53] + (1/100) * [N R 51/53] + (1/1000) * [R 52/53]) Zn	0,05 mg.L ⁻¹ 0,2 mg.L ⁻¹ 0,1 mg.L ⁻¹ 0,5 mg.L ⁻¹ 0,1 mg.L ⁻¹ 0,5 mg.L ⁻¹ 5 mg.L ⁻¹ 0,1 mg.L ⁻¹ 0,05 mg.L ⁻¹ 10 mg.L ⁻¹ 0,5 mg.L ⁻¹ 0,5 mg.L ⁻¹ 1 mg.L ⁻¹ 2 mg.L ⁻¹ 1 mg.L ⁻¹ 2 mg.L ⁻¹	Ensaio de curto prazo: Inibição da luminescência da bactéria <i>V. fischeri</i> (30 min), CI ₅₀ Inibição da mobilidade do crustáceo <i>D. magna</i> (48 h), CE ₅₀ Ensaio de médio e longo prazo: Inibição do crescimento da microalga <i>P. subcapitata</i> (72 h), CE ₂₀ Inibição da reprodução do crustáceo <i>D. magna</i> (21 d), CE ₂₀	10% 10% 0,1% 0,1%
Matriz sólida	Fenóis PCB+PBB+PCT	50 mg.kg ⁻¹ 50 mg.kg ⁻¹	Ensaio de longo prazo: Inibição do crescimento de plantas superiores (14 d), CI ₅₀ Taxa de morte dos anelídeos terrestres (14 d), CL ₅₀	10% 10%

⁽¹⁾ Os limites máximos não estão incluídos na definição de material ecotóxico, pelo que apenas para valores superiores aos indicados se poderá considerar o material como ecotóxico; ⁽²⁾ Os limites mínimos estão incluídos na definição de material ecotóxico, pelo que para valores inferiores ou iguais aos indicados se deverá considerar o material como ecotóxico

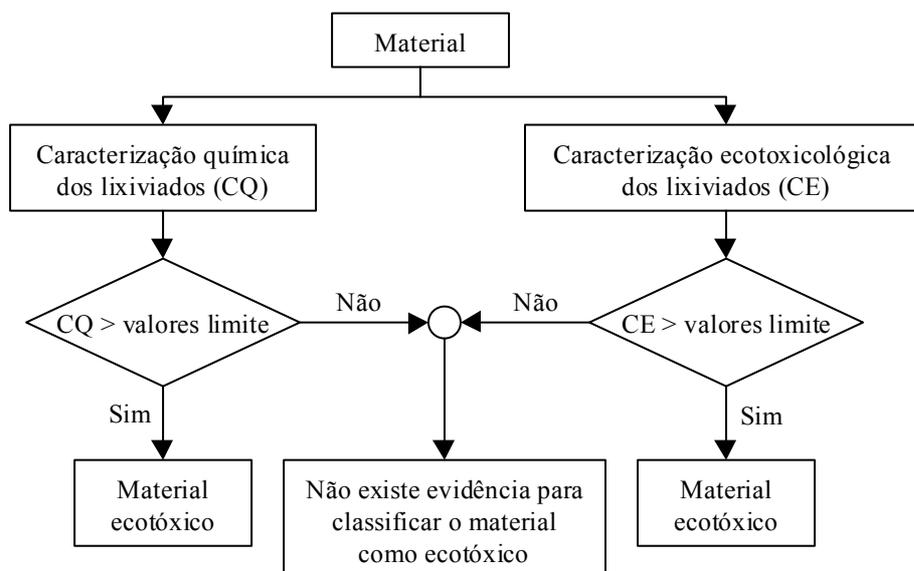


Figura 4.2 Diagrama conceptual de avaliação do carácter ecotóxico das escórias analisadas no presente trabalho (adaptado do modelo conceptual da proposta francesa CEMWE) (Lapa et al., 1999, 2001a, 2002b)

Para além disso, sempre que um material não revela características ecotóxicas nas duas caracterizações, deverá concluir-se que não existe evidência para que se possa classificar o material como ecotóxico, ao contrário do que indica o critério técnico francês que propõe que o material seja classificado, nesse caso, como não ecotóxico. Esta classificação alternativa, utilizada no modelo adoptado para este trabalho, baseia-se em dois factos principais:

- a) A caracterização química é sempre limitada pela selecção dos parâmetros químicos que se pretendem analisar, pelo que o carácter ecotóxico de uma material será determinado pelo conjunto de poluentes que o investigador admite que são determinantes para o material em estudo. Neste caso, o carácter ecotóxico do material poderá ser limitado pelo nível de conhecimento que o investigador tem sobre o material submetido à caracterização química;
- b) A resolução do problema enunciado na alínea anterior pode passar pela utilização de bioindicadores, que permitam avaliar a ecotoxicidade global do material analisado. O termo “ecotoxicidade global” significa que estes indicadores biológicos permitem avaliar o nível de ecotoxicidade de um dado material, associado a um poluente ou a um conjunto de poluentes nele presentes, mesmo que esse poluente, ou conjunto de poluentes, não tenha(m) sido efectivamente identificado(s).

Assim, se uma amostra não apresentar carácter tóxico, sob o ponto de vista químico, ela pode apresentar carácter ecotóxico, quando avaliada sob o ponto de vista ecotoxicológico. Embora o problema enunciado na alínea anterior possa ser, deste modo, resolvido, a avaliação do carácter ecotóxico é também, por definição, limitada pelo número e tipo de indicadores biológicos utilizados. Isto é, um material pode não apresentar ecotoxicidade para um bioindicador ou, até mesmo, para um conjunto de bioindicadores, mas para outro, ou outros, esse carácter ecotóxico poderá manifestar-se. Deste modo, quando maior for o número e a diversidade de bioindicadores utilizados, tanto maior será o nível de confiança associado à classificação final do material, no que respeita à sua ecotoxicidade.

Contudo, o aumento do número e da diversidade dos bioindicadores conduz, necessariamente, a um aumento significativo dos custos da avaliação do carácter ecotóxico de um material. Para contrariar este efeito directo, os investigadores procuram reduzir o número de bioindicadores utilizados, aumentando a diversidade dos que são seleccionados. Nesta situação, a avaliação da ecotoxicidade nunca poderá conduzir a uma

classificação inequívoca dos materiais, no que diz respeito à ausência total do carácter ecotóxico, sendo preferível indicar a ausência de evidência sobre esta propriedade.

Para além das modificações anteriores, foi ainda introduzida uma outra alteração ao modelo conceptual original, embora a sua importância seja menos significativa do que as anteriores. Na avaliação do potencial tóxico e ecotóxico intrínseco das escórias, a caracterização química da sua matriz sólida e dos seus lixiviados é designada por avaliação do “carácter tóxico”. Por sua vez, a caracterização ecotoxicológica é designada por avaliação do “carácter ecotóxico”. Assim, ao longo deste trabalho, os termos “carácter tóxico”, “potencial tóxico” ou “avaliação da toxicidade” referir-se-ão sempre às propriedades químicas dos materiais em estudo. Os termos “carácter ecotóxico”, “potencial ecotóxico” ou “avaliação da ecotoxicidade” estarão associados às características ecotoxicológicas dos materiais em estudo.

4.2.3 Noção de propriedade intrínseca de um determinado material

A caracterização das propriedades intrínsecas de determinado material é um conceito associado à necessidade de avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico máximos que esse material poderá apresentar. A caracterização das propriedades intrínsecas pressupõe, assim, que os materiais sejam submetidos, previamente ao ensaio de lixiviação, a uma segmentação da sua matriz sólida, através de um processo de trituração ou britagem. O objectivo principal desta segmentação é o de permitir o aumento da área do material em contacto com o solvente (normalmente, água desmineralizada), conduzindo ao aumento da emissão dos poluentes, a partir da matriz sólida do material. A segmentação que actualmente é mais usada, para a avaliação das características intrínsecas, corresponde a um processo de redução da dimensão das partículas do material para um valor inferior a 4 mm (van der Sloot, *et al.*, 1997; French Ministry of Environment, 1998; EN 12457-1 a 3, 2002).

Deve referir-se, todavia, que os níveis de toxicidade e ecotoxicidade, determinados através da caracterização das propriedades intrínsecas dos materiais, poderão não corresponder aos níveis efectivamente registados, em condições reais de utilização ou de deposição desses materiais. O procedimento de segmentação, quer dos materiais residuais, quer dos materiais resultantes de processos de estabilização/solidificação, conduz à ruptura das matrizes sólidas dos agregados originais e das matrizes de cimento, expondo, ao processo de lixiviação, faces internas dos materiais, que, nas matrizes originais, não estariam em contacto com o solvente. Admite-se, por isso, que a emissão dos poluentes aumenta com a segmentação das matrizes sólidas dos materiais estudados, sendo tanto maior quanto menor for a dimensão final das

partículas. Se, no processo de deposição ou de valorização dos materiais residuais, a trituração ou britagem não estiver prevista, o potencial tóxico e ecotóxico intrínseco corresponderá apenas a um potencial máximo de emissão de poluentes, que caracteriza o material em estudo, mas que poderá nunca ser observado em condições reais de exposição ambiental.

4.3 Material e Métodos

4.3.1 Critérios de selecção das centrais de incineração de RSU. Características gerais das centrais seleccionadas para a recolha das escórias

Em seis centrais de incineração de RSU, localizadas em quatro países europeus (Bélgica, França, Alemanha e Itália), foram colhidas amostras das escórias nelas produzidas. Estas centrais de incineração possuíam características diferentes, quer ao nível do tipo e da quantidade diária de resíduos incinerados, quer ao nível do tipo de fornos instalados e dos parâmetros de funcionamento das centrais. No Quadro 4.3 apresentam-se as características principais das centrais de incineração seleccionadas para a recolha das amostras de escórias.

A informação apresentada no Quadro 4.3 corresponde aos dados que são passíveis de serem apresentados no presente trabalho, uma vez que não é possível preceder-se à identificação das centrais de incineração seleccionadas. Esta limitação resulta do acordo que foi estabelecido entre o consórcio do projecto VALOMAT e as empresas gestoras dessas centrais, com base no qual, o consórcio não poderia identificar, em caso algum, as centrais onde foram colhidas as amostras de escórias. No Quadro 4.3 referem-se os códigos utilizados na identificação das centrais de incineração e das amostras de escórias colhidas.

Estas seis centrais de incineração foram seleccionadas a partir de um conjunto total de vinte centrais, previamente identificadas em cinco países europeus. A selecção destas seis centrais foi realizada com base nos seguintes critérios:

- a) **Disponibilidade manifestada pelas entidades gestoras das centrais** – Após o contacto formal, realizado pela empresa Sobry-Shanks, as entidades gestoras das centrais de incineração manifestaram a sua disponibilidade ou indisponibilidade para autorizarem a colheita das amostras de escórias. As centrais cujas entidades gestoras não autorizaram a colheita das amostras, foram imediatamente eliminadas;

Quadro 4.3 Características gerais das centrais de incineração de RSU onde foram colhidas amostras de escórias (Lapa *et al.*, 1999, 2001a, 2002b)

Código da central	País	Tipos de resíduos incinerados	Capacidade de incineração (t.h ⁻¹)	Tipo de forno/grelhas	Temperatura média do forno (°C)	Tempo de residência total (min)	Produção de escórias (kg.t ⁻¹)	Código da escória
B _a	Bélgica	RSU	2	Forno Stein/LBI	970-1000	45	270-280	B1
B _b	Bélgica	RSU ⁽¹⁾ +RIB ⁽²⁾ +RHNC ⁽³⁾	2	Grelhas móveis/Forno Volund	850-900	n. d. ⁽⁴⁾	160	B2
B _c	Bélgica	RSU+RIB	3	Forno Albenti	850-900	n. d.	250	B3
D	Alemanha	RSU+RIB	2	Cilindros	n. d.	n. d.	270	D1
F	França	RSU	2	Grelhas rotativas	850	90	300	F1
I	Itália	RSU+RHNC	5	Grelhas	1050	n. d.	300	I1

⁽¹⁾ RSU: resíduos sólidos urbanos; ⁽²⁾ RIB: resíduos industriais banais; ⁽³⁾ RHNC: resíduos hospitalares não contaminados; ⁽⁴⁾ n. d.: não disponível

- b) **Proximidade das centrais de incineração às equipas responsáveis pelas colheitas** – Este critério assumiu uma importância decisiva, uma vez que três das equipas do projecto (Sobry-Shanks, Solvay e IBAC/Aachen-RWTH), localizadas em dois países europeus (Bélgica e Alemanha), foram responsáveis pela colheita de todas as amostras das escórias. Caso fossem seleccionadas centrais localizadas em países distantes daquelas entidades, a circulação das escórias, através de diversos países europeus, obrigaria à obtenção de autorizações oficiais, por parte das entidades nacionais dos diversos países envolvidos. Este processo poderia tornar-se demasiado moroso, dificultando a execução do programa técnico do projecto;
- c) **Diversidade dos resíduos incinerados** – Embora fosse uma condição essencial dos objectivos do projecto VALOMAT que as escórias utilizadas resultassem da incineração de RSU, é sabido que muitas das centrais europeias de incineração de RSU se dedicam, também, à incineração de resíduos com características compatíveis com aqueles. É o caso, nomeadamente, de resíduos hospitalares não contaminados e de resíduos industriais banais. Deste modo, decidiu-se que, do conjunto das centrais de incineração seleccionadas através da aplicação dos critérios descritos nas alíneas *a)* e *b)*, fossem escolhidas as que permitissem constituir um grupo caracterizado por alguma diversidade do tipo de resíduos incinerados;
- d) **Diversidade do tipo de fornos e dos parâmetros de funcionamento** – O grupo final de centrais de incineração seleccionadas deveria ser também caracterizado por alguma diversidade relativamente ao tipo de fornos instalados e aos parâmetros de funcionamento dos mesmos, nomeadamente no que respeita à temperatura média do forno;
- e) **Implantação das centrais junto a áreas urbanas** – Considerando que a tecnologia de produção dos novos materiais se destinará, fundamentalmente, ao enchimento de minas e pedreiras e à construção de paredes diafragma em zonas urbanas, a selecção de centrais de incineração, também localizadas em áreas metropolitanas, foi definida como um critério prioritário. Com efeito, estando as centrais situadas na proximidade do local de utilização dos novos materiais e da unidade de pré-tratamento e estabilização das escórias, constituirão elas as potenciais unidades de fornecimento de matéria-prima para a unidade de pré-tratamento e estabilização.

Refira-se, finalmente, que do conjunto de centrais de incineração seleccionadas não fizeram parte nenhuma das unidades localizadas em Portugal, porque, à data de início do projecto VALOMAT, estas não se encontravam ainda em funcionamento efectivo.

4.3.2 Colheita, transporte e preservação das amostras de escórias

A colheita, o transporte e a preservação das amostras de escórias foram realizados de acordo com um protocolo previamente estabelecido pelo consórcio do projecto VALOMAT (Sobry *et al.*, 1998). As escórias colhidas correspondiam aos lotes mais recentes, produzidos em cada uma das seis centrais de incineração, sendo, por isso, representativas dos lotes de escórias não maturados. As amostras foram colhidas em pilhas ou contentores de armazenamento das escórias provenientes dos processos de tratamento, realizados em cada uma das centrais, localizados a montante dos processos de maturação.

Em todas as centrais de incineração, as colheitas foram efectuadas em quatro locais distintos da pilha ou do contentor de armazenamento do lote, escolhidos aleatoriamente. Foi previamente retirada a fracção de escórias que se localizava na sua superfície, em contacto com a atmosfera (camada superficial de aproximadamente 20 cm de profundidade). Nos quatro locais de colheita, foram recolhidos cerca de 100 kg de escórias, perfazendo uma massa húmida total de 400 kg, por amostra. As escórias foram posteriormente armazenadas em reservatórios estanques de polipropileno (PP), os quais foram totalmente preenchidos, por forma a reduzir o contacto com o CO₂ atmosférico. Estes reservatórios foram enviados para o laboratório da empresa Sobry-Shanks, onde se procedeu à homogeneização mecânica das quatro fracções de cada uma das amostras das escórias. O tempo de transporte de todas as amostras de escórias, para o laboratório da empresa Sobry-Shanks, foi inferior a 72 horas.

No laboratório da empresa Sobry-Shanks, após terem sido preparadas amostras homogéneas, foram destas retiradas diversas fracções idênticas, por recurso à metodologia ASTM D346-90 (1998). Cada uma dessas fracções tinha uma massa húmida de 1 kg.

Estas fracções foram enviadas, em reservatórios estanques, de PP, totalmente preenchidos, para os laboratórios das equipas que constituíam o consórcio do projecto VALOMAT. O tempo de transporte das fracções das escórias, para o laboratório da UBiA/FCT/UNL, foi de cerca de 48 horas.

4.3.3 Pré-tratamento das escórias

Durante todo o período de permanência no Laboratório de Análises Inorgânicas da UBiA/FCT/UNL, as amostras de escórias foram mantidas nos recipientes originais, numa câmara termostaticada a $4\pm 1^\circ\text{C}$. Num período máximo de 48 horas, após a chegada ao laboratório, as amostras das escórias foram submetidas ao seguinte pré-tratamento:

- a) Mistura e homogeneização manual das fracções de 1 kg;
- b) Selecção de uma sub-amostra, por cada uma das amostras analisadas, com cerca de 500 g de massa húmida. Estas sub-amostras destinaram-se à observação visual das fracções macroscopicamente identificáveis (vidro, metais, papel e materiais não diferenciados) e à determinação das suas massas secas (a $103\pm 2^\circ\text{C}$). Para a determinação das massas secas foram utilizadas estufas da marca “Memmert” e balanças da marca “Mettler-Toledo”;
- c) Pré-secagem da massa das restantes amostras, a $40\pm 2^\circ\text{C}$, durante 24 horas, numa estufa da marca “Memmert”, com circulação de ar. A massa de água evaporada foi quantificada por diferença dos pesos obtidos antes e após o procedimento de pré-secagem;
- d) Divisão de cada uma das amostras das escórias pré-secas em quatro sub-amostras, com igual massa;
- e) Selecção aleatória de uma sub-amostra, de cada uma das amostras de escórias pré-secas;
- f) Secagem, a $103\pm 2^\circ\text{C}$, das sub-amostras seleccionadas, até à obtenção de massa constante. Esta secagem foi realizada numa estufa da marca “Memmert”, com circulação de ar. As perdas de massa, registadas neste processo de secagem e no referido na alínea c), foram consideradas como sendo equivalentes ao teor de humidade das amostras de escórias;
- g) Crivagem, em seis fracções, das sub-amostras secas, em função das dimensões das partículas (<0,5 mm; 0,5-1 mm; 1-4 mm; 4-10 mm; 10-40 mm; >40 mm). Este processo de crivagem foi realizado através de peneiros normalizados DIN-ISO e ASTM, cujas dimensões da malha eram as seguintes: 0,5 mm, 1 mm, 4 mm, 10 mm e 40 mm. A crivagem foi executada mecanicamente, por recurso a um peneiro da marca “Retsch”, modelo “AS-200”;
- h) Pesagem de cada uma das fracções obtidas no processo de crivagem, em balanças da marca “Mettler-Toledo”. Estas pesagens permitiram traçar uma curva de distribuição dos

materiais granulares que constituíam as escórias, em função do tamanho das suas partículas;

- i) Armazenamento das fracções com dimensões das partículas inferiores a 4 mm, em recipientes herméticos de PP;
- j) Trituração das fracções com dimensões de partículas superiores a 4 mm (4-10 mm; 10-40 mm; >40 mm), até se obterem partículas com dimensões inferiores a 4 mm. Para a realização do processo de trituração foi utilizado um moinho triturador da marca “Komet”. A trituração foi considerada completa quando as massas das fracções, submetidas a trituração, que atravessavam o peneiro de malha igual a 4 mm, era superior a 95% da massa inicial;
- k) Preparação das amostras destinadas ao ensaio de lixiviação, através da mistura das fracções obtidas no passo i) e j).

O pré-tratamento das escórias, indicado anteriormente, cumpre os requisitos técnicos de preparação de amostras granulares definidos na norma europeia EN 12457-2 (2002).

4.3.4 Ensaio de lixiviação e preservação dos lixiviados

As amostras, obtidas a partir do pré-tratamento anteriormente referido, foram submetidas ao ensaio de lixiviação descrito na norma europeia EN 12457-2 (2002). Este ensaio foi realizado num único ciclo, em fluxo descontínuo, com uma razão L/S de 10.

Cerca de 100 g, de cada uma das amostras de escórias pré-tratadas, foram colocadas em contacto com 1,0 L de água desionizada, a uma temperatura de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$. A água desionizada foi obtida por desionização de água potável, num sistema de membrana por osmose inversa, da marca “Millipore” (modelo “Elix 5”). Esta água apresentava uma qualidade equivalente à de uma água do tipo II (APHA, *et al.*, 1996), com uma condutividade inferior a $1\ \mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 25°C .

As misturas das amostras com a água desionizada foram colocadas em recipientes de vidro, da marca “Schott”, com uma capacidade útil de 1,0 L e com tampas em politetrafluoretileno (PTFE). Os recipientes foram colocados num sistema de agitação mecânica, induzida na placa de assentamento dos reservatórios, da marca “Infors”, modelo “HT”, funcionando a 10 rpm. A agitação dos recipientes, contendo as misturas, foi mantida por um período de $24\pm 0,5$ h.

No final do período de extracção, a separação das fracções sólida e líquida foi realizada através de filtração sobre membranas filtrantes de PTFE, com uma porosidade de 0,45 µm, da marca “Gelman”. Estas membranas foram previamente humedecidas com etanol, a 95% (v/v) (“Riedel-de-Haën”), e descontaminadas com HNO₃, de qualidade analítica (“Riedel-de-Haën”), 0,1 M. A lavagem das membranas foi realizada com água desionizada. A filtração foi realizada sob vácuo, utilizando uma bomba de água, da marca “Büchi”, modelo “B-169”, operando a uma pressão de cerca de 50 kPa (500 mbar).

Os lixiviados obtidos foram divididos em sub-amostras. Cada uma delas foi conservada em função do parâmetro químico a ser analisado, segundo a norma internacional ISO 5667-3 (1985). Para os ensaios ecotoxicológicos, os lixiviados foram conservados em recipientes de vidro, da marca “Schott”, com tampa em “PTFE”, a uma temperatura de 4±1°C.

4.3.5 Caracterização química dos lixiviados

Os lixiviados foram submetidos a uma caracterização química que incluiu a determinação dos parâmetros químicos indicados no Quadro 4.4. Neste quadro é referida a norma utilizada na determinação de cada um dos parâmetros químicos, e é enunciado o princípio do método analítico utilizado. Indicou-se, ainda, sempre que foi julgado conveniente, os principais equipamentos utilizados na determinação desses parâmetros químicos.

Todos os reagentes utilizados nas determinações químicas foram de qualidade analítica, sendo das marcas “Riedel-de-Haën” ou “Merck”. Nas determinações dos metais, foi utilizada água ultra-pura (água do tipo I, segundo APHA, *et al.*, 1996), a qual foi produzida num sistema de água para laboratório da marca “Millipore”, modelo “MilliQ RG”.

É importante referir que, algumas das metodologias analíticas utilizadas neste trabalho e no decurso do projecto Valomat, não correspondem integralmente às metodologias propostas pelo Comité Europeu de Normalização (CEN), nomeadamente no que se refere às orientações técnicas indicadas na norma ENV 12506 (1999) e na proposta de norma prEN 13370 (1998). Este facto é explicado por três motivos principais:

- a) À data de início do projecto Valomat, estas orientações técnicas do CEN não eram, ainda, conhecidas;

Quadro 4.4 Parâmetros químicos analisados nos lixiviados das escórias, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos

Parâmetro químico	Norma	Metodologia	Princípio do método/Principal equipamento utilizado
Cl ⁻	ISO 9297 (1989)	Volumetria por complexação com nitrato de prata	Os iões cloreto são precipitados pela adição de iões prata. A adição de um pequeno excesso de iões prata dá origem à formação de cromato de prata, pelo reacção com o indicador cromato de potássio. O cromato de prata apresenta uma coloração vermelho acastanhado, que indica o final da titulação.
Condutividade	ISO 7888 (1985)	Electrometria	Medição directa por recurso a um eléctrodo de condutividade da marca “ORION”.
COD	ISO 8245 (1987) APHA, <i>et al.</i> (1996)	Oxidação por combustão e detecção por IV	O COD é determinado pela diferença entre o CTD e o CID. Ambos são determinados por oxidação a CO ₂ , através de combustão. A quantificação do CO ₂ é realizada por detecção por IV. A determinação do CID envolve uma acidificação preliminar da amostra com ácido fosfórico, a 25% (v/v). A medição do COD foi realizada pela utilização de um analisador de COT da marca “Shimadzu”, modelo 5000.
F ⁻	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Espectrofotometria por recurso ao reagente SPADNS	A quantificação do teor de fluoretos é realizada pela sua reacção com um complexo de zircónio com o reagente corado SPADNS. Esta reacção gera um complexo aniónico incolor de zircónio com flúor. O aumento da concentração de fluoretos promove uma redução da cor do complexo corado zircónio-SPADNS. A quantificação do teor de fluoretos é realizada em função da intensidade da cor, medida a 570 nm, obtida pela reacção do complexo corado com a amostra, quando comparada com uma curva de calibração. Dada a possibilidade de interferência dos iões bicarbonato, cloretos e sulfatos, todas as amostras foram submetidas a uma destilação prévia. As intensidades das cores dos padrões e das amostras foram determinadas num espectrofotómetro da marca “CECIL”, modelo 9000.
Fenóis	ISO 6439 (1990)	Colorimetria directa (método A)	Os compostos fenólicos são separados das substâncias interferentes e dos agentes de preservação por destilação. Promove-se, de seguida, a reacção dos compostos fenólicos, presentes no vapor da destilação, com a 4-aminoantipirina, a pH 10, e na presença de hexacianoferrato(III) de potássio, dando origem a formação de um complexo corado. A quantificação do teor de compostos fenólicos é realizada em função da intensidade da cor, medida a 510 nm, deste complexo corado, quando comparada com uma curva de calibração. As intensidades das cores dos padrões e das amostras foram determinadas num espectrofotómetro da marca “CECIL”, modelo 9000.
HT ⁽¹⁾	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Partição gravimétrica e adsorção selectiva em sílica gel	Os óleos e gorduras são extraídos pelo triclorotrifluoretano. Posteriormente, realiza-se a adsorção selectiva das gorduras, de origem animal e vegetal, em sílica gel. As substâncias não removidas pela sílica gel são consideradas como HT, sendo quantificadas por gravimetria.

(continua)

Quadro 4.4 (continuação)

Parâmetro químico	Norma	Metodologia	Princípio do método/Principal equipamento utilizado
N-NH ₄ ⁺	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Volumetria por recurso ao ácido bórico e ao ácido sulfúrico	O azoto amoniacal é removido da amostra, a pH 10, sob a forma de amoníaco, por uma corrente de vapor quente. O amoníaco é retido numa solução de ácido bórico, dando origem à formação de iões borato que se caracterizam por cor verde. A quantificação do azoto amoniacal é efectuada pela titulação dos iões borato com ácido sulfúrico. A destilação de todas as amostras foi realizada num destilador de corrente de vapor quente, da marca “Tecator Kjeltac”, modelo 1002.
N-NO ₂ ⁻	ISO 6777 (1984)	Espectrofotometria de absorção molecular	Os iões nitrito, presentes nas amostras, reagem com uma solução de 4-aminobenzeno sulfonamida e dihidrocloro de <i>N</i> -(1-naftil)-1,2-diaminoetano, na presença de ácido ortofosfórico, a pH 1,9, dando origem a um sal de cor rosa. A quantificação do teor de nitritos é realizada em função da intensidade da cor, medida a 540 nm, deste sal rosa, quando comparada com uma curva de calibração. As intensidades das cores dos padrões e das amostras foram determinadas num espectrofotómetro da marca “CECIL”, modelo 9000.
pH	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Potenciometria	Medição directa através de um eléctrodo de pH de vidro, com um eléctrodo de referência incorporado, e um eléctrodo de temperatura acoplado para a realização da compensação automática do pH para a temperatura de 25°C. O eléctrodo utilizado era da marca “ORION”, modelo “ROSS”.
SO ₄ ²⁻	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Turbidimetria	Os iões sulfato são precipitados com cloreto de bário, sob a forma de sulfato de bário, na presença ácido acético. A quantificação dos sulfatos é realizada em função da absorção da luz, com um comprimento de onda de 420 nm, pelos cristais de sulfato de bário, quando comparada com uma curva de calibração. A absorção da luz, pelos padrões e pelas amostras, foi determinada num espectrofotómetro da marca “CECIL”, modelo 9000.
Al	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA ⁽²⁾ com chama, após reacção com um agente quelante (8-hidroxiquinolina) e extracção com um solvente orgânico (MIBK)	Devido à possível interferência de elevados teores de ferro e sais dissolvidos, o alumínio é previamente complexado com o agente quelante 8-hidroxiquinolina e extraído com metil-isobutilcetona (MIBK). O alumínio é posteriormente determinado na matriz orgânica, por injeção directa num espectrómetro de absorção atómica, utilizando uma chama alimentada pela mistura de óxido nitroso e acetileno. Na quantificação dos metais, foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939.

(continua)

Quadro 4.4 (continuação)

Parâmetro químico	Norma	Metodologia	Princípio do método/Principal equipamento utilizado
As	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Formação de hidretos e quantificação por EAA	O arsénio é convertido nos seus hidretos, pelo borohidreto de sódio, os quais são posteriormente aspirados para o atomizador de absorção atómica. Na quantificação deste metal, foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939, equipado com uma câmara de geração de hidretos e uma atomizador de cabeça cilíndrica.
Cd Cu Ni Pb Zn	ISO 8288 (1986)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante e extracção com um solvente orgânico (método B)	Devido à possível interferência dos elevados teores dos sais dissolvidos, os metais são previamente complexados com o agente quelante 1-pirrolidinaditiocarbamato de amónio (APDC) e extraídos com metil-isobutilcetona (MIBK). Os metais são posteriormente determinados na matriz orgânica, por injeção directa num espectrómetro de absorção atómica. Na quantificação dos metais, foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939.
Cr (total)	ISO 9174 (1990)	EAA com chama (método A)	O crómio total é quantificado por espectrometria de absorção atómica, numa chama alimentada pela mistura de óxido nitroso e acetileno. Na quantificação deste metal, foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939.
Cr (VI)	NF T90-043 (1988)	Espectrofotometria de absorção molecular	O crómio hexavalente reage com o reagente 1,5-difenilcarbazida, dando origem à formação de um complexo vermelho-violeta que poderá ser quantificado por medição espectrofotométrica, a 540 nm. As intensidades das cores dos padrões e das amostras foram determinadas num espectrofotómetro da marca “CECIL”, modelo 9000.
Fe	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama	Considerando a possibilidade de ocorrência de elevados teores de ferro, recorreu-se à quantificação deste metal por injeção directa das amostras acidificadas num espectrómetro de absorção atómica, da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939, utilizando uma chama alimentada pela mistura de ar e acetileno.
Hg	ISO 5666/1 (1983)	EAA sem chama pela técnica do vapor frio	O mercúrio presente nas amostras é convertido a Hg (II) através de uma digestão com permanganato de potássio e peroxidissulfato de potássio, a 95°C. São efectuadas posteriormente as reduções do oxidante, em excesso, com cloreto de hidroxilamónio e do Hg (II), a mercúrio metálico, com cloreto de estanho (II). Por fim, o mercúrio é purgado por uma corrente de gás, à temperatura ambiente, sendo a sua quantificação efectuada por EAA sem chama. Na quantificação deste metal, foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939.

⁽¹⁾ HT: hidrocarbonetos totais; ⁽²⁾ EAA: Espectrometria de absorção atómica

- b) Nestas condições, as equipas que constituíam o consórcio do projecto Valomat decidiram pôr em prática as metodologias analíticas normalizadas, já implementadas nos seus laboratórios. Relativamente a estas metodologias, os laboratórios dispunham de informação consistente quanto à sua aplicabilidade aos lixiviados que iriam ser estudados;
- c) Algumas metodologias foram seleccionadas com base na necessidade de se reduzir as interferências dos elevados teores de sais dissolvidos, que, previsivelmente, os lixiviados das escórias e dos novos materiais iriam apresentar.

4.3.6 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados

Os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados das escórias foram determinados por recurso aos seguintes parâmetros ecotoxicológicos:

a) **Ensaio de curta duração ou de toxicidade aguda:**

- i) **Inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri*** – As bactérias da espécie *V. fischeri* são microrganismo de águas salobras (zonas estuarinas) que se caracterizam pela emissão natural de luz (bioluminescência). Utilizando esta característica da bactéria, este ensaio baseia-se na avaliação do decréscimo da emissão de luz, quando aquela se encontra em contacto com concentrações crescentes de substâncias tóxicas.

A utilização deste bioindicador, no caso em estudo, tem como principal objectivo a avaliação da presença de substâncias tóxicas, para o metabolismo da bactéria, nos lixiviados das escórias e dos novos materiais desenvolvidos.

Sob o ponto de vista teórico, a inibição da bioluminescência da bactéria *V. fischeri* pode ser traduzida por uma relação matemática simples, entre a concentração de uma substância tóxica, C , e a resposta deste bioindicador, medida em termos de emissão de luz (Microbics Corporation, 1992). Quando essa resposta é medida em termos de valores gama, Γ , a relação matemática é dada pela seguinte expressão:

$$\Gamma_t = k.C^p \tag{4.1}$$

na qual, k é um factor compósito, relacionado com a energia livre e as alterações de volume da reacção envolvida, e p é o número de moléculas de uma dada substância tóxica, por cada local alvo. O valor de Γ_t representa a razão entre a luz

emitida pelas bactérias, no ensaio de controlo, no tempo t , I_{tc} , e a luz emitida pelas bactérias em contacto com uma dada concentração da amostra em estudo, no mesmo tempo t , I_{ta} , menos uma unidade (expressão 4.2).

$$\Gamma_t = \frac{I_{tc}}{I_{ta}} - 1 \quad (4.2)$$

A estimativa da concentração de uma dada substância tóxica pode ser efectuada a partir dos valores de Γ_t , reescrevendo a equação 4.1 na forma linear (expressão 4.3).

$$\log C = b \cdot \log \Gamma_t + \log a \quad (4.3)$$

A equação 4.3 é utilizada para estimar a concentração de um tóxico, para um determinado efeito nominal. Por exemplo, um valor de gama igual à unidade corresponde a uma redução da emissão de luz igual a 50%. A concentração da substância tóxica, para a qual este valor de gama foi observado, será igual ao valor do parâmetro CE_{50} .

Estes ensaios foram realizados num sistema automatizado, da marca “Microtox[®]”, tendo as bactérias da espécie *V. fischeri* sido fornecidas, em estado de latência, por congelação a seco, pela “Microbics Corporation”. O tempo máximo de exposição das bactérias, a diferentes concentrações dos lixiviados, foi de 30 min.

Os ensaios foram realizados de acordo com a versão preliminar da norma internacional ISO 11348-3 (2003), a qual se encontra já aprovada, na sua versão definitiva, desde Julho de 2003. Os valores de CE_{50} (30 min) foram determinados através de uma curva dose-resposta, pela utilização da equação 4.3. A sensibilidade das bactérias foi ensaiada pela utilização do padrão fenol;

- ii) **Inibição da mobilidade do crustáceo *Daphnia magna*** – Os organismos da espécie *D. magna* são microcrustáceos dos ecossistemas hídricos dulciaquícolas, que fazem parte do zooplâncton desses ecossistemas. Encontram-se, por isso, num dos primeiros níveis das cadeias alimentares dos sistemas de água doce.

Estes organismos são caracterizados por possuírem mobilidade própria, que pode ser inibida pela presença de substâncias tóxicas no meio de cultura.

Face a esta característica fisiológica, este ensaio tem como objectivo a determinação da concentração inicial de uma substância, que induz a imobilização de 50% dos indivíduos expostos, num período de 48 horas. Esta concentração designa-se por concentração de inibição inicial efectiva, ou, de forma abreviada, CE₅₀ (48 h).

No caso dos lixiviados das escórias e dos novos materiais, o objectivo associado à utilização deste ensaio consistiu em determinar as concentrações dos lixiviados que provocam essa percentagem de imobilização, para o mesmo período de exposição.

Todos os ensaios foram realizados com organismos da espécie *D. magna*, cultivados no Laboratório de Ecotoxicologia da UBiA/FCT/UNL, obtidos na terceira geração, por partenogénese acíclica, e com uma idade máxima de 24 h. A cultura inicial de *D. magna* foi fornecida pelo Departamento de Aquacultura do ex-Instituto Português de Investigação Marítima (ex-IPIMAR).

Todas as amostras dos lixiviados foram ensaiadas em duas fases sucessivas:

1 – Ensaio preliminares: Nestes ensaios, foram testadas gamas relativamente alargadas de concentração dos lixiviados. O objectivo consistia em obter um intervalo de concentrações, onde se localizasse o valor de CE₅₀ (48 h);

2 – Ensaio definitivos: Os intervalos de concentrações, obtidos nos ensaios preliminares, foram testados nos ensaios definitivos, por forma a determinar-se, com rigor, o valor de CE₅₀ (48 h);

Para cada uma das amostras dos lixiviados e por cada um dos ensaios anteriormente referidos, foi testado um número mínimo de cinco concentrações dos lixiviados. Por cada uma dessas concentrações, utilizou-se um número de 20 indivíduos de *D. magna*, numa carga máxima de 5 organismos, por cada 10 mL de solução a ser ensaiada. Os ensaios foram realizados sem renovação do meio. A sensibilidade dos organismos foi periodicamente verificada, por utilização de uma solução padrão de dicromato de potássio.

Os valores de CE₅₀ (48 h) foram calculados com base no método probabilístico “probit”, disponível na versão 1.5 do programa “Probit Analysis”, da USEPA.

As condições de cultura dos organismos da espécie *D. magna* e as condições dos ensaios satisfizeram aos requisitos técnicos da norma internacional ISO 6341 (1989);

b) Ensaios de longo termo ou de toxicidade crónica:

- iii) **Inibição do crescimento da microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*** (anteriormente designada por *Selenastrum capricornutum*) – Estes microrganismos são algas verdes que fazem parte do fitoplâncton dos ecossistemas dulciaquícolas, caracterizando-se por apresentarem sensibilidade à presença de algumas substâncias químicas no meio de cultura. Essa sensibilidade traduz-se, habitualmente, pela diminuição das taxas de crescimento, quando comparadas com as taxas registadas na situação de ausência dessas substâncias no meio de cultura. Esta sensibilidade metabólica permitiu desenvolver este ensaio de ecotoxicidade, para substâncias solúveis em água e para efluentes residuais ou lixiviados. O objectivo deste ensaio consiste em avaliar e quantificar o efeito que concentrações crescentes, de uma dada substância, apresentam no crescimento de uma população das microalgas.

Neste ensaio, as microalgas foram cultivadas em cultura descontínua, durante várias gerações. Os meios de cultura eram constituídos por concentrações não limitantes de macro e micronutrientes e por concentrações crescentes dos lixiviados das escórias. O inóculo inicial das microalgas provinha de uma cultura mãe que se encontrava em condições de crescimento exponencial.

Durante um período de 72 h, foi medida, duas vezes por dia, a densidade celular, em cada um dos meios, contendo diferentes concentrações dos lixiviados. Estas densidades foram medidas indirectamente, pelo registo da absorvância da luz, com um comprimento de onda de 560 nm, em cada um dos meios de cultura. Foi previamente estabelecida uma curva média de correlação directa, entre o número de células, por unidade de volume, e a absorvância, a 560 nm, de quatro culturas mãe em crescimento descontínuo.

A incubação de todas as culturas foi realizada a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, com agitação contínua e com intensidade luminosa permanente, de cerca de 7000 lux.

Para cada uma das culturas, foi determinada a taxa específica de crescimento, com base na seguinte relação matemática:

$$X_t = X_o \cdot e^{-\mu \cdot t} \quad (4.4)$$

na qual, X_t , representa a concentração de biomassa, no tempo t , na fase de crescimento exponencial (expressa em massa por unidade de volume), X_o , a concentração de biomassa no início da fase de crescimento exponencial (expressa em massa por unidade de volume), e μ , a taxa específica de crescimento (expressa em tempo⁻¹). Existindo uma relação directa entre a concentração de células e a absorvância do meio, X_t e X_o são representados pelos respectivos valores de absorvância.

A percentagem de inibição da taxa específica de crescimento, para a concentração i de um dado lixiviado, $I_{\mu i}$, foi calculada em função da taxa específica de crescimento, determinada para o ensaio de controlo, μ_c , e da taxa específica de crescimento calculada para a concentração i , desse mesmo lixiviado. A expressão utilizada foi a seguinte:

$$I_{\mu i} = \frac{\mu_c - \mu_i}{\mu_c} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Os valores das concentrações iniciais efectivas, para 20% e 50% da população de microalgas, CE₂₀ e CE₅₀ (72 h), respectivamente, foram determinadas através de regressões lineares, efectuadas sobre gráficos semi-logarítmicos, do logaritmo da concentração de um dado lixiviado em função da percentagem de inibição da taxa específica de crescimento, por utilização do método matemático dos mínimos quadrados.

Todos os ensaios foram realizados em triplicado e cumpriram os requisitos técnicos da norma ISO 8692 (1989). A cultura “stock” das microalgas foi fornecida pelo Departamento de Aquacultura do ex-IPIMAR.

- iv) **Inibição da germinação de sementes da espécie *Lactuca sativa* (alface)** – Algumas substâncias químicas apresentam propriedades tóxicas em relação a plantas superiores. Um desses efeitos resulta da entrada dos tóxicos para o interior das sementes e traduz-se pela inibição do processo de germinação da plântula.

Uma das espécies vegetais utilizadas para avaliar este efeito tóxico é a *Lactuca sativa*, vulgarmente conhecida por alface.

O objectivo deste ensaio consistiu na avaliação do efeito tóxico dos lixiviados sobre a faculdade germinativa de sementes viáveis de alface.

As sementes foram cultivadas em areia destinada a ensaios laboratoriais, de granulometria igual a 0,5 mm, previamente descontaminada com ácido nítrico e água desmineralizada. A areia era da marca “Panreac”.

Cada um dos meios de cultura continha 200 g de areia e 40 mL de uma solução contendo uma concentração específica de um dos lixiviados. A carga vegetal aplicada foi de 50 sementes, por 200 g de areia.

A incubação das unidades de ensaio foi realizada a uma temperatura de $21\pm 2^{\circ}\text{C}$, com uma intensidade luminosa de 7000 lux e com um fotoperíodo de 12 h. No final do período de incubação (7 d), procedeu-se à contagem das sementes germinadas, em todas as unidades de ensaio.

A percentagem de inibição da germinação, em cada unidade de ensaio, foi calculada em função do número de sementes germinadas no ensaio de controlo (ensaio sem lixiviado). Todas as unidades de ensaio foram construídas em triplicado.

Os valores das concentrações dos lixiviados, que provocaram inibição da germinação em 50% da população de alfases (CI_{50}), foram calculados com base no método probabilístico “probit”, disponível na versão 1.5 do programa “Probit Analysis”, da USEPA.

As sementes de alface utilizadas eram da variedade “Batavia odyssey” e foram fornecidas pela empresa “Germiplanta”. A capacidade de germinação destas sementes foi avaliada nos ensaios de controlo e a sua sensibilidade foi testada com uma solução de referência de cloreto de mercúrio (II).

Os procedimentos para a realização destes ensaios seguiram as especificações técnicas da norma francesa NF X31-201 (1982).

4.3.7 Caracterização elementar das escórias

Uma fracção de 0,50 g de cada uma das amostras das escórias, obtidas pelo pré-tratamento indicado no sub-capítulo 4.3.3, foi submetida a um processo de digestão ácida, com 10 mL de ácido nítrico, 65% (v/v) (“Riedel-de-Haën”). Esta digestão foi efectuada num reaktor por micro-ondas, da marca “Milestone”, modelo “Ethos 1600”, tendo decorrido em vasos fechados.

A digestão de cada uma das amostras decorreu durante um período de 20 minutos, tendo-se feito variar a potência aplicada, em intervalos regulares de 5 min (250 W (0-5 min); 350 W (5-10 min); 400 W (10-15 min); 250 W (15-20 min)).

Os digeridos foram filtrados por filtros de fibra de vidro, da marca “Schleicher & Schuell”, para remoção da fracção sólida insolúvel. A fracção líquida do digerido foi transferida para recipientes de vidro de 50 mL, previamente descontaminados com ácido nítrico a 10% (v/v) e água ultra pura, tendo-se completado o volume dos recipientes também com água ultra pura.

As condições de digestão das amostras das escórias seguiram os requisitos técnicos da norma da USEPA nº 3051A (1998).

As fracções líquidas dos digeridos foram posteriormente analisadas, relativamente ao seu conteúdo em nove metais. Os metais analisados, as metodologias analíticas aplicadas e os principais equipamentos utilizados são apresentados no Quadro 4.5.

Procedeu-se, ainda, à extracção dos cloretos com ácido nítrico e à sua quantificação, segundo a metodologia descrita nas normas portuguesa e europeia NP EN 196-21 (1990). Uma massa de 0,5 g, de cada uma das escórias, foi submetida a uma extracção, a quente, com ácido nítrico diluído na razão de 1/3.

Os cloretos dissolvidos foram posteriormente precipitados com uma quantidade conhecida de nitrato de prata. O cloreto de prata precipitado foi removido por filtração com um filtro de fibra de vidro, da marca “Schleicher & Schuell”. O filtrado foi arrefecido até à temperatura de 25°C e o excesso de nitrato de prata, nele presente, foi determinado por titulação com uma solução de tiocianato de amónio (0,05 M), na presença de sulfato de amónio e ferro (III).

Este parâmetro, bem como um resumo da metodologia utilizada, são também apresentados no Quadro 4.5.

Quadro 4.5 Parâmetros químicos analisados na fracção líquida dos digeridos das escórias, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos

Parâmetro químico	Norma	Metodologia	Princípio do método/Principal equipamento utilizado
Cl ⁻	NP EN 196-21 (1990)	Volumetria por complexação com nitrato de prata, com extracção prévia utilizando ácido nítrico	Os cloretos são extraídos com ácido nítrico (diluído a 1/3), a quente, e precipitados com nitrato de prata. O cloreto de prata é removido por filtração e o excesso de nitrato de prata, presente no filtrado, é determinado por titulação com tiocianato de amónio (0,05 M), na presença de sulfato de amónio e ferro (III).
As	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Formação de hidretos e quantificação por EAA	O arsénio é convertido nos seus hidretos, pelo borohidreto de sódio, os quais são posteriormente aspirados para o atomizador da absorção atómica. Na quantificação deste metal, foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939, equipado com uma câmara de geração de hidretos e uma atomizador de cabeça cilíndrica.
Hg	ISO 5666/1 (1983)	EAA sem chama, pela técnica do vapor frio	O mercúrio presente nas amostras é convertido a Hg (II) através de uma digestão com permanganato de potássio e peroxidissulfato de potássio, a 95°C. São efectuadas posteriormente as reduções do oxidante, em excesso, com cloreto de hidroxilamónio e do Hg (II), a mercúrio metálico, com cloreto de estanho (II). Por fim, o mercúrio é purgado por uma corrente de gás, à temperatura ambiente, sendo a sua quantificação efectuada por EAA sem chama. Na quantificação deste metal, foi utilizado um espectrómetro de absorção atómica da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939.
Cd Cr (total) Cu Fe Ni Pb Zn	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama	Recorreu-se à quantificação destes metais por injeção directa da fracção líquida dos digeridos num espectrómetro de absorção atómica, da marca “Thermo-Unicam ATI”, modelo 939, utilizando uma chama alimentada pela mistura de ar e acetileno.

⁽¹⁾ EAA: Espectrometria de absorção atómica

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Caracterização visual das escórias, distribuição das partículas por classes de dimensão granulométrica e teores de humidade

Na Fig. 4.3 apresentam-se imagens de pequenas amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1. Embora sejam apenas ilustrativas, estas imagens representam, com algum rigor, a diversidade das características macroscópicas das seis amostras de escórias analisadas, bem como a diversidade da composição das mesmas, relativamente aos materiais visualmente identificáveis.

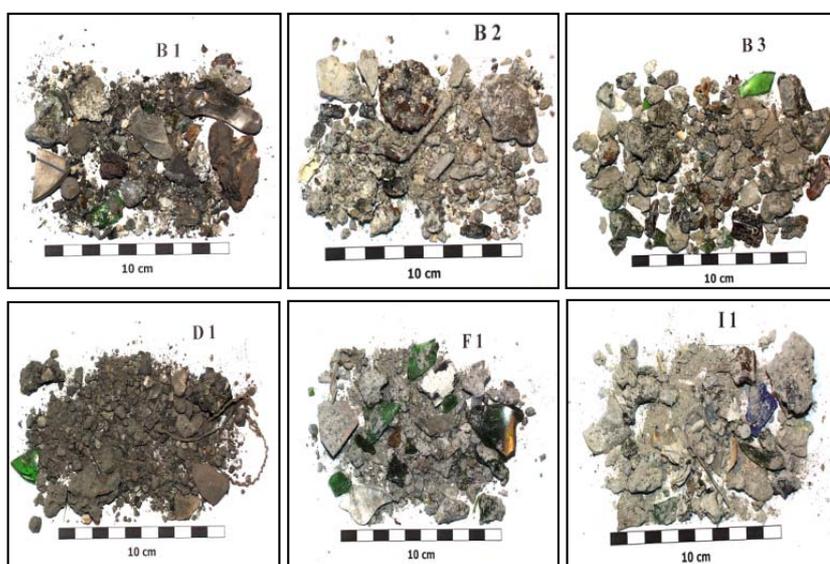


Figura 4.3 Aspecto macroscópico das amostras das escórias B1, B2, B3 (em cima, da esquerda para a direita), D1, F1 e I1 (em baixo, da esquerda para a direita) (imagens oficiais do projecto VALOMAT, gentilmente cedidas pelo Ibac – Universidade Técnica de Aachen)

As amostras das escórias apresentavam colorações cinzentas, variando entre o cinzento claro (amostras B2 e I1) e o cinzento escuro (amostras B1 e D1). A variação das colorações relaciona-se com diversos factores, de entre os quais se destacam os seguintes:

- a) Variabilidade dos materiais que compõe as escórias;
- b) Diferentes níveis de oxidação que os materiais atingiram, durante o processo de combustão;

- c) Variabilidade dos tratamentos a que as escórias foram submetidas, em cada uma das centrais de incineração.

A granulometria das escórias era muito heterogénea, existindo partículas muito diversificadas, quer em termos do tamanho, quer em termos da forma. No que se refere ao tamanho das partículas, a sua distribuição por classes de dimensão, que será apresentada mais adiante, demonstra, claramente, que estas escórias apresentaram uma composição heterogénea, relativamente à presença de partículas finas, médias e grosseiras. Para além disso, existiam, também, diferenças importantes na composição granulométrica registada entre as diferentes escórias. Foi possível identificar visualmente que as amostras B2, D1 e I1 apresentavam uma maior proporção de materiais finos, relativamente às restantes escórias. A amostra B3 era claramente a que apresentava materiais grosseiros em maior proporção.

No que se refere à forma das partículas, esta era também muito heterogénea. Foi possível observar partículas esféricas, cilíndricas ou com formas irregulares muito diversas, com arestas vivas.

Em todas as amostras das escórias foi possível identificar alguns dos materiais que constituíam originalmente os resíduos sólidos submetidos a incineração. Naturalmente que, a maior parte desses materiais são refractários, relativamente às condições de oxidação térmica registadas nos fornos das centrais de incineração. Tratava-se, sobretudo, de porções de vidro e peças metálicas, que não sofrem qualquer alteração durante o processo de combustão.

A amostra da escória B3 foi a que apresentou a maior percentagem de vidro (cerca de 26,5% da massa seca). O menor valor deste constituinte foi registado na amostra da escória D1 (cerca de 1,0% da massa seca).

Relativamente aos materiais metálicos, as maiores fracções foram encontradas nas amostras B2 e B3, com 15,1% e 14,0% (massa seca), respectivamente. A menor fracção foi determinada na amostra da escória F1, com cerca de 5,0% da massa seca.

Para além dos materiais metálicos e do vidro, foi ainda possível identificar materiais que, teoricamente, deveriam ter sofrido oxidação, por via térmica, durante o processo de combustão, nomeadamente o papel. No caso das amostras das escórias B1 e I1, a fracção deste material atingiu percentagens de 3,1% e 1,9% (massa seca), respectivamente. As restantes amostras apresentaram percentagens de papel inferiores a 1,0% (m/m).

As percentagens relativamente elevadas de papel, encontradas nas amostras das escórias B1 e I1, poderão estar associadas quer a diversos factores relacionados com o funcionamento dos fornos destas centrais, quer com os processos de tratamento das escórias.

Por um lado, uma reduzida mistura da massa de resíduos, no interior do forno, conjugada com uma baixa temperatura, poderá estar na origem de maiores teores de papel nas escórias produzidas. Por outro lado, a eventual ausência ou a reduzida eficiência dos processos de remoção de materiais leves, nos sistemas de tratamento das escórias, poderá também explicar o aparecimento de elevadas percentagens de papel, nestes resíduos resultantes da incineração de RSU.

Na Fig. 4.4 apresenta-se a distribuição granulométrica acumulada das amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1. Esta distribuição foi traçada com base nos resultados da crivagem selectiva, realizada com crivos possuindo malhas de dimensões iguais a 0,5, 1, 4, 10 e 40 mm.

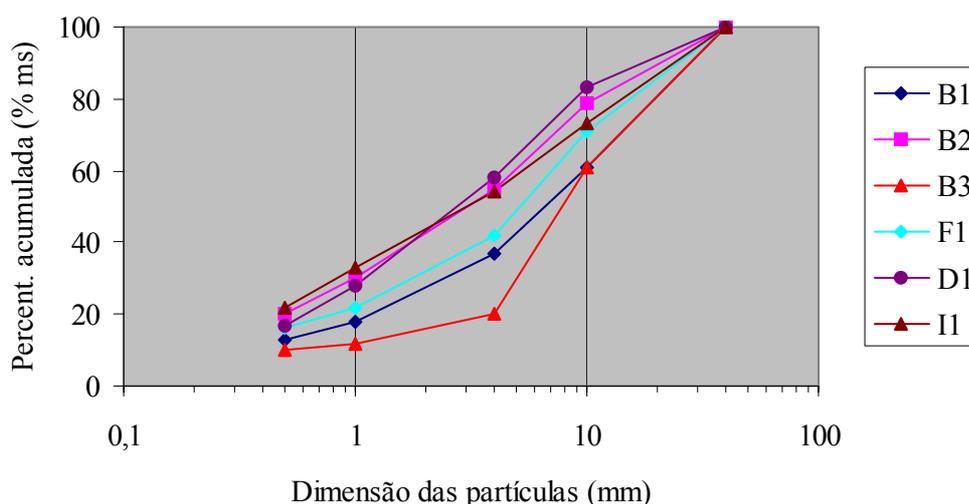


Figura 4.4 Distribuição acumulada das partículas das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1, por diferentes classes granulométricas

A Fig. 4.4 demonstra que todas as amostras de escórias apresentavam partículas com dimensões inferiores a 40 mm.

A amostra B3 registava uma percentagem relativamente reduzida das partículas com dimensão inferior a 4 mm (cerca de 20% ms) e elevadas percentagens das partículas com dimensão superior a esta (cerca de 80% ms). Esta distribuição das partículas pelas fracções de maior dimensão permite incluir esta amostra num grupo granulométrico diferente das restantes escórias, constituído apenas por esta amostra.

É possível constituir um segundo grupo granulométrico, composto pelas escórias B1 e F1. Neste grupo, embora as classes de dimensão inferiores a 0,5 mm e 0,5-1 mm estivessem representadas numa percentagem reduzida (cerca de apenas 10% da massa seca), a fracção de dimensão compreendida entre 1 e 4 mm apresentava maiores percentagens de massa seca do que a que foi registada para a escória B3.

Finalmente, as amostras das escórias B2, D1 e I1 podem ser agrupadas num terceiro grupo granulométrico, caracterizado por uma distribuição muito regular da massa seca das partículas, pelas diferentes classes de dimensão consideradas. Deste conjunto de três amostras, a escória I1 foi a que apresentou a distribuição mais homogénea da massa seca pelas cinco classes granulométricas identificadas.

Os teores de humidade determinados (Quadro 4.6) demonstram que todas as amostras de escórias apresentavam teores de água semelhantes, com excepção da amostra da escória B2, que apresentava um teor inferior aos das restantes (7,9% da mh). O valor médio de humidade, incluindo todas as amostras, era de 14,1% (mh), com um desvio padrão de 3,8% (mh).

Quadro 4.6 Teores de humidade, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1

Escória	Teor de humidade (% massa húmida)
B1	13,3
B2	7,9
B3	14,9
D1	13,0
F1	18,9
I1	16,8
\bar{X} (todos os valores)	14,1
σ (todos os valores)	3,8
\bar{X} (excluindo B2)	15,4
σ (excluindo B2)	2,5

A exclusão do teor de humidade da amostra B2 conduz a um valor médio de 15,4% (mh) e a desvio padrão de 2,5% (mh). Estes valores representam um desvio de +9,2% e -34,2%, respectivamente, relativamente ao valor médio e ao desvio padrão calculados para o conjunto de todas as amostras. Estes desvios poderão ser considerados como significativos, em especial o valor relativo ao desvio padrão, pelo que se conclui que o teor de humidade da amostra da escória B2 era significativamente inferior aos das restantes amostras.

O menor valor de humidade da escória B2 poderá estar relacionado quer com o tipo de sistema de arrefecimento das escórias, utilizado na central de incineração de onde a amostra proveio, quer com a maior eficiência da remoção de água, durante o processo de tratamento destes materiais.

4.4.2 Caracterização elementar das escórias

Os resultados obtidos na caracterização elementar das escórias são apresentados no Quadro 4.7. Estes resultados correspondem aos valores médios calculados em função dos resultados obtidos em três sub-amostras de cada uma das escórias analisadas.

Neste quadro, encontram-se ainda registados os coeficientes de variação de cada parâmetro químico. Os coeficientes de variação, cv , correspondem à percentagem de variação dos desvios padrão, relativamente à média dos dados obtidos para cada uma das amostras. Estes coeficientes foram calculados através da seguinte expressão:

$$cv = \frac{\sigma}{X} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Os resultados obtidos encontram-se incluídos nas gamas de variação apresentadas no Quadro 3.5, do capítulo 3, do presente trabalho.

Do conjunto dos parâmetros químicos analisados, o Fe e os iões Cl^- são os que apresentam as concentrações mais elevadas nas matrizes sólidas de todas as amostras das escórias. O Fe faz parte dos constituintes principais que compõem este tipo de materiais, tendo apresentado concentrações que variaram entre 55 g.kg^{-1} de massa seca, registado na amostra F1, e 112 g.kg^{-1} de massa seca, determinado na amostra D1.

Os cloretos, embora sendo classificados como “constituintes menores”, apresentam concentrações elevadas neste tipo de materiais, atingindo, nas amostras analisadas, concentrações na ordem das unidades de grama, por quilograma de massa seca. Os seus teores variaram entre o valor mínimo de $2,2 \text{ g.kg}^{-1}$ de massa seca, na amostra D1, e o valor máximo de $5,2 \text{ g.kg}^{-1}$ de massa seca, na amostra F1.

Relativamente aos parâmetros Cr total, Cu, Pb e Zn, que, conjuntamente com os cloretos, fazem parte do grupo dos “elementos menores” das escórias, estes elementos químicos apresentaram também concentrações situadas dentro das gamas de valores indicadas na literatura (Quadro 3.5, do capítulo 3).

Quadro 4.7 Composição elementar média das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 e respectivos coeficientes de variação

Parâmetro químico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos das Escórias												Média	σ	cv (%)
			B1		B2		B3		D1		F1		I1				
			Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)											
Cl ⁻	g.kg ⁻¹ ms	3	4,9	15,4	4,8	14,6	3,6	14,3	2,2	15,2	5,2	15,1	4,7	14,3	4,2	1,1	26,8
As	mg.kg ⁻¹ ms	3	11	12,6	6	13,2	7	13,1	3	12,3	18	11,2	14	12,2	10	6	56,6
Cd	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,2	n.a. ⁽³⁾	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	n.a.								
Cr (total)	mg.kg ⁻¹ ms	3	115	11,3	287	11,1	230	12,1	291	11,5	247	11,7	159	12,2	222	71	32,0
Cu	mg.kg ⁻¹ ms	3	532	10,4	1523	11,2	512	10,6	1830	10,5	713	11,3	1802	10,7	1152	633	55,0
Fe	g.kg ⁻¹ ms	3	95	14,8	64	15,2	74	15,3	112	16,5	55	16,2	60	15,7	77	22	29,2
Hg	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,12	n.a.	<0,12	n.a.	<0,12	n.a.	<0,12	n.a.	0,32	9,3	<0,12	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni	mg.kg ⁻¹ ms	3	46	9,4	110	10,2	79	9,3	137	10,6	57	9,9	63	8,7	82	35	42,6
Pb	mg.kg ⁻¹ ms	3	410	12,3	1230	12,9	648	13,7	1560	11,5	1013	13,7	1607	11,8	1078	484	44,9
Zn	mg.kg ⁻¹ ms	3	655	14,6	4026	11,8	988	10,4	2368	11,5	993	12,5	4653	15,1	2281	1712	75,1

⁽¹⁾ n: número de sub-amostras analisadas; ⁽²⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos triplicados de cada amostra das escórias e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽³⁾ n.a.: não aplicável

Deste conjunto de quatro metais, o Cr total foi o que apresentou uma menor variabilidade da sua concentração, nas seis amostras de escórias analisadas. Foi registado um coeficiente de variação de 32,0%, para um valor médio de 222 mg.kg⁻¹ ms e um desvio padrão de 71 mg.kg⁻¹ ms. O teor médio mais elevado de Cr total foi detectado na amostra da escória D1 e o menor teor médio, na amostra da escória B1.

Os metais Cu e Pb apresentaram variabilidades idênticas das suas concentrações, para o conjunto das seis amostras de escórias analisadas, com coeficientes de variação de 55,0 e 44,9%, respectivamente. Os teores médios mais elevados, destes dois metais, foram determinados nos digeridos das amostras das escórias D1, para o Cu, e I1, para o Pb. É ainda de salientar que a amostra da escória D1 apresentou, também, um dos teores médios mais elevados de Pb (1560 mg.kg⁻¹ ms) e que o digerido da amostra I1 apresentou uma das concentrações médias mais elevadas de Cu (1802 mg.kg⁻¹ ms).

Os menores teores médios de Cu e Pb foram registados nos digeridos das amostras das escórias B1, para o Pb, e B3, para o Cu. O teor médio de Pb, no digerido da amostra B3, foi um dos mais reduzidos de entre as amostras analisadas, assim como o teor médio de Cu, no digerido da amostra B1.

O Zn foi o metal que apresentou a maior variabilidade nas concentrações médias, não apenas no conjunto daqueles quatro metais, mas também no conjunto de todos os parâmetros determinados nos digeridos das amostras das escórias. O coeficiente de variação, para as seis amostras analisadas, foi de 75,1%, relativamente a um valor médio de 2281 mg.kg⁻¹ ms e um desvio padrão de 1712 mg.kg⁻¹ ms. O teor médio mais elevado, deste metal, foi detectado na amostra da escória I1 e o menor, na amostra da escória B1.

No que concerne aos parâmetros analisados que se incluem no grupo dos elementos vestigiais, nomeadamente o As, o Cd, o Hg e o Ni, o primeiro aspecto que deve ser realçado relaciona-se com o facto de, em todos os digeridos, as concentrações de Cd terem sido inferiores ao limite de quantificação do método analítico utilizado (0,2 mg.kg⁻¹ ms). De acordo com os valores da literatura, apresentados no Quadro 3.5, do capítulo 3, este metal poderia apresentar concentrações que se situariam entre 0,3 e 70,5 mg.kg⁻¹ ms. Uma vez que todas as concentrações médias, determinadas nas seis amostras de escórias, foram inferiores ao limite inferior daquele intervalo, é possível admitir que os lotes de escórias, submetidos a colheita, foram originados pela combustão de RSU com uma contaminação em Cd eventualmente reduzida.

Uma explicação possível para este facto poderá estar associada à maior eficiência, que actualmente se regista, nos sistemas de recolha separativa de pilhas e baterias, as quais constituíam uma fonte importante de Cd nos sistemas de combustão de RSU.

Para além disso, Chandler *et al.* salientaram, em 1997, que, devido à conhecida toxicidade do Cd, as aplicações deste metal apresentavam um decréscimo muito significativo, em diversos países. Era assim indicado, por aqueles autores, que, num futuro próximo, seria previsível observar-se uma redução deste metal nos RSU e, por consequência, nos resíduos resultantes da sua incineração. É provável que os teores reduzidos detectados, nas escórias analisadas, possam ser também o resultado dessas medidas de redução da utilização do Cd, fazendo já parte do “futuro próximo” que Chandler *et al.* (1997) anteviam.

Relativamente ao mercúrio, dada a sua elevada volatilidade para as temperaturas de combustão médias indicadas para os fornos das centrais de incineração onde decorreram as recolhas das escórias (Quadro 4.3), seria previsível, à partida, que as suas concentrações médias se situassem abaixo do limite de quantificação do método analítico utilizado. O comportamento deste metal, numa central de incineração de RSU, caracteriza-se, de facto, pelas reduzidas concentrações nas escórias e nas cinzas volantes, e por elevadas concentrações nos resíduos resultantes do tratamento dos gases de exaustão. Destacam-se, em particular, os resíduos que são produzidos na fase de injeção de carvão activado, para remoção de substâncias orgânicas e também do Hg.

Não será assim de estranhar que, em cinco das seis amostras analisadas, as concentrações deste metal tivessem sido inferiores ao limite de quantificação do método analítico (0,12 mg.kg⁻¹ ms). Apenas na amostra da escória F1 foi detectado Hg, numa concentração média de 0,32 mg.kg⁻¹ ms. Esta concentração de Hg deixa antever a possibilidade de estar associado, a esta escória, um nível de ecotoxicidade elevado, relativamente ao conjunto das seis escórias analisadas. Este aspecto será avaliado mais adiante, neste capítulo, quando se proceder à análise dos níveis ecotóxicos dos lixiviados das escórias.

Todos os digeridos apresentaram concentrações médias de As e Ni dentro dos limites de concentrações previstos na literatura (Quadro 3.5, do capítulo 3). As concentrações médias de As variaram entre 3 mg.kg⁻¹ ms, na amostra D1, e 18 mg.kg⁻¹ ms, na amostra F1, com um valor médio e um desvio padrão de 10±6 mg.kg⁻¹ ms (coeficiente de variação de 56,6%).

A variabilidade das concentrações médias de Ni foi inferior à observada para o As, com um coeficiente de variação de 42,6%, para um valor médio de 82 mg.kg⁻¹ ms e um desvio padrão

de 35 mg.kg⁻¹ ms. A concentração média mais elevada de Ni foi registada na amostra da escória D1, com um valor de 137 mg.kg⁻¹ ms, e a menor foi determinada no digerido da amostra da escória B1, com um valor de 46 mg.kg⁻¹ ms.

De um modo geral, é possível concluir que, sob o ponto de vista da caracterização química elementar efectuada, as amostras das escórias analisadas podem ser agrupadas em dois conjuntos, caracterizados por diferentes níveis de contaminação com metais. O conjunto das amostras que apresentam os menores níveis de concentrações médias de metais é constituído pelas escórias B1, B2 e B3. O segundo conjunto, que é caracterizado por níveis de concentrações médias de metais mais elevadas, é constituído pelas amostras D1, F1 e I1. Deve, todavia, salientar-se que, mesmo dentro de cada um destes conjuntos, os níveis de contaminação por metais são diferenciados.

Como se referiu anteriormente, muito embora esta caracterização elementar seja importante, para a avaliação dos níveis globais de contaminação das escórias por metais, ela não é determinante na avaliação dos níveis de toxicidade e ecotoxicidade destes materiais. Este condicionamento deve-se ao facto de ser teoricamente reconhecido (Comans *et al.*, 1993; van der Sloot *et al.*, 1997; van der Sloot, 1998; van der Sloot *et al.*, 2001; Lopes, 2002; Dijkstra *et al.*, 2003) que uma percentagem significativa dos metais, que compõem a matriz sólida das escórias, não se encontrar quimicamente disponível para ser mobilizada dessas matrizes.

Com base neste conhecimento, é também previsível que, relativamente às escórias analisadas, uma fracção importante das concentrações médias determinadas não se encontre quimicamente disponível. Torna-se assim fundamental conhecer a dimensão da fracção que é efectivamente mobilizável, sob condições mais próximas das que serão observadas numa situação de eventual valorização. Só desta forma será possível definir, com maior rigor, os seus níveis potenciais de toxicidade e de ecotoxicidade.

4.4.3 Caracterização química dos lixiviados das escórias

4.4.3.1 Parâmetros não metálicos

No Quadro 4.8 apresentam-se os resultados e os coeficientes de variação obtidos na caracterização química dos lixiviados das escórias, relativamente aos parâmetros não metálicos. Os valores indicados, neste quadro, foram obtidos com base em ensaios de lixiviação, realizados sobre três sub-amostras de cada uma das amostras de escórias analisadas. Os resultados representam a massa lixiviável, ou fracção disponível, de cada um

dos parâmetros químicos, por quilograma de massa seca das escórias, nas condições de extração utilizadas para a realização do ensaio de lixiviação.

Os lixiviados caracterizaram-se por apresentarem elevados valores de pH, tendo este parâmetro variado entre 8,9, registado para o lixiviado da amostra da escória B1, e 12,5, determinado no lixiviado da amostra da escória I1. Os valores elevados de pH são característicos dos lixiviados deste tipo de materiais e devem-se à presença de óxidos e hidróxidos, que se formam durante o processo de combustão.

A variabilidade deste parâmetro, entre as seis amostras analisadas, foi relativamente reduzida, com um coeficiente de variação de 11,9%.

É de salientar que a diferença registada entre o maior e o menor valor de pH pode estar associada a diferentes tempos de exposição ao CO₂ atmosférico, desde o momento da produção das escórias, até ao seu armazenamento na central de incineração. A exposição ao CO₂ atmosférico provoca a carbonatação de alguns óxidos e hidróxidos nelas presentes, conduzindo à diminuição do valor do pH. Assim, é previsível que a amostra da escória B1 tivesse, no momento da sua colheita, um tempo de exposição ao CO₂ atmosférico superior ao das restantes escórias, uma vez que o seu valor de pH foi relativamente reduzido quando comparado com os valores típicos para escórias frescas (entre 12 a 13).

Sendo o enxofre um dos elementos principais que constituem os RSU, a sua oxidação, por via térmica, gera a formação de sulfatos em teores elevados, os quais surgem, nas escórias, como um dos compostos principais das suas matrizes. Devido à elevada solubilidade em água, os sulfatos surgem em concentrações elevadas, nos lixiviados das escórias.

Para o caso das amostras analisadas, foram detectados teores médios que variaram entre 66 mg.kg⁻¹ ms (lixiviado da amostra I1) e 1573 mg.kg⁻¹ ms (lixiviado da amostra B1). A elevada variação da concentração média deste composto poderá estar relacionada com diferenças na composição, em enxofre, dos RSU que deram origem às escórias analisadas e/ou com diferentes eficiências de oxidação nos fornos das centrais de incineração, onde aquelas foram produzidas.

No conjunto de compostos que apresentaram elevadas concentrações médias nos lixiviados, são ainda de destacar os cloretos, o carbono orgânico dissolvido e os fluoretos.

Quadro 4.8 Caracterização química média dos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 e respectivos coeficientes de variação, relativamente a parâmetros químicos não metálicos (Lapa *et al.*, 1999, 2001a, 2002b)

Parâmetro químico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos das Escórias												Média	σ	cv (%)
			B1		B2		B3		D1		F1		I1				
			Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)			
Cl ⁻	g.kg ⁻¹ ms	3	3,2	14,5	3,4	15,0	2,8	14,8	0,9	15,3	4,6	15,1	3,8	14,6	3,1	1,2	40,0
Condutividade	mS.cm ⁻¹	3	1,8	12,2	3,0	12,4	1,3	12,0	2,9	13,4	2,8	12,5	7,9	11,7	3,3	2,4	72,0
COD	mg C.kg ⁻¹ ms	3	791	13,2	609	13,7	192	13,2	656	12,8	1517	13,5	1086	12,9	809	452	55,9
F ⁻	mg.kg ⁻¹ ms	3	300,0	12,7	2,0	11,1	7,5	11,4	1300,0	13,2	11,0	12,1	15,0	12,4	272,6	516,6	189,5
Fenóis	mg.kg ⁻¹ ms	3	4,0	12,1	1,1	11,2	<0,5	n.a.	1,8	11,6	5,5	12,2	3,5	11,3	≤3,2	≥1,8	≥55,3
HT ⁽⁴⁾	mg.kg ⁻¹ ms	3	16,3	10,6	37,5	10,9	10,0	11,1	16,2	10,7	20,0	11,5	16,3	12,0	19,4	9,4	48,7
N-NH ₄ ⁺	mg N.kg ⁻¹ ms	3	4,2	11,5	35,0	11,1	7,0	11,4	26,6	12,1	0,3	11,2	5,6	12,4	13,1	14,1	107,7
N-NO ₂ ⁻	mg N.kg ⁻¹ ms	3	<0,5	n.a. ⁽³⁾	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	1,7	12,2	<0,5	n.a.	<1,7	n.a.	n.a.
pH	Sorensen	3	8,9	10,4	12,2	10,3	11,4	10,5	10,6	10,3	12,0	10,6	12,5	11,0	11,3	1,3	11,9
SO ₄ ²⁻	mg.kg ⁻¹ ms	3	1573	13,5	109	13,1	627	14,5	468	13,6	336	13,4	66	12,7	530	553	104,4

⁽¹⁾ n: número de sub-amostras analisadas; ⁽²⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos triplicados de cada amostra das escórias e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽³⁾ n.a.: não aplicável; ⁽⁴⁾ HT: hidrocarbonetos totais

Muito embora os cloretos não sejam classificados no grupo dos constituintes principais das escórias, o carácter ubíquo do cloro, enquanto constituinte de diversas matrizes orgânicas e inorgânicas dos resíduos que são enviados para incineração, faz com que os íões cloreto sejam um dos constituintes das escórias que apresentam uma elevada concentração. A sua elevada solubilidade em água determina que, nos ensaios de lixiviação, estes íões sejam quantificados em concentrações relativamente elevadas.

No caso das seis amostras de escórias analisadas, o teor médio mais elevado de cloretos foi determinado no lixiviado da escória F1 (4,6 g.kg⁻¹ ms) e o menor teor médio foi obtido no lixiviado da escória D1 (0,9 g.kg⁻¹ ms). É ainda de salientar a elevada variabilidade das concentrações médias de cloretos, obtidas nos lixiviados das seis amostras analisadas (cv = 40,0%), a qual poderá estar associada a uma elevada variação do teor do cloro nos RSU que originaram estas escórias.

O carbono orgânico constitui uma das fracções mais importantes de um elemento chave nas centrais de incineração: o carbono. O objectivo último de uma central de incineração de RSU é o da conversão da fracção orgânica do carbono, na sua forma inorgânica mais estável, o CO₂. Pelo facto do CO₂ ser um gás, seria teoricamente previsível que, nas escórias das centrais de incineração de RSU, o teor de carbono fosse muito reduzido.

Todavia, nos sistemas de combustão em massa ocorrem muitos processos de combustões incompletas, devido às variações da temperatura e dos caudais de injeção de ar nos fornos, bem como ao revolvimento pouco eficiente da massa de resíduos submetida a incineração. A combustão incompleta da fracção orgânica do carbono conduz à formação de escórias com teores relativamente elevados de carbono orgânico. A elevada solubilidade de muitos dos compostos orgânicos leva à formação de lixiviados com teores igualmente elevados de carbono orgânico dissolvido.

Os teores médios de carbono orgânico dissolvido, nos lixiviados das seis amostras de escórias analisadas, foram relativamente elevados, tendo variado entre 1517 mg.kg⁻¹ ms, no lixiviado da escória F1, e 192 mg.kg⁻¹ ms, no lixiviado da escória B3. A elevada variabilidade das concentrações médias determinadas é reveladora de uma diferença significativa quer, eventualmente, nas condições de oxidação dos resíduos nos fornos das centrais de incineração, quer porventura nos sistemas de tratamento das escórias.

No que concerne aos fluoretos, é de destacar o elevado teor médio determinado no lixiviado da escória D1 (1300 mg.kg⁻¹ ms). Comparativamente aos teores indicados por Brunner e

Mönch (1986), Reimann (1989) e Chandler *et al.* (1997), este valor pode ser considerado como invulgarmente elevado para uma escória de uma central de incineração de resíduos sólidos urbanos.

Contudo, um aspecto importante, relacionado com o tipo de resíduos incinerados, poderá explicar esta elevada concentração de fluoretos. A central de incineração, onde foi recolhida a amostra D1, embora tenha sido construída especificamente para a incineração de RSU, também recebe e processa resíduos industriais banais. Assim, considerando que os teores de fluoretos, presentes nas escórias, se encontram particularmente associados a resíduos contendo flúor, como, por exemplo, plásticos para usos industriais (tais como o PTFE), é provável que esta escória possa ter sido gerada pela incineração de resíduos caracterizados pela presença de teores particularmente elevados de flúor.

Numa central de incineração, os compostos azotados que constituem os RSU são oxidados, por via térmica, a compostos gasosos de azoto (NO_x). Tal como se indicou no capítulo 2 da presente dissertação, estes compostos são posteriormente removidos dos gases de exaustão, por processos de redução catalítica selectiva ou de redução não catalítica selectiva. Assim, de um ponto de vista teórico, as escórias resultantes da combustão dos RSU deveriam apresentar teores vestigiais de azoto orgânico, amoniacal e dos seus derivados oxidados (nitratos e nitritos).

Os resultados obtidos nos lixiviados das amostras das escórias demonstram, todavia, que, pelo menos, o azoto amoniacal pode apresentar-se em concentrações não desprezáveis. Para este composto de azoto, foram determinadas concentrações médias que variaram entre o valor mínimo de $0,3 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ms}$ (amostra F1) e o valor máximo de $35,0 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ms}$ (amostra B2). A presença do azoto amoniacal, nos lixiviados das escórias, é devida, tal como para o caso dos compostos carbonados, à combustão incompleta dos compostos orgânicos azotados que constituem a matriz sólida dos RSU. A posterior degradação destes compostos, na matriz sólida das escórias, pode originar a formação de azoto amoniacal.

Deve ainda salientar-se que, para os elevados valores de pH que caracterizam as matrizes das escórias, o azoto amoniacal, resultante da degradação dos compostos orgânicos não oxidados, poderá ser convertido a amoníaco, NH_3 , sendo este libertado para a atmosfera circundante. Deste modo, o teor de NH_4^+ não atingirá teores muito elevados nas escórias, pelo menos enquanto os valores de pH forem elevados.

O teor de nitritos é directamente dependente da disponibilidade de azoto amoniacal e da actividade biológica na matriz sólida das escórias. Sendo a primeira limitada pelos elevados valores de pH e a segunda igualmente afectada pelas elevadas concentrações de metais e pelos reduzidos teores de humidade, não será previsível que os nitritos apresentem concentrações elevadas nos lixiviados das escórias. Esta previsão foi confirmada pelos resultados obtidos, tendo-se detectado um teor mensurável de nitritos apenas no lixiviado da escória F1, mas com um valor relativamente reduzido ($1,7 \text{ mg N-NO}_2^- \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ms}$).

Tanto quanto foi possível constatar na bibliografia disponível sobre a caracterização química de escórias resultantes da incineração de RSU, não existem registos relativos às concentrações médias de fenóis, nem de hidrocarbonetos totais nos lixiviados produzidos a partir destes materiais. Não foi assim possível avaliar se as concentrações médias determinadas nos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 correspondem ou não a valores habituais para este tipo de materiais.

É importante salientar, todavia, que, para ambos os parâmetros, foi registada uma variabilidade muito significativa das concentrações médias determinadas nos lixiviados destes materiais. Os coeficientes de variação registados foram de 55,3% e 48,7% para os fenóis e hidrocarbonetos totais, respectivamente. Esta elevada variabilidade poderá estar associada não apenas à variabilidade dos teores de fenóis e hidrocarbonetos totais presentes nas matrizes dos resíduos incinerados, como também às diferentes eficiências de oxidação dos compostos orgânicos, nos fornos das centrais de incineração, onde as amostras das escórias foram colhidas.

4.4.3.2 Parâmetros metálicos

Os resultados obtidos na caracterização química dos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1, relativamente aos parâmetros metálicos, são apresentados no Quadro 4.9. Tal como para os parâmetros químicos não metálicos, os resultados são expressos em unidade de massa solúvel do elemento metálico, por quilograma de massa seca da escória analisada. Também para estes elementos metálicos, os resultados apresentados correspondem a valores médios, determinados nos lixiviados de três sub-amostras, de cada uma das escórias analisadas.

Do conjunto de metais determinados nos lixiviados das escórias, o As, o Cd, o Hg, o Pb e o Zn são considerados como fazendo parte do grupo dos metais voláteis, nas condições de oxidação térmica habitualmente registadas nos fornos das centrais de incineração em massa de RSU.

Quadro 4.9 Caracterização química média dos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 e respectivos coeficientes de variação, relativamente a parâmetros metálicos (Lapa *et al.*, 1999, 2001a, 2002b)

Parâmetro químico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos das Escórias												Média	σ	cv (%)
			B1		B2		B3		D1		F1		I1				
			Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)			
Al	mg.kg ⁻¹ ms	3	<1	n.a. ⁽³⁾	<1	n.a.	<1	n.a.	<1	n.a.	<1	n.a.	<1	n.a.	<1	n.a.	n.a.
As	mg.kg ⁻¹ ms	3	0,10	14,2	0,13	13,8	0,10	14,3	<0,02	n.a.	0,23	14,5	0,11	13,9	≤0,12	≥0,07	≥58,9
Cd	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	n.a.
Cr (total)	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,20	n.a.	3,20	13,1	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<3,20	n.a.	n.a.
Cr (VI)	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,20	n.a.	0,70	12,5	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,70	n.a.	n.a.
Cu	mg.kg ⁻¹ ms	3	2,18	12,2	6,33	12,4	5,20	12,3	11,17	12,3	3,24	11,8	14,85	11,5	7,16	4,90	68,4
Fe	mg.kg ⁻¹ ms	3	3,74	12,5	0,99	11,3	1,20	11,6	6,27	10,9	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	≤2,10	≥2,42	≥115,3
Hg	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	0,210	14,3	<0,012	n.a.	<0,210	n.a.	n.a.
Ni	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	n.a.
Pb	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	10,2	9,5	<10,2	n.a.	n.a.
Zn	mg.kg ⁻¹ ms	3	1,12	10,4	0,64	13,6	2,04	12,5	<0,50	n.a.	1,01	12,4	14,32	11,3	≤3,27	≥5,44	≥166,3

⁽¹⁾ n: número de sub-amostras analisadas; ⁽²⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos triplicados de cada amostra das escórias e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽³⁾ n.a.: não aplicável

Deste conjunto de metais, apenas o Cd apresentou concentrações inferiores ao limite de quantificação, em todos os lixiviados analisados. Estes resultados são concordantes com a caracterização elementar das escórias (Quadro 4.7), na qual já se havia verificado que as escórias analisadas apresentavam teores totais de Cd inferiores ao limite de quantificação do método analítico utilizado.

Relativamente ao Hg e ao Pb, cada um destes elementos foi detectado em concentrações superiores aos respectivos limites de quantificação, em apenas um dos lixiviados das seis amostras analisadas. O Hg foi determinado numa concentração média de $0,210 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ ms}$, no lixiviado da escória F1, e o Pb, no lixiviado da escória I1, no qual apresentou num teor médio de $10,2 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ ms}$.

O resultado analítico do Hg é compatível com a caracterização elementar das escórias (Quadro 4.7), uma vez que a concentração deste elemento, determinada acima do limite de quantificação, foi obtida no lixiviado da única amostra que havia apresentado um teor total quantificável deste elemento na sua matriz sólida.

No caso do Pb, os resultados obtidos indicam que, embora todas as escórias tivessem apresentado, na sua caracterização elementar, concentrações relativamente elevadas deste metal, apenas uma fracção relativamente reduzida do Pb se encontra em condições de ser mobilizado por dissolução em água, nas condições em que o ensaio de lixiviação foi realizado. A amostra I1 apresentou a maior fracção disponível do Pb, o que poderá contribuir para um aumento dos níveis de toxicidade e ecotoxicidade desta amostra.

O As e o Zn foram detectados em concentrações superiores aos limites de quantificação, em todos os lixiviados, excepto no da escória D1. No caso do As, a reduzida concentração, obtida no lixiviado da escória D1, coincide com o menor teor determinado na caracterização elementar das escórias. No caso do Zn, o resultado obtido no lixiviado desta mesma escória poderá estar relacionado com a formação de óxidos de zinco, os quais se caracterizam por reduzidas solubilidades em água.

No que se refere ao grupo dos elementos não voláteis (Al, Cr, Cu, Fe e Ni) nas condições de oxidação térmica de uma central de incineração em massa, deverá ser realçado, em primeiro lugar, que em nenhum dos lixiviados foi detectado Al e Ni em concentrações superiores aos limites de quantificação.

Comparativamente à caracterização elementar, o Ni apresentou uma reduzida fracção solúvel, dado que, tendo sido detectado em concentrações relativamente elevadas naquela caracterização, não foi possível determinar concentrações mensuráveis nos lixiviados das escórias.

O Cr foi determinado em concentrações superiores ao limite de quantificação, mas apenas no lixiviado da escória B2, com um teor médio de $3,20 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ ms}$. Cerca de 21,9% deste valor correspondia a Cr no estado de oxidação +6 ($0,70 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ ms}$). Comparando estes resultados com os obtidos na caracterização elementar das escórias, é possível concluir que a fracção solúvel deste metal foi reduzida em todas as amostras analisadas.

Os teores elevados de Cu e Fe, presentes na matriz sólida das escórias analisadas (Quadro 4.7), e a sua elevada solubilidade em água explicam as concentrações relativamente elevadas destes metais nos lixiviados da maioria das escórias analisadas. É de salientar, todavia, o facto das amostras F1 e I1 terem originado lixiviados com concentrações de Fe inferiores ao limite de quantificação.

No Quadro 4.10 apresentam-se os valores das fracções solúveis, ou fracções disponíveis, expressas em percentagem dos parâmetros químicos que foram simultaneamente analisados aquando da caracterização elementar das escórias e da caracterização química dos seus lixiviados. Estas fracções foram calculadas com base nas concentrações médias obtidas para cada parâmetro, em ambas as caracterizações químicas.

Os resultados apresentados no Quadro 4.10 indicam que, nas condições do ensaio de lixiviação utilizado, os cloretos e o mercúrio foram os parâmetros químicos cujas fracções solúveis foram percentualmente mais elevadas. Os cloretos apresentaram uma fracção solúvel média de 70,7%, tendo variado entre 40,9%, para a escória D1, e 88,5%, para a escória F1. Relativamente à única amostra de escória que apresentou mercúrio na sua caracterização elementar (amostra F1), foi possível recuperar, através do ensaio de lixiviação, cerca de 65,6% da massa total de Hg presente na matriz desta escória.

Os restantes metais apresentaram taxas de solubilidade próximas ou muito inferiores a 1,0%. De entre estes metais, o As foi o que apresentou a maior fracção de solubilidade média, com um valor de 1,2% da massa total presente na matriz das escórias. O valor de solubilidade máxima deste metal foi registado para a amostra de escória B2, com um valor de 2,2%. O valor de menor solubilidade foi calculado para a escória D1, com um valor inferior a 0,7%.

Quadro 4.10 Fracções solúveis dos cloretos e dos elementos metálicos determinados na caracterização elementar das escórias e na caracterização química dos seus lixiviados

Parâmetro químico	Unidade	Códigos das Escórias						Média	σ	cv ⁽¹⁾ (%)
		B1	B2	B3	D1	F1	I1			
Cl ⁻	%	65,3	70,8	77,8	40,9	88,5	80,9	70,7	16,64	23,5
As	%	0,9	2,2	1,4	<0,7	1,3	0,8	1,2	0,55	45,9
Cd	%	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	n.a. ⁽²⁾	n.a.
Cr (total)	%	<0,2	1,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	≤0,3	≥0,41	≥150,1
Cu	%	0,4	0,4	1,0	0,6	0,5	0,8	0,6	0,25	40,2
Fe	%	0,004	0,002	0,002	0,006	<0,001	<0,001	≤0,003	≥0,002	≥66,7
Hg	%	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	65,6	<10,0	<65,6	n.a.	n.a.
Ni	%	<0,4	<0,2	<0,3	<0,1	<0,4	<0,3	<1,7	n.a.	n.a.
Pb	%	<0,12	<0,04	<0,08	<0,03	<0,05	0,63	<0,63	n.a.	n.a.
Zn	%	0,17	0,02	0,21	<0,02	0,10	0,31	≤0,16	≥0,11	≥68,8

⁽¹⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média das fracções solúveis de cada amostra das escórias e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽²⁾ n.a.: não aplicável

As fracções lixiviáveis dos metais Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn podem ser consideradas como sendo praticamente residuais, quando comparadas com os teores totais destes metais presentes nas matrizes sólidas das escórias analisadas.

Os resultados obtidos para as fracções solúveis permitem concluir que a avaliação do potencial tóxico das escórias, através da sua composição elementar, é inadequada. Ela traduz, com efeito, um nível tóxico potencial muito superior ao que poderá ser observado em condições de exposição ambiental. É assim preferível avaliar o potencial tóxico através da utilização de ensaios de lixiviação, que permitam determinar a massa efectivamente lixiviável dos elementos químicos considerados como críticos para essa avaliação.

4.4.3.3 Classificação do potencial tóxico intrínseco das escórias, tendo por base a proposta francesa CEMWE modificada

A comparação dos resultados analíticos obtidos nos lixiviados das escórias, com os limites máximos indicados na proposta francesa CEMWE (Quadro 4.2), foi efectuada após a conversão das unidades de concentração, apresentadas nos Quadros 4.8 e 4.9, para unidades de massa das substâncias poluentes, por unidade de volume de lixiviado. Esta conversão foi realizada com base na razão L/S de 10 L.kg⁻¹, utilizada no ensaio de lixiviação. Os desvios das concentrações (expressas em massa por unidade de volume), associadas aos teores de humidade das amostras, foram considerados como sendo desprezáveis.

A comparação realizada permitiu registar os seguintes aspectos:

- a) **Escória B1** – Esta escória apresentou um lixiviado com uma concentração média de fenóis (0,40 mg.L⁻¹) superior ao limite máximo definido na proposta francesa de regulamento técnico (0,1 mg.L⁻¹);
- b) **Escória B2** – Esta amostra apresentou um lixiviado com um teor médio de fenóis (0,11 mg.L⁻¹) praticamente idêntico ao respectivo limite máximo e um teor médio de Cu (0,633 mg.L⁻¹) superior ao respectivo limite máximo (0,5 mg.L⁻¹);
- c) **Escória B3** – No lixiviado desta escória, apenas a concentração média do elemento cobre (0,520 mg.L⁻¹) foi ligeiramente superior ao respectivo limite máximo;
- d) **Escória D1** – No lixiviado desta escória foi determinada uma concentração média de fenóis (0,18 mg.L⁻¹) sensivelmente superior ao limite máximo e um teor médio de Cu (1,117 mg.L⁻¹) também superior ao respectivo limite;

- e) **Escória F1** – Esta amostra de escória produziu um lixiviado caracterizado por uma concentração média de fenóis ($0,55 \text{ mg.L}^{-1}$) superior ao limite máximo definido na proposta francesa CEMWE;
- f) **Escória I1** – O lixiviado desta escória caracterizou-se por concentrações médias de fenóis ($0,35 \text{ mg.L}^{-1}$), de Cu ($1,485 \text{ mg.L}^{-1}$) e Pb ($1,02 \text{ mg.L}^{-1}$) superiores aos respectivos limites máximos definidos na proposta francesa CEMWE.

De um modo global, é possível concluir que todas as amostras das escórias analisadas apresentaram um carácter tóxico intrínseco. Todavia, os níveis tóxicos, associados a cada uma das amostras, foram diferentes, uma vez que o número, o tipo e as concentrações em que os parâmetros químicos excederam os limites máximos foram diferenciados entre as seis amostras de escórias.

Considerando que um dos objectivos da tarefa que a empresa INERTEC iria executar, no seguimento desta caracterização, consistia no desenvolvimento de diferentes formulações, para os novos materiais, com base em mais do que uma das escórias analisadas, surgiu a necessidade de se quantificar os níveis tóxicos associados a cada uma delas. Só deste modo seria possível a sua ordenação em função desses níveis.

Esta ordenação permitiu efectuar uma selecção das escórias em função dos seus níveis tóxicos, de modo a ser possível o desenvolvimento de formulações com base em diferentes materiais residuais, caracterizados por potenciais tóxicos diversos.

4.4.3.4 Ordenação das escórias em função do nível de toxicidade

A quantificação do nível de toxicidade, de cada uma das escórias, foi realizada com base num índice de toxicidade química, desenvolvido pela equipa da UBiA/FCT/UNL. Neste índice de toxicidade, as amostras são ordenadas em função das concentrações médias dos parâmetros químicos analisados nos seus lixiviados. Essa ordenação é realizada com base na utilização dos limites máximos definidos na proposta de regulamento técnico CEMWE.

Em termos práticos, o índice desenvolve-se através dos seguintes cinco passos sucessivos:

- a) Ordenação dos parâmetros químicos analisados, por ordem decrescente de perigosidade, em função dos respectivos limites máximos – Esta ordenação é realizada pela comparação dos limites máximos, desde que estes se expressem nas mesmas unidades. Aos menores limites máximos estão associados parâmetros químicos com elevada toxicidade. Por

oposição, aos maiores limites máximos estão associados parâmetros químicos caracterizados por uma menor toxicidade;

- b) Cálculo do Equivalente de Toxicidade (ET) de cada parâmetro químico – O ET é calculado pela divisão do menor limite máximo encontrado no passo anterior (alínea a)), pelo limite máximo definido para cada parâmetro;
- c) Cálculo da Toxicidade Relativa (TR) associada a cada parâmetro químico – A TR é calculada através da multiplicação do ET, de cada parâmetro químico, pela sua concentração determinada num dado lixiviado;
- d) Cálculo do Nível de Toxicidade (NT) de cada amostra – O NT é determinado pela soma dos valores das TR, calculadas para cada parâmetro químico;
- e) Ordenação das amostras em função dos valores do NT, calculados para cada amostra.

No Quadro 4.11 apresentam-se, pormenorizadamente, os resultados obtidos na aplicação deste índice de toxicidade aos dados analíticos determinados nos lixiviados das escórias.

Os valores de TR indicados com o sinal "menor do que", "<", resultaram da multiplicação dos valores do ET pelas concentrações dos parâmetros químicos inferiores aos limites de quantificação. Deste modo, os níveis de toxicidade calculados correspondem aos níveis máximos de toxicidade que seriam registados se, para os parâmetros em que as concentrações foram inferiores aos limites de quantificação, esses teores fossem iguais a esses limites. Em termos reais, os níveis de toxicidade das escórias tenderão a ser inferiores aos valores indicados no Quadro 4.11.

A ordenação das amostras das escórias, em função do nível crescente de toxicidade, é apresentada na Fig. 4.7. A ordenação das amostras permite concluir que a escória que apresentava o menor nível de toxicidade era a B3 (NT: <0,1178) e a escória com o maior nível de toxicidade, a I1 (NT: <0,4962). É também possível distinguir, entre as amostras com níveis intermédios de toxicidade, dois grupos caracterizados por níveis de toxicidade diferentes entre si e distintos dos níveis determinados para as escórias B3 e I1. O primeiro grupo compreende as amostras B2, D1 e B1, sendo caracterizado por níveis de toxicidade compreendidos no intervalo [0,2000; 0,3000]. O segundo grupo compreende unicamente a amostra F1 que apresenta um nível de toxicidade superior ao grupo anterior e próximo do valor de NT de 0,4000.

Quadro 4.11 Níveis de toxicidade das amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1, em função da caracterização química dos seus lixiviados e dos limites máximos indicados na proposta francesa de regulamento técnico CEMWE (Lapa *et al.*, 1999, 2001a, 2002b)

Parâmetros Químicos	Limites Máximos CEMWE (mg.L ⁻¹)	Equivalente de Toxicidade (ET)	Códigos das escórias					
			B1	B2	B3	D1	F1	I1
			Toxicidade Relativa (TR)					
As	0,05	0,05/0,05=1	1*0,01=0,01	0,013	0,01	<0,002	0,023	0,011
Hg	0,05	0,05/0,05=1	1*(<)0,0012=(<)0,0012	<0,0012	<0,0012	<0,0012	0,021	<0,0012
Fenóis	0,1	0,05/0,1=0,5	0,5*0,40=0,2	0,055	<0,025	0,09	0,275	0,175
Cr (VI)	0,1	0,5	<0,01	0,035	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	0,2	0,25	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Cr (total)	0,5	0,1	<0,002	0,032	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cu	0,5	0,1	0,0218	0,0633	0,052	0,1117	0,0324	0,1485
Ni	0,5	0,1	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Pb	0,5	0,1	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,102
Zn	2	0,025	0,0028	0,0016	0,0051	<0,00125	0,002525	0,0358
HT	10	0,005	0,00815	0,01875	0,005	0,0081	0,01	0,00815
Nível de Toxicidade das amostras (NT) (somatório dos valores de TR)			<0,2635	<0,2274	<0,1178	<0,2338	<0,3834	<0,4962

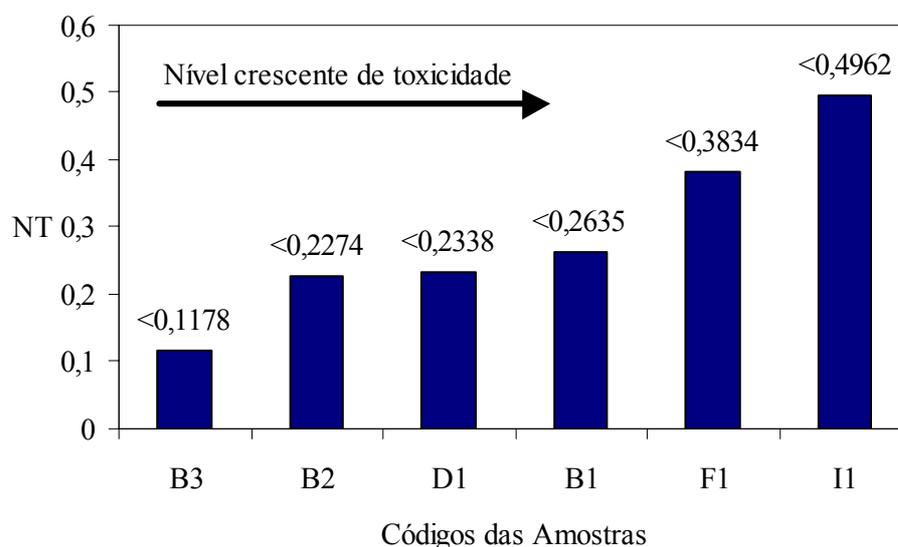


Figura 4.5 Ordenação das amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1, em função do nível crescente de toxicidade dos lixiviados (Lapa *et al.*, 1999, 2001a, 2002b)

4.4.4 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados das escórias

4.4.4.1 Resultados obtidos nos ensaios com bioindicadores

Os resultados obtidos na caracterização ecotoxicológica dos lixiviados das escórias são apresentados no Quadro 4.12. Os dados apresentados neste quadro correspondem a valores médios resultantes da análise de três lixiviados, produzidos a partir de três sub-amostras de cada uma das escórias. Os coeficientes de variação, associados a cada valor médio, são também indicados no Quadro 4.12.

A inibição da luminescência das bactérias da espécie *Vibrio fischeri* foi avaliada para os períodos de exposição de 15 e 30 minutos, quer nos ensaios em que não se efectuou a correcção do pH inicial dos lixiviados, quer nos ensaios em que tal foi realizado. Nos ensaios em que se procedeu à correcção dos valores iniciais do pH dos lixiviados, esses valores foram corrigidos com ácido nítrico, para valores incluídos no intervalo óptimo de crescimento da bactéria ([6,0; 8,0]). Os restantes ensaios biológicos foram realizados apenas com os valores iniciais do pH dos lixiviados.

O lixiviado da escória B1 não apresentou ecotoxicidade para a bactéria *V. fischeri*, em nenhum dos valores de pH testados, nem mesmo para nenhum dos tempos de exposição ensaiados. Um resultado semelhante foi observado para os bioindicadores *D. magna* e *L. sativa*. Apenas para a microalga *P. subcapitata* foi possível detectar ecotoxicidade no lixiviado da escória B1, embora com um valor relativamente reduzido ($CE_{50} - 72 \text{ h} = 26\%$).

Quadro 4.12 Caracterização ecotoxicológica média dos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 e respectivos coeficientes de variação (Lapa et al., 1999, 2001a, 2002b)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro Ecotoxicológico	Unidade	n ⁽¹⁾	Código das Escórias											
					B1		B2		B3		D1		F1		I1	
					Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)
<i>Vibrio fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	>99	n.a. ⁽³⁾	5	9,9	10	10,5	5	11,2	4	9,5	1	9,2
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	>99	n.a.	<1	n.a.	9	10,3	<1	n.a.	<1	n.a.	<1	n.a.
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	>99 pH=7,2	n.a.	78 pH=7,4	10,2	>99 pH=7,4	n.a.	75 pH=7,6	9,3	>99 pH=7,4	n.a.	59 pH=7,4	9,5
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	3	7	14,2	0,4	12,9	1	14,5	2	13,7	2	14,3	0,6	14,8
		CE ₅₀ – 72 h	%	3	26	13,3	5	15,1	3	12,7	24	12,2	22	13,5	2	14,3
<i>Daphnia magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	3	>95	n.a.	<1	n.a.	1	8,2	6	7,4	7	8,0	10	7,5
<i>Lactuca sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	3	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.

⁽¹⁾ n: número de sub-amostras analisadas; ⁽²⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos valores dos parâmetros ecotoxicológicos de cada sub-amostra das escórias e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽³⁾ n.a.: não aplicável

Os lixiviados das restantes amostras de escórias apresentaram níveis relativamente elevados de ecotoxicidade para os bioindicadores *V. fischeri*, *P. subcapitata* e *D. magna*. É de salientar, contudo, que os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados das escórias D1 e F1, para a microalga *P. subcapitata*, foram relativamente reduzidos, quando comparados com os níveis de ecotoxicidade registados para os bioindicadores *V. fischeri* e *D. magna*. Esta observação sugere a existência de diferenças de sensibilidade entre os bioindicadores utilizados, relativamente aos níveis ecotóxicos dos lixiviados analisados.

Contudo, deve salientar-se que essas diferenças de sensibilidade são pouco acentuadas para os bioindicadores *V. fischeri*, *P. subcapitata* e *D. magna*, uma vez que estes organismos apresentaram respostas consistentes para todos os lixiviados analisados. Apenas o bioindicador *L. sativa* demonstrou não ser sensível para os níveis ecotóxicos dos lixiviados das escórias analisadas, dado que não foi observada qualquer diferença significativa na germinação deste vegetal, para todos os lixiviados ensaiados.

A correcção dos valores do pH de todos os lixiviados, para valores situados no intervalo óptimo de crescimento da bactéria *V. fischeri*, traduziu-se numa redução significativa dos seus níveis ecotóxicos. Esta redução da ecotoxicidade dos lixiviados poderá estar associada aos seguintes factores:

a) **Redução do nível ecotóxico associado ao valor inicial do pH do lixiviado** – A actividade metabólica da bactéria poderá ser afectada pelo facto do valor inicial do pH do meio de cultura, que contém lixiviado, não se situar no intervalo óptimo de crescimento, podendo traduzir-se numa redução efectiva da sua emissão de luz.

A correcção do valor inicial do pH do lixiviado, para um valor situado no intervalo óptimo, poderá reduzir o efeito negativo daquele parâmetro sobre a actividade metabólica da bactéria. Esta redução traduzir-se-á em níveis de emissão de luz muito próximos dos registados no ensaio de controlo, o qual é realizado na ausência de qualquer lixiviado;

b) **Redução do nível ecotóxico por precipitação química de metais** – É reconhecido que a actividade metabólica da bactéria *V. fischeri* é afectada pela presença, no meio de cultura, de alguns metais, em concentrações superiores ao limiar de ecotoxicidade.

A correcção dos valores iniciais do pH dos lixiviados, de valores próximos de 12,0 para valores em torno de 7,0, pode reduzir a solubilidade de alguns metais, reduzindo, consequentemente, a sua biodisponibilidade para a bactéria.

No que concerne à questão relacionada com a importância relativa dos parâmetros pH e elementos metálicos nos níveis ecotóxicos das escórias brutas, o trabalho realizado não permite inferir nenhuma conclusão inequívoca sobre o efeito destes parâmetros químicos naqueles níveis ecotóxicos. Esta questão parece constituir um tema importante para estudos futuros.

4.4.4.2 Classificação do potencial ecotóxico intrínseco das escórias, tendo por base a proposta francesa CEMWE modificada

A comparação dos resultados ecotoxicológicos médios, obtidos nos lixiviados das escórias (Quadro 4.12), com os limites mínimos definidos na proposta técnica francesa CEMWE (Quadro 4.2), permite sustentar as seguintes conclusões:

- a) **Escória B1** – Todos os parâmetros ecotoxicológicos médios apresentaram valores superiores aos limites mínimos definidos na proposta técnica CEMWE;
- b) **Escória B2** – Os parâmetros ecotoxicológicos médios determinados para *V. fischeri* (CE₅₀ – 30 min, sem correcção do pH < 1%) e para *D. magna* (CE₅₀ – 48 h < 1%) foram muito inferiores aos limites mínimos definidos na proposta francesa. O parâmetro ecotoxicológico médio, relativo ao indicador *P. subcapitata* (CE₂₀ – 72 h = 0,4%), foi superior ao limite mínimo indicado naquela proposta técnica;
- c) **Escórias B3, D1, F1 e I1** – As observações são semelhantes às indicadas para o lixiviado da escória B2. Deve salientar-se, contudo, que, para o lixiviado da escória B3, o parâmetro ecotoxicológico relativo ao bioindicador *V. fischeri*, e para a escória I1, o parâmetro associado ao bioindicador *D. magna*, apresentaram valores muito próximos, ou, até mesmo, iguais, aos limites mínimos definidos na proposta francesa CEMWE. Para estes dois bioindicadores, os níveis de ecotoxicidade destas duas amostras de escórias foram inferiores aos níveis determinados para o lixiviado da escória B2.

Em termos globais, é possível concluir que, segundo a proposta técnica francesa CEMWE e de acordo os resultados ecotoxicológicos obtidos, a escória B1 foi a única amostra que não apresentou um nível significativo de ecotoxicidade. As restantes escórias analisadas foram classificadas como possuindo carácter ecotóxico, devido, nomeadamente, aos níveis de ecotoxicidade que apresentaram em relação os bioindicadores *V. fischeri* e *D. magna*.

Tal como foi registado para a caracterização química, também a caracterização ecotoxicológica indicou a existência de diferentes níveis ecotóxicos, associados a cada uma das amostras de escórias. Tornou-se assim necessário proceder à ordenação das escórias, em função do nível ecotóxico que apresentaram. Para o efeito utilizou-se o sistema TCS (“Toxicity Classification System”), o qual foi desenvolvido pelo Professor Persoone (1999). Este sistema, bem como os resultados da sua aplicação aos dados ecotoxicológicos das escórias, são apresentados no sub-capítulo seguinte.

4.4.4.3 Ordenação das escórias em função do nível de ecotoxicidade, recorrendo ao sistema TCS

O sistema TCS foi desenvolvido com o objectivo de agregar os resultados obtidos em diferentes ensaios ecotoxicológicos, de modo a que estes fossem convertidos num único valor. Este valor representaria o nível global de ecotoxicidade da amostra analisada (Persoone, 1999).

Neste sistema, os resultados dos ensaios ecotoxicológicos são expressos em Unidades de Toxicidade (UT), através da seguinte equação:

$$UT = \frac{1}{a} \cdot 100 \quad (4.7)$$

na qual, a representa os valores de CE_{50} ou CI_{50} , determinados nos ensaios biológicos. Posteriormente, os valores de UT, de cada ensaio biológico, são classificados numa das cinco classes de ecotoxicidade propostas no sistema TCS. No presente trabalho, as cinco classes de ecotoxicidade, propostas pelo Professor Persoone (1999), foram reduzidas para as quatro classes seguidamente definidas:

- a) **Classe 1 – Nível de ecotoxicidade não significativo.** Nesta classe, os valores de UT são inferiores à unidade ($UT < 1$), o que corresponde a valores de CE_{50} ou CI_{50} superiores a 100%;
- b) **Classe 2 – Nível de ecotoxicidade pouco significativo.** Nesta classe, os valores de UT situam-se no intervalo compreendido entre 1 e 10 ($1 \leq UT < 10$), o que corresponde a valores de CE_{50} ou CI_{50} situados no intervalo]10%; 100%];

- c) **Classe 3 – Elevado nível de ecotoxicidade.** Nesta classe, os valores de UT situam-se no intervalo compreendido entre 10 e 100 ($10 \leq UT < 100$), correspondendo a valores de CE_{50} ou CI_{50} compreendidos no intervalo]1%; 10%];
- d) **Classe 4 – Nível de ecotoxicidade muito elevado.** Para esta classe, os valores de UT são iguais ou superiores a 100 ($UT \geq 100$), o que equivale a valores de CE_{50} ou CI_{50} iguais ou inferiores a 1%.

Relativamente à versão original do sistema TCS, a classe de ecotoxicidade que foi eliminada corresponde a uma classe que permitiria dividir a Classe 1, acima referida, em duas classes de ecotoxicidade. Essas duas classes seriam definidas em função das concentrações mais elevadas para as quais não tivessem sido observados efeitos ecotóxicos (NOEC, "Non observed effect concentration") e do facto dos valores de NOEC serem inferiores ou superiores a um valor de concentração de 100%. Uma vez que, no conjunto de ensaios biológicos realizados, os valores de NOEC não foram determinados, tornou-se possível a simplificação destas duas classes, fundindo-as na Classe 1, indicada anteriormente.

A cada valor de UT é atribuído, posteriormente, uma pontuação de ensaio, P , de acordo com as seguintes condições:

- a) Se $UT < 1$, então $P=1$;
- b) Se $1 \leq UT < 10$, então $P=2$;
- c) Se $10 \leq UT < 100$, então $P=3$;
- d) Se $UT \geq 100$, então $P=4$.

Seguidamente, procede-se ao cálculo do índice ponderado, NE (Nível de Ecotoxicidade), de acordo com a seguinte expressão:

$$NE = \frac{\sum_{m=1}^n P_m}{n} \quad (4.8)$$

Nesta expressão, P_m representa as pontuações obtidas nos n ensaios ecotoxicológicos realizados, em cada uma das amostras. Quanto mais elevado for o valor do índice ponderado,

NE , mais elevado será o nível de ecotoxicidade da amostra para a qual esse valor foi calculado.

A variabilidade das respostas biológicas, obtidas nos ensaios ecotoxicológicos, poderá ser avaliada através do cálculo do índice ponderado, NE' , expresso em percentagem, recorrendo-se à seguinte expressão:

$$NE'(\%) = \frac{M}{\text{Máx } P_m} \quad (4.9)$$

na qual, $Máx P_m$ representa o maior valor das pontuações de ensaio atribuídas aos ensaios ecotoxicológicos, realizados numa dada amostra. Quanto mais próximo de 100% se encontrar o valor do índice NE' , menor será a variabilidade das respostas biológicas obtidas para uma dada amostra.

No Quadro 4.13 apresentam-se os resultados obtidos pela aplicação do sistema TCS aos dados ecotoxicológicos médios, determinados nos lixiviados das amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1. Na aplicação deste sistema, consideraram-se duas simplificações dos resultados experimentais obtidos:

- a) Nos casos em que os valores de CE_{50} foram superiores a 95% ou a 99%, considerou-se que estes limites de detecção eram equivalentes ao valor de 100%, pelo que se atribuiu o valor <1 às respectivas UT;
- b) Nos casos em que os valores de CE_{50} foram inferiores a 1%, considerou-se que os valores das UT eram superiores a 100%, correspondendo estes a uma das duas situações possíveis para a atribuição da pontuação de ensaio $P=4$ ($UT>100\%$ ou $UT=100\%$).

No Quadro 4.13 apresentam-se, também, os níveis de ecotoxicidade global calculados para os valores de ecotoxicidade determinados com e sem correcção do pH inicial do lixiviado, relativamente ao bioindicador *V. fischeri*.

Relativamente à situação em que o pH do lixiviado não foi corrigido antes da realização do ensaio biológico com *V. fischeri*, todas as amostras apresentaram variabilidades relativamente reduzidas nas respostas biológicas. É de destacar, todavia, que essa variabilidade não foi idêntica em todas as amostras de lixiviados. A amostra que registou a maior homogeneidade das respostas biológicas foi a escória B2 ($NE'=75,0\%$) e as que apresentaram a maior heterogeneidade foram as escórias B1, D1 e F1 ($NE'=62,5\%$).

Quadro 4.13 Resultados da aplicação do sistema TCS aos dados ecotoxicológicos médios obtidos nos lixiviados das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1 (Lapa *et al.*, 1999, 2001a, 2002b)

Indicador Ecotoxicológico	Parâmetro Ecotoxicológico Considerado	Parâmetro TCS	Unidade	Código das Escórias					
				B1	B2	B3	D1	F1	I1
<i>Vibrio fischeri</i>	CE ₅₀ – 30 min sem correcção do pH	UT	n.a. ⁽¹⁾	<1	>100	11,11	>100	>100	>100
		P	n.a.	1	4	3	4	4	4
	CE ₅₀ – 30 min com correcção do pH	UT	n.a.	<1	1,28	<1	1,33	<1	1,69
		P	n.a.	1	2	1	2	1	2
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CE ₅₀ – 72 h sem correcção do pH	UT	n.a.	3,85	20	33,33	4,17	4,55	50,00
		P	n.a.	2	3	3	2	2	3
<i>Daphnia magna</i>	CE ₅₀ – 48 h sem correcção do pH	UT	n.a.	<1	>100	100	16,67	14,29	10,00
		P	n.a.	1	4	4	3	3	3
<i>Lactuca sativa</i>	CI ₅₀ – 7 d sem correcção do pH	UT	n.a.	<1	<1	<1	<1	<1	<1
		P	n.a.	1	1	1	1	1	1
Nível de Ecotoxicidade das amostras (NE) (sem correcção do pH no ensaio com <i>V. fischeri</i>)			n.a.	1,25	3,00	2,75	2,50	2,50	2,75
Nível de variabilidade das respostas biológicas (NE') (sem correcção do pH no ensaio com <i>V. fischeri</i>)			%	62,5	75,0	68,8	62,5	62,5	68,8
Nível de Ecotoxicidade das amostras (NE) (com correcção do pH no ensaio com <i>V. fischeri</i>)			n.a.	1,25	2,50	2,25	2,00	1,75	2,25
Nível de variabilidade das respostas biológicas (NE') (com correcção do pH no ensaio com <i>V. fischeri</i>)			%	62,5	62,5	56,3	66,7	58,3	75,0

⁽¹⁾ n.a.: não aplicável

A ordenação das escórias, em função do nível ecotóxico crescente, calculado com base na aplicação do sistema TCS aos resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados, é apresentada na Fig. 4.8.

Esta ordenação permite concluir que, na situação da não correcção do pH inicial do lixiviado para o ensaio biológico com *V. fischeri*, a amostra da escória B1 foi a que apresentou o menor nível ecotóxico (NE=1,25). Em situação oposta encontrava-se a amostra da escória B2, para a qual foi calculado o maior nível ecotóxico (NE=3,00).

No que concerne aos níveis ecotóxicos determinados na situação da correcção inicial do pH dos lixiviados, para o ensaio com *V. fischeri*, observou-se uma redução dos níveis globais de ecotoxicidade. Esta redução resulta da diminuição acentuada dos valores de CE₅₀, verificada no ensaio com aquela bactéria, após a correcção do pH dos lixiviados.

A posição relativa das escórias, no sistema ordenado em função dos respectivos níveis de ecotoxicidade, não foi substancialmente alterada quando se procedeu à correcção do pH dos lixiviados, antes da realização do ensaio com *V. fischeri*.

Com efeito, registou-se apenas a alteração da posição relativa das escórias D1 e F1. Para o caso em que se procedeu à correcção do pH dos lixiviados, a escória D1 apresentou um nível de ecotoxicidade ligeiramente superior ao da escória F1. Na situação original, isto é, sem correcção do pH dos lixiviados, estas escórias apresentaram níveis iguais de ecotoxicidade relativa.

4.4.5 Selecção das escórias para a produção dos novos materiais

Os resultados obtidos nos índices químico e ecotoxicológico, acima apresentados, foram integrados, pelas empresas Soletanche-Bachy e Inertec, num sistema de decisão que utilizava, em simultâneo, os resultados obtidos nos seguintes critérios de selecção das escórias:

- a) Critério da qualidade física, que se baseou nos resultados da caracterização física das escórias, realizada pelas equipas da Soletanche-Bachy, Inertec e do Ibac-Universidade Técnica de Aachen;
- b) Critério da qualidade mineralógica, que integrava os resultados obtidos pelo Ibac-Universidade de Aachen, na caracterização mineralógica das escórias;

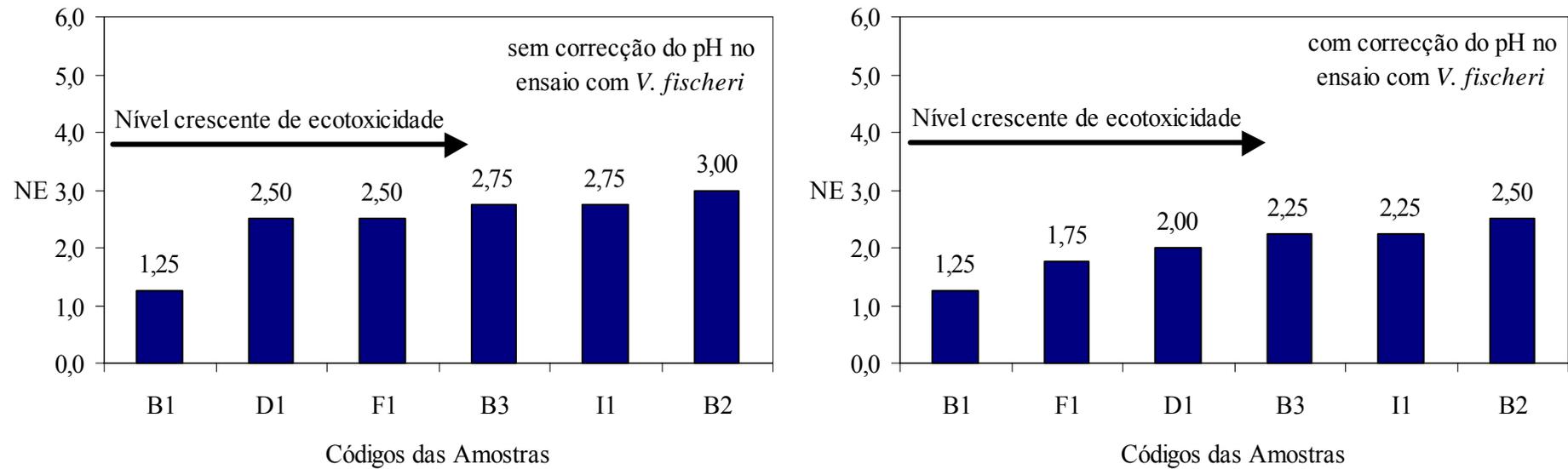


Figura 4.6 Ordenação das amostras das escórias B1, B2, B3, D1, F1 e I1, em função do nível crescente de ecotoxicidade dos lixiviados, para as situações em que o pH inicial dos lixiviados foi ou não corrigido, relativamente ao bioindicador *V. fischeri* (Lapa *et al.*, 1999, 2001a, 2002b)

- c) Critério do potencial poluente, que integrou os resultados dos ensaios de lixiviação química, em condições de pH controlado e em condições de libertação dinâmica, os quais foram realizados pela equipa do Insavalor-Polden e da Inertec, bem como os resultados obtidos, pela UBiA/FCT/UNL, aquando da caracterização do potencial tóxico e ecotóxico intrínseco das escórias.

Tendo em conta os resultados obtidos no sistema de decisão multiparamétrico, o consórcio do projecto VALOMAT seleccionou, para o desenvolvimento das formulações dos novos materiais, cinco das seis escórias analisadas:

- a) **Materiais destinados ao enchimento de minas e pedreiras** – Para este tipo de aplicação, foram seleccionadas as quatro escórias seguintes:
- i) **Escória B3** – Foi seleccionada por ter apresentado os melhores resultados em todos os critérios de qualidade;
 - ii) **Escórias B1 e B2** – Foram seleccionadas por apresentarem níveis de qualidade intermédios, embora nalguns critérios de qualidade os resultados obtidos tenham sido pouco interessantes;
 - iii) **Escória I1** – Foi seleccionada por apresentar os piores resultados em todos os critérios de qualidade analisados.
- b) **Materiais destinados a aplicações no sub-solo (paredes diafragma)** – Para o desenvolvimento dos novos materiais, destinados a esta aplicação, foram seleccionadas as duas escórias seguintes:
- i) **Escória B3** – Foi seleccionada pela mesma razão indicada anteriormente;
 - ii) **Escória D1** – Foi seleccionada por apresentar resultados semelhantes à escória B3, tendo sido classificada, pelo sistema de decisão multiparamétrico, como a segunda melhor escória, imediatamente a seguir à escória B3.

Para as aplicações no sub-solo, não foi considerada adequada a selecção de uma escória com um nível de qualidade inferior ao apresentado pela escória D1. Os materiais destinados a estas aplicações devem apresentar uma resistência mecânica média (tensão de rotura à compressão entre 20 e 25 MPa), o que é incompatível com a utilização de escórias com um nível de qualidade reduzido.

O objectivo principal da selecção de escórias com qualidade distinta relaciona-se com a necessidade de se avaliar a possibilidade de produção dos novos materiais, a partir de escórias com níveis de qualidade diferentes. Esta simulação experimental permite avaliar a capacidade técnica de adaptação das formulações a escórias com níveis de qualidade diversos, bem como o efeito desta diversidade na qualidade dos produtos finais.

Capítulo 5

AVALIAÇÃO DOS POTENCIAIS TÓXICO E ECOTÓXICO INTRÍNSECOS DOS NOVOS MATERIAIS

5.1 Resumo

No presente capítulo, é apresentada a metodologia que foi utilizada na produção dos novos materiais, a partir das escórias brutas. São discutidos, simultaneamente, alguns condicionalismos técnicos associados à utilização de ligantes hidráulicos na estabilização/solidificação das escórias das centrais de incineração de RSU. Nessa perspectiva, descreve-se o pré-tratamento a que as escórias foram submetidas, previamente à sua incorporação nos novos materiais, de modo a que fossem ultrapassados alguns daqueles condicionalismos técnicos. Apresenta-se, em seguida, na medida do que foi permitido pela protecção do segredo industrial associado à produção dos novos materiais, a composição das formulações desenvolvidas. Apresenta-se, também, a metodologia utilizada na avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos dos novos materiais.

Os resultados obtidos permitiram concluir que os níveis de emissão de elementos ou de compostos químicos foram globalmente inferiores aos registados para as escórias brutas, com excepção dos nitritos e do Al. Uma vez que não foi possível efectuar a caracterização química das escórias após estas terem sido submetidas ao pré-tratamento, não foi também possível verificar em que medida a redução da emissão de poluentes foi devida ao pré-tratamento e/ou ao processo de estabilização/solidificação. Concluiu-se, assim, que esta redução deve ser entendida como o resultado líquido daqueles dois procedimentos.

Foi possível constatar que os níveis ecotóxicos intrínsecos dos novos materiais foram inferiores aos das escórias brutas, embora tivessem sido determinados níveis significativos de ecotoxicidade para o bioindicador *V. fischeri*.

De um modo global, verificou-se que os novos materiais apresentaram níveis tóxicos e ecotóxicos intrínsecos superiores aos dos materiais de referência, facto que foi associado à presença das escórias nas suas matrizes. Salienta-se, ainda, que esta conclusão não traduz, necessariamente, maiores níveis de toxicidade e ecotoxicidade dos novos materiais, em condições reais de utilização, comparativamente aos materiais de referência. Com efeito, a segmentação das matrizes solidificadas dos novos materiais poderá ter causado o aumento da emissão de poluentes, devido a uma maior exposição, à acção do lixiviante, das escórias introduzidas nas suas matrizes.

Recorrendo ao índice químico e ao sistema TCS, foram seleccionadas seis formulações que foram submetidas aos ensaios subsequentes.

5.2 Produção dos Novos Materiais

5.2.1 Metodologia utilizada e principais objectivos

As formulações dos novos materiais, destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras e à construção, no sub-solo, de paredes diafragma, foram desenvolvidas pela empresa Inertec, com base na metodologia de estabilização/solidificação de escórias, pelo recurso a ligantes hidráulicos.

A utilização de ligantes hidráulicos, em particular, do cimento, como meio de produção dos novos materiais, teve por base os resultados obtidos nos trabalhos de caracterização mecânica, mineralógica e química, das escórias brutas, realizados pelas equipas das empresas Soletanche-Bachy e Inertec e pela Universidade Técnica de Aachen (Ibac). De acordo com estes resultados, as escórias seleccionadas apresentavam características mecânicas e químicas compatíveis com a sua incorporação em matrizes de cimento. Foi, todavia, considerado necessário que elas fossem submetidas a um pré-tratamento de afinação, que permitisse reduzir o efeito das substâncias associadas aos processos de inibição e retardamento do endurecimento das argamassas produzidas, bem como de empolamento ou fissuração das superfícies dos materiais endurecidos.

As formulações dos novos materiais foram desenvolvidas tendo por base os seguintes objectivos:

- a) **Redução dos agregados inertes naturais utilizados na produção das argamassas** – A incorporação das escórias seleccionadas em matrizes de cimento deveria permitir a substituição de uma percentagem economicamente significativa dos agregados inertes naturais, utilizados na produção de argamassas convencionais, para os mesmos tipos de aplicações seleccionadas (enchimento de antigas minas ou pedreiras e construção, no sub-solo, de paredes diafragma);
- b) **Adequada estabilização química das escórias** – De acordo com a experiência já adquirida pela empresa Inertec em processos de estabilização/solidificação de resíduos, e em particular, de escórias de centrais de incineração de RSU, a utilização de ligantes hidráulicos permite efectuar a estabilização química deste tipo de escórias, conduzindo a uma redução efectiva do seu potencial tóxico e ecotóxico intrínseco. As formulações dos

novos materiais deveriam garantir, também, um adequado nível de estabilização química das escórias incorporadas nas suas matrizes;

- c) **Adequação dos novos materiais às aplicações seleccionadas** – Os materiais finais obtidos por processos de estabilização/solidificação, utilizando ligantes hidráulicos, apresentam, de uma maneira geral, características reológicas e mecânicas adequadas à sua utilização em actividades de construção civil. Todavia, considerou-se fundamental, para o desenvolvimento correcto dos novos materiais, que as suas formulações deveriam ser adequadas às aplicações seleccionadas. Com efeito, as exigências reológicas, mecânicas e de controlo do potencial poluente poderão ser diferentes, em função do tipo de aplicação a que os materiais se destinam.

A necessidade de adequação das formulações dos novos materiais às aplicações seleccionadas conduziu ao desenvolvimento de 26 formulações, para o enchimento de antigas minas ou pedreiras, e de 20 formulações, para a produção de paredes diafragma. Deste conjunto de 46 formulações, apenas 10, das que foram desenvolvidas para o enchimento de antigas minas ou pedreiras, e 4, das que foram produzidas para a construção de paredes diafragma, apresentaram características mecânicas adequadas a estas aplicações. Deste modo, apenas estas 14 formulações foram submetidas à caracterização dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos.

5.2.2 Aspectos técnicos gerais da estabilização/solidificação de escórias por ligantes hidráulicos e objectivos da fase de desenvolvimento das novas formulações

De acordo com Chandler *et al.* (1997) e Bröns-Laot (2002), a estabilização/solidificação corresponde a um conjunto de processos físicos e/ou químicos, que podem ser aplicados a um vasto número de resíduos, onde se incluem as escórias das centrais de incineração de RSU. Estes processos conduzem à transformação das matrizes dos materiais residuais, dando origem a materiais solidificados, com riscos de contaminação ambiental reduzidos.

Os objectivos principais dos processos de estabilização/solidificação são os seguintes:

- a) Melhorar as propriedades físicas dos resíduos, reduzindo, conseqüentemente, a sua dispersão e facilitando a manutenção e a conservação da matriz sólida do material final, ao longo do tempo;

- b) Diminuir a permeabilidade à água e reduzir a superfície de contacto dos resíduos com os compartimentos ambientais, por forma a limitar a transferência de substâncias poluentes;
- c) Limitar a solubilização das substâncias poluentes num eventual lixiviante, em geral, a água, com o qual a matriz sólida do material final possa vir a estar em contacto.

As tecnologias de estabilização/solidificação baseiam-se na utilização de diversos tipos de materiais, que promovem a imobilização das substâncias contaminantes, presentes nos resíduos. Essa imobilização é conseguida através de processos físicos (encapsulação) e/ou químicos (substituições, alterações dos estados de oxidação, adsorção, entre outros).

Um dos conjuntos de materiais mais utilizados nos processos de estabilização/solidificação são os ligantes hidráulicos ou minerais, em particular, os cimentos. Estes materiais são utilizados, em especial, na estabilização/solidificação de resíduos minerais, com reduzidos teores de compostos orgânicos. Para este tipo de resíduos, como, por exemplo, as escórias das centrais de incineração de RSU, o principal problema associado à contaminação ambiental reside na existência de uma elevada fracção solúvel de sais inorgânicos, nos quais se incluem os metais pesados.

Os cimentos mais utilizados nos processos de estabilização/solidificação são o "Cimento Portland Artificial" e o "Cimento Portland Composto". De acordo com a regulamentação francesa sobre a produção de cimentos (Dreux, 1987), as diferenças fundamentais entre estes dois tipos de cimentos residem na percentagem de clínquer (97% para o caso do "Cimento Portland Artificial" e 65% para o "Cimento Portland Composto") e na massa e tipo de aditivos (3% da massa do "Cimento Portland Artificial" é constituído por materiais de enchimento de granulometria fina, como, por exemplo, cinzas volantes, e 35% da massa do "Cimento Portland Composto" é constituído por um ou mais do que um aditivo).

No caso em estudo, o ligante hidráulico que foi utilizado nas formulações dos novos materiais não poderá ser identificado no presente trabalho, uma vez que esta informação foi considerada, pelos parceiros industriais do consórcio, como constituindo segredo industrial, dada a forte possibilidade dos novos materiais virem a ser patenteados.

A utilização do cimento, no processo de estabilização/solidificação de escórias, apresenta duas vantagens importantes:

- a) O cimento, como qualquer outro ligante hidráulico, apresenta uma elevada capacidade para aglomerar uma proporção elevada de materiais, conferindo ao conjunto uma elevada coesão e estabilidade física (Coutinho, 1997). Uma parte significativa desses materiais poderão ser resíduos, como, por exemplo, as escórias das centrais de incineração de RSU;
- b) A hidratação do cimento conduz à formação de uma massa que apresenta, ao longo do tempo, um endurecimento progressivo, o qual se processa apenas pela reacção química do cimento com a água. Este processo de endurecimento tanto ocorre em contacto com o ar, como em contacto com um meio hídrico (Spence, 1993; Coutinho, 1997). O material obtido, após a fase de endurecimento ter atingido um estágio de maturação avançado, apresenta, em geral, uma resistência mecânica elevada, o que lhe confere uma estabilidade física também elevada, relativamente aos ataques de factores abióticos e bióticos da envolvente. Deste modo, a emissão de poluentes, a partir das matrizes de materiais obtidos pela estabilização/solidificação de resíduos pelo cimento, é geralmente reduzida.

Deve ser salientado, todavia, que as formulações utilizadas para a estabilização/solidificação de resíduos deverão ser adaptadas, em função das suas características químicas, dos poluentes que se pretende que sejam imobilizados na matriz de cimento e dos cenários de deposição ou utilização dos materiais finais. Só assim será possível obter materiais caracterizados por resistências mecânicas adequadas aos cenários ambientais e por fluxos de emissão de poluentes pouco significativos para a envolvente ambiental (Spence, 1993).

Este princípio da adequação das formulações aos materiais residuais explica os objectivos principais desta fase do trabalho de investigação no projecto VALOMAT, os quais eram os seguintes:

- a) Desenvolvimento das formulações mais adequadas para cada uma das escórias seleccionadas;
- b) Selecção dos materiais que apresentassem as características mecânicas adequadas às duas aplicações previamente definidas (enchimento de antigas minas ou pedreiras e produção de paredes diafragma);
- c) Selecção dos materiais que apresentassem os menores potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos, tendo em consideração, simultaneamente, as suas propriedades mecânicas.

Nesta fase do projecto, o objectivo principal do trabalho, desenvolvido pela equipa da UBiA/FCT/UNL, consistiu na quantificação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos das novas formulações, desenvolvidas pela empresa Inertec. O objectivo final consistia em realizar uma seriação das formulações, em função dos seus níveis tóxico e ecotóxico.

Esta seriação facilitou o processo de selecção dos novos materiais, que foram posteriormente submetidos a ensaios mais aprofundados. O processo de selecção dos novos materiais foi idêntico ao realizado para as escórias, resultando do cruzamento simultâneo da informação relativa aos comportamentos reológico, mecânico e químico, com os dados obtidos na caracterização dos seus níveis tóxico e ecotóxico.

5.2.3 Aspectos técnicos particulares da estabilização/solidificação de escórias por ligantes hidráulicos

No projecto VALOMAT, o objectivo principal da utilização das escórias de centrais de incineração de RSU, em matrizes de cimento, foi muito para além do objectivo simples de desenvolvimento de formulações que permitissem a estabilização/solidificação destes materiais residuais. Como já se referiu anteriormente, procurou-se também desenvolver materiais que pudessem ter uma aplicação efectiva em duas importantes actividades da construção civil: o enchimento de antigas minas ou pedreiras e a construção, no sub-solo, de paredes diafragma. O objectivo último era, portanto, a valorização destes materiais residuais na produção de materiais com elevado valor económico para a construção civil.

Como foi referido no capítulo 3 desta dissertação, a valorização das escórias, em particular, na construção civil, não constitui uma actividade de investigação inovadora. Muitos trabalhos foram e continuam a ser desenvolvidos no âmbito, por exemplo, da utilização destes materiais para a construção de estradas. O carácter inovador do trabalho de valorização, realizado no seio do projecto VALOMAT, consistiu na investigação da possibilidade das escórias serem utilizadas em novos materiais destinados a duas aplicações específicas, que, praticamente, não haviam sido estudadas anteriormente.

No início do projecto VALOMAT, existiam já alguns trabalhos que apontavam para a possibilidade das escórias, provenientes das centrais de incineração de RSU, poderem ser incorporadas em matrizes de cimento, fossem ou não definidas aplicações específicas para os materiais finais (Bhatty e West, 1993; Nectoux *et al.*, 1995; Coutaz, 1996; Pera *et al.*, 1997; Mortgat, 1997; Bae, 1998). Sob o ponto de vista das características físicas, este tipo de escórias é caracterizado por incluir materiais granulares com características mecânicas

semelhantes aos agregados naturais (areia e brita calcária, por exemplo). Sob o ponto de vista químico, estas escórias são constituídas por óxidos e aluminossilicatos que, à temperatura ambiente e na presença de água, se combinam com o hidróxido de cálcio e com os diferentes componentes do cimento, originando a formação de compostos quimicamente estáveis e com propriedades aglomerantes. Isto é, as escórias apresentam propriedades pozolânicas, com particular interesse para a produção de argamassas e betões (Coutinho, 1997; Poletini *et al.*, 2000).

Todavia, uma parte da reactividade química das escórias com a matriz de cimento pode também ser desvantajosa, quer para o processo de solidificação dessa matriz, quer para o comportamento mecânico, a longo termo, do material endurecido.

A fracção fina das escórias (<2 mm) apresenta habitualmente os teores mais elevados de metais pesados e matéria orgânica. Alguns desses metais, como o Mn, o Cu, o Pb, o Sn e o Zn, tendem a retardar o surgimento da presa (período durante o qual a mistura do cimento com a água perde progressivamente a sua consistência pastosa). A matéria orgânica, por sua vez, tende a inibi-la. A fase de endurecimento será assim atingida muito mais tarde, ou, no caso da presença de um teor elevado de matéria orgânica, poderá nunca ocorrer (Quenee *et al.*, 2000).

A hidroxidação dos metais, pela solução presente nos poros saturados da matriz sólida dos materiais contendo escórias, pode provocar a dilatação da estrutura interna desses materiais, conduzindo ao empolamento das suas superfícies, com a conseqüente redução da sua durabilidade. Estas dilatações ou empolamentos podem também ser devidos à formação de etringite secundária, a partir de sais de alumínio, de portlandite e de sulfato de cálcio, quando o material se encontra saturado com água (Chandler *et al.*, 1997; Pecqueur *et al.*, 2000; Bröns-Laot, 2002).

Como referem Coutaz *et al.* (1997) e Bröns-Laot (2002), no caso das escórias das centrais de incineração de RSU, os elevados teores de alumínio e ferro têm sido largamente correlacionados com a sua hidroxidação e com o aparecimento de dilatações e empolamentos na estrutura dos materiais solidificados. De um modo semelhante, a hidratação dos óxidos de cálcio e magnésio, nos hidróxidos daqueles metais, conduz também à expansão da estrutura dos materiais solidificados, embora em menor escala do que a que é observada para os casos do Al e do Fe.

5.2.4 Pré-tratamento das escórias seleccionadas tendo em vista a sua utilização nas matrizes dos novos materiais

As empresas Inertec e Sobry/Shanks submeteram as escórias brutas a um pré-tratamento, antes da sua incorporação nas matrizes dos novos materiais. Este pré-tratamento foi definido em função das características químicas das escórias seleccionadas, as quais se resumem seguidamente:

- a) Elevados teores de Fe e Al;
- b) Elevados teores de sulfatos e cloretos, em especial, na fracção de dimensão inferior a 4 mm;
- c) Elevados teores de metais pesados, em particular, na fracção de dimensão inferior a 4 mm.

Atendendo aos condicionalismos técnicos associados à incorporação das escórias em matrizes de cimento, os quais foram enunciados no sub-capítulo anterior (5.2.3), bem como às características das escórias brutas, referidas nas alíneas anteriores, foi realizado, pelas empresas Inertec e Sobry/Shanks, um pré-tratamento das escórias que envolveu os seguintes passos:

- a) Remoção das partículas com dimensão inferior a 4 mm, o que, de acordo com a distribuição da dimensão das partículas, determinada no capítulo 4.4.1, representa uma rejeição de cerca de 20% da massa seca da escória B3, 35% da massa seca da escória B1 e entre 50 a 60% da massa seca das escórias B2, D1 e I1;
- b) Remoção dos constituintes ferrosos;
- c) Remoção dos constituintes contendo alumínio.

A necessidade de manutenção do segredo industrial, desta fase da valorização das escórias, impossibilita a descrição, com maior detalhe, do sistema de pré-tratamento utilizado.

5.2.5 Formulações dos novos materiais

As escórias resultantes do pré-tratamento foram utilizadas na produção dos novos materiais. Como se referiu anteriormente, foram desenvolvidas 26 formulações destinadas ao enchimento de antigas minas ou pedreiras e 20 formulações destinadas à construção de paredes diafragma. Todas as formulações foram desenvolvidas pela empresa Inertec, que

definiu, igualmente, os critérios para a selecção inicial das formulações com as características mecânicas mais adequadas, para cada uma das duas aplicações seleccionadas. Esses critérios foram os seguintes:

- a) **Materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras** – A resistência mecânica à compressão (tensão de rotura), de cilindros com uma dimensão de 11 cm de diâmetro por 22 cm de altura e com um tempo de maturação de 28 dias, deveria ser superior a 1 MPa. O teor de água das argamassas, passadas 2 horas sobre o início da sua produção, deveria ser inferior a 3% (m/m);
- b) **Materiais destinados à construção de paredes diafragma** – A tensão de rotura, de cilindros com uma dimensão de 11 cm de diâmetro por 22 cm de altura e com um tempo de maturação de 28 dias, deveria estar compreendida entre 20 e 25 MPa. O teor de água das argamassas, 2 horas após a sua produção, deveria ser praticamente nulo.

Do conjunto das 46 formulações ensaiadas, 14 cumpriam os critérios anteriores. Destas 14 formulações, 10 pertenciam ao grupo dos novos materiais desenvolvidos para o enchimento de antigas minas ou pedreiras e 4 ao dos novos materiais desenvolvidos para a construção de paredes diafragma. A composição geral destas 14 formulações é apresentada no Quadro 5.1.

Dois aspectos devem ser destacados no Quadro 5.1. Em primeiro lugar, foram incorporados, em todas as formulações, agregados finos, também designados por agregados de enchimento, que têm como função a melhoria das propriedades reológicas dos novos materiais. O objectivo do uso destes agregados consiste em melhorar a trabalhabilidade dos materiais, no local de utilização, sem que ocorra a sua segregação, após a aplicação no terreno.

Uma vez que a resistência mecânica dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras poderá ser relativamente reduzida (tensão de rotura à compressão, após 28 dias de cura: entre 1 a 20 MPa), a substituição dos agregados finos naturais, por materiais residuais, com características pozolânicas, tornou-se numa possibilidade economicamente mais interessante, que foi ensaiada nas novas formulações desenvolvidas para aquela utilização (Quadro 5.2).

Relativamente aos materiais destinados à construção de paredes diafragma, dada a qualidade relativamente elevada que é necessária atingir neste tipo de materiais, a utilização de materiais residuais, como agregados finos, é praticamente impossível. Assim, para esta utilização, foi utilizado um material natural como agregado fino (Quadro 5.2).

Quadro 5.1 Composição geral dos novos materiais desenvolvidos para o enchimento de antigas minas ou pedreiras e para a construção, no sub-solo, de paredes diafragma, bem como de dois materiais de referência usados como termos de comparação (Lapa *et al.*, 2001a, 2001b, 2003)

Código da formulação	Escória utilizada	Proporção de escória (% massa húmida)	Proporção de agregados naturais grosseiros (% massa húmida)	Proporção de agregados finos (% massa húmida)	Proporção de ligantes e outros reagentes (% massa húmida)	Proporção de água (%)	Aplicação prevista
5797	B3	70	0	14	5	11	EMP ⁽¹⁾
5811	B2	70	0	14	5	11	EMP
5814	B2	68	0	17	5	10	EMP
5843	B2	72	0	11	5	12	EMP
5844	B2	69	0	17	5	9	EMP
5845	B2	73	0	11	5	11	EMP
5854	B2	71	0	11	9	9	EMP
5855	B2	71	0	14	5	10	EMP
5887	I1	72	0	14	10	4	EMP
5895	B1	63	0	13	18	6	EMP
Ref_1	nenhuma	0	50	21	5	24	EMP
5882	B3	48	0	32	16	4	CS ⁽²⁾
5904	D1	48	0	32	16	4	CS
5934	B3	46	0	30	20	4	CS
5935	D1	46	0	30	20	4	CS
Ref_2	nenhuma	0	56	24	13	7	CS

⁽¹⁾ EMP: Aplicação relativa ao enchimento de antigas minas ou pedreiras; ⁽²⁾ CS: Aplicação relativa à construção de paredes diafragma, no sub-solo

Quadro 5.2 Agregados finos utilizados nas formulações dos novos materiais e dos materiais de referência (Lapa *et al.*, 2001a, 2001b, 2003)

Código da formulação	Agregados finos utilizados nas formulações
5797	Cinzas volantes não provenientes de centrais de incineração de RSU
5811	Cinzas volantes não provenientes de centrais de incineração de RSU
5814	Sub-produtos da indústria do tratamento de minérios e/ou da indústria química associada
5843	Escória de fundição
5844	Sub-produtos da indústria do tratamento de minérios e/ou da indústria química associada
5845	Sub-produtos da indústria do tratamento de minérios e/ou da indústria química associada
5854	Lamas resultantes de dragagens
5855	Cinzas volantes não provenientes de centrais de incineração de RSU
5887	Cinzas volantes não provenientes de centrais de incineração de RSU
5895	Cinzas volantes não provenientes de centrais de incineração de RSU
Ref_1	Cinzas volantes de uma central termoelétrica a carvão
5882	Areia fina
5904	Areia fina
5934	Areia fina
5935	Areia fina
Ref_2	Areia fina

O segundo aspecto que deve ser destacado no Quadro 5.1 relaciona-se com a indicação de dois materiais de referência (Ref_1 e Ref_2), que foram estudados em simultâneo com os novos materiais. Estes materiais de referência correspondem a dois materiais que são utilizados em França, para o enchimento de antigas minas (Ref_1) e para a construção de paredes diafragma, no sub-solo (Ref_2).

O estudo destes dois materiais de referência teve como principal objectivo a comparação dos níveis de toxicidade e ecotoxicidade dos novos materiais, relativamente aos níveis associados a materiais normalizados, que são utilizados nos mesmos tipos de aplicações.

Tal como se indica no Quadro 5.2, estes materiais de referência são também constituídos por agregados finos, do mesmo tipo dos que foram utilizados nos novos materiais.

Devido à necessidade de manutenção do segredo industrial, não é possível fornecer informações adicionais, em particular, no que se refere ao tipo e composição dos ligantes hidráulicos, aos tipos de reagentes utilizados na fixação dos poluentes químicos e à proveniência e composição dos agregados finos residuais aplicados nas formulações.

5.3 Metodologia de Avaliação dos Potenciais Tóxico e Ecotóxico Intrínsecos

A avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos dos novos materiais foi realizada utilizando a metodologia descrita no sub-capítulo 4.2, do presente trabalho. O modelo conceptual utilizado teve por base o critério CEMWE modificado, apresentado na Fig. 4.2, do sub-capítulo 4.2.2.

De modo semelhante ao estudo de caracterização das escórias (sub-capítulo 4.2.3), o estudo das propriedades intrínsecas dos novos materiais foi efectuado com base no aumento das áreas expostas ao solvente (água desionizada), por segmentação das suas matrizes solidificadas. Tal como se referiu para as escórias, a segmentação das matrizes dos novos materiais conduz ao aumento da taxa de lixiviação de substâncias poluentes, a partir das matrizes segmentadas. O aumento da emissão de substâncias poluentes é devido à exposição ao solvente de superfícies internas do material, que nunca seriam expostas à lixiviação química se se mantivesse a matriz original solidificada.

Deste modo, os níveis tóxico e ecotóxico dos novos materiais, determinados neste capítulo, poderão não corresponder aos níveis efectivos que seriam determinados se a matriz solidificada não fosse submetida a um processo de segmentação. É importante salientar que a situação da não alteração da estrutura física dos novos materiais corresponde àquela que será efectivamente observada, aquando da sua utilização em condições reais.

Poderá, por isso, questionar-se o interesse de se submeter os novos materiais a uma avaliação do carácter tóxico e ecotóxico intrínseco. Em termos práticos, esta avaliação é extraordinariamente importante, uma vez que, permitindo determinar a emissão de substâncias poluentes, em condições de elevada exposição das matrizes solidificadas, possibilita a avaliação da emissão de teores extremos de poluentes. Esta emissão poderá ser considerada, para efeitos da modelação do comportamento à lixiviação, como os teores máximos de substâncias poluentes passíveis de serem emitidos pelos novos materiais. Com

efeito, os dados obtidos na caracterização química dos lixiviados, resultantes do contacto da água desionizada com a matriz segmentada dos novos materiais, foram posteriormente utilizados pela equipa do Insavalor-Polden para efeitos da modelação do comportamento químico destes materiais à lixiviação.

Relativamente ao trabalho específico desenvolvido pela equipa da UBiA/FCT/UNL, a caracterização dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos permitiu efectuar uma seriação das 14 formulações estudadas, em função dos níveis crescentes de toxicidade e ecotoxicidade. Foi possível assim seleccionar as formulações que apresentavam os menores níveis tóxico e ecotóxico intrínsecos.

Esta selecção foi determinante para a fase seguinte dos trabalhos do projecto VALOMAT, na qual se procurou avaliar o comportamento dos novos materiais, que apresentavam os menores níveis tóxico e ecotóxico intrínsecos, em ensaios de lixiviação de média e longa duração.

5.4 Material e Métodos

5.4.1 Transporte e preservação dos novos materiais

Os novos materiais e os materiais de referência foram fornecidos, pela empresa Inertec, sob a forma de cilindros solidificados, com as seguintes dimensões: 4 cm de diâmetro por 8 cm de altura. O transporte dos cilindros, desde o laboratório da empresa Inertec (França), até ao laboratório da UBiA/FCT/UNL (Portugal), foi efectuado por via aérea. Os materiais foram transportados em moldes de PP, colocados em recipientes herméticos.

No laboratório da UBiA/FCT/UNL, os cilindros solidificados foram mantidos nos seus moldes originais, no interior dos recipientes herméticos, a uma temperatura constante de $4\pm 1^{\circ}\text{C}$, até ao início dos procedimentos laboratoriais. O tempo de armazenamento dessas amostras, desde a chegada ao laboratório até ao início dos trabalhos experimentais, foi inferior a 72 horas.

Todas as formulações foram fornecidas em quadruplicado. Uma das amostras, de todos os quadruplicados, foi utilizada para a determinação dos teores de humidade. As restantes três amostras foram utilizadas para os processos de segmentação e lixiviação.

5.4.2 Pré-tratamento dos novos materiais

Todos os cilindros solidificados foram sujeitos a um processo de segmentação, tendo-se utilizado, inicialmente, um martelo manual e, posteriormente, um moinho triturador da marca “Komet”. A segmentação das amostras foi considerada completa quando a massa húmida dos materiais, que atravessava o peneiro de malha igual a 4 mm, era superior a 95% da massa húmida inicial.

O teor de humidade das amostras foi determinado por secagem do material segmentado, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, até à obtenção de massa constante. A secagem foi realizada numa estufa da marca “Mettler”, com circulação de ar.

O pré-tratamento das amostras dos novos materiais foi realizado de acordo com os requisitos técnicos de preparação de amostras, indicados na norma europeia EN 12457-2 (2002).

5.4.3 Ensaio de lixiviação e preservação dos lixiviados

Os materiais segmentados foram submetidos ao ensaio de lixiviação referido na norma europeia EN 12457-2 (2002). Este ensaio é realizado num único ciclo de extracção, com uma duração de 24 horas e em fluxo descontínuo. A extracção é efectuada através da utilização de uma razão L/S de 10 L.kg^{-1} e a uma temperatura constante de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Foi utilizada água desionizada como solvente. A água desionizada foi obtida por desionização de água potável, num sistema de membrana por osmose inversa, da marca “Millipore” (modelo “Elix 5”), apresentando uma qualidade equivalente a uma água do tipo II (APHA, *et al.*, 1996), com uma condutividade inferior a $1 \mu\text{mho.cm}^{-1}$, a 25°C .

As misturas das amostras com a água desionizada foram colocadas em recipientes de vidro, da marca “Schott”, com uma capacidade útil de 1,0 L, e com tampas em PTFE. Os recipientes foram posteriormente colocados num sistema de agitação mecânica, induzida na placa de assentamento dos reservatórios, da marca “Infors” (modelo “HT”), funcionando a 10 rpm. A agitação dos recipientes, contendo as misturas, foi mantida por um período de $24\pm 0,5 \text{ h}$.

No final do período de extracção, a separação da mistura sólido/líquido foi realizada através de um procedimento semelhante ao indicado no sub-capítulo 4.3.4, da presente dissertação (filtração sobre membranas filtrantes de PTFE, com uma porosidade de $0,45 \mu\text{m}$, da marca “Gelman”, previamente humedecidas com etanol, a 95% (v/v) (“Riedel-de-Haën”), e descontaminadas com HNO_3 , de qualidade analítica (“Riedel-de-Haën”), 0,1 M, e água

desionizada). A filtração foi realizada por vácuo, utilizando uma bomba de água, da marca Büchi (modelo “B-169”), operando a uma pressão de cerca de 50 kPa (500 mbar).

Os lixiviados obtidos foram divididos em sub-amostras e cada uma delas foi conservada em função do parâmetro químico a ser analisado, de acordo com a norma internacional ISO 5667-3 (1985). Para os ensaios ecotoxicológicos, os lixiviados foram conservados em recipientes de vidro, da marca “Schott”, com tampa em PTFE, a uma temperatura de $4\pm 1^\circ\text{C}$.

5.4.4 Caracterização química dos lixiviados

Os parâmetros químicos analisados nos lixiviados e as metodologias analíticas utilizadas foram idênticos aos referidos no sub-capítulo 4.3.5, do presente trabalho.

No Quadro 5.3 indicam-se os parâmetros analisados e as normas utilizadas para a sua quantificação. Apresenta-se, também, um breve resumo das metodologias analíticas a que se recorreu. Para uma descrição mais detalhada das metodologias deverá ser consultado o Quadro 4.4 do presente trabalho (capítulo 4, sub-capítulo 4.3.5).

Quadro 5.3 Parâmetros químicos analisados nos lixiviados dos novos materiais, normas utilizadas e resumo das metodologias analíticas (Lapa *et al.*, 2001a, 2001b, 2003)

Parâmetro químico	Norma	Metodologia
Cl ⁻	ISO 9297 (1989)	Volumetria por complexação com nitrato de prata
Condutividade	ISO 7888 (1985)	Electrometria
COD	ISO 8245 (1987) APHA, <i>et al.</i> (1996)	Oxidação por combustão e detecção por IV
F ⁻	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Espectrofotometria por recurso ao reagente SPADNS
Fenóis	ISO 6439 (1990)	Colorimetria directa (método A)
HT	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Partição gravimétrica e adsorção selectiva com sílica gel
N-NH ₄ ⁺	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Volumetria por recurso ao ácido bórico e ao ácido sulfúrico
N-NO ₂ ⁻	ISO 6777 (1984)	Espectrofotometria de absorção molecular
pH	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Potenciometria
SO ₄ ²⁻	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Turbidimetria
Al	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (8-hidroxiquinolina) e extracção com um solvente orgânico (MIBK)
As	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Formação de hidretos e quantificação por EAA

(continua)

Quadro 5.3 (continuação)

Parâmetro químico	Norma	Metodologia
Cd	ISO 8288 (1986)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (APDC) e extracção com um solvente orgânico (MIBK) (método B)
Cu		
Ni		
Pb		
Zn		
Cr (total)	ISO 9174 (1990)	EAA com chama (método A)
Cr (VI)	NF T90-043 (1988)	Espectrofotometria de absorção molecular
Fe	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama
Hg	ISO 5666/1 (1983)	EAA sem chama pela técnica do vapor frio

5.4.5 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados

Os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados dos novos materiais foram determinados pela utilização dos quatro bioindicadores referidos no sub-capítulo 4.3.6, da presente dissertação. Seguidamente, referem-se os bioindicadores utilizados e as metodologias laboratoriais destinadas à quantificação das respostas biológicas:

a) Ensaios de curto prazo ou de toxicidade aguda:

- i) **Inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri*** – Os ensaios foram realizados de acordo com a versão preliminar da norma internacional ISO 11348-3 (2003);
- ii) **Inibição da mobilidade do crustáceo *Daphnia magna*** – As condições de cultura dos organismos da espécie *D. magna* e as condições de ensaio aplicadas seguiram os requisitos técnicos da norma internacional ISO 6341 (1989);

b) Ensaios de longo prazo ou de toxicidade crónica:

- iii) **Inibição do crescimento da microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*** (anteriormente designada por *Selenastrum capricornutum*) – Todos os ensaios cumpriram os requisitos técnicos da norma ISO 8692 (1989);
- iv) **Inibição da germinação de sementes da espécie *Lactuca sativa* (alface)** – Os procedimentos para a realização destes ensaios seguiram as especificações técnicas da norma francesa NF X31-201 (1982).

Os pormenores técnicos das metodologias acima enunciadas e as formas de cálculo dos valores de CE_{50} e CI_{50} são descritos no sub-capítulo 4.3.6, do presente trabalho.

5.5 Resultados e Discussão

5.5.1 Aspecto macroscópico dos novos materiais

Na Fig. 5.1 apresentam-se duas fotografias da estrutura interna de dois dos novos materiais estudados.

Na fotografia da esquerda, apresenta-se o material 5895, correspondente a uma das formulações desenvolvidas para o enchimento de antigas minas ou pedreiras. Na fotografia da direita, apresenta-se o aspecto macroscópico da estrutura interna do material 5935, relativo a uma das formulações desenvolvidas para construções no sub-solo.



Figura 5.1 Aspecto macroscópico da estrutura interna dos materiais 5895 (à esquerda) e 5935 (à direita), desenvolvidos, respectivamente, para o enchimento de antigas minas ou pedreiras e para construções no sub-solo (imagens oficiais do projecto VALOMAT, gentilmente cedidas pelo Ibac – Universidade Técnica de Aachen)

Devido aos maiores conteúdos em escórias e agregados finos residuais, os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras apresentavam colorações mais escuras, do que os materiais destinados à construção, no sub-solo, de paredes diafragma. As tonalidades mais claras destes últimos materiais eram conferidas quer pela areia, utilizada como agregado fino, quer pela maior percentagem de ligantes hidráulicos utilizados nestes materiais.

Os rebordos mais irregulares das zonas de fractura, apresentados pelo material 5895, comparativamente ao material 5935, são devidos à menor resistência mecânica a compressões

externas, que os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras apresentavam, em relação aos materiais destinados à construção de paredes diafragma.

5.5.2 Caracterização química dos lixiviados dos novos materiais

5.5.2.1 Parâmetros não metálicos

No Quadro 5.4 apresenta-se a caracterização química média dos lixiviados dos novos materiais, obtidos através da aplicação da norma europeia EN 12457-2 (2002), após a segmentação das matrizes estabilizadas/solidificadas. Neste quadro apresentam-se ainda os coeficientes de variação relativos às determinações químicas, efectuadas em três lixiviados de cada uma das formulações. Os lixiviados foram obtidos a partir de triplicados de amostras de cada uma das formulações estudadas.

A comparação dos resultados obtidos nos lixiviados dos novos materiais, com os resultados obtidos nos lixiviados das escórias que os compõem, permite observar uma redução significativa (para um nível de significância de 95%) da emissão de alguns parâmetros a partir da matriz granular dos novos materiais. Estas reduções foram avaliadas estatisticamente por recurso ao teste ANOVA, do programa “Statistica”.

Para todas as formulações, foram observadas reduções significativas da emissão dos cloretos e do carbono orgânico dissolvido (COD). Foram também detectados decréscimos da emissão de hidrocarbonetos totais (excepto para as formulações 5844, 5854, 5882 e 5904), de fenóis (excepto para a formulação 5843) e de sulfatos (excepto para as formulações 5811, 5843 e 5844).

É de salientar, todavia, um aumento significativo da emissão de nitritos, comparativamente às escórias brutas, com particular incidência no caso dos lixiviados de oito formulações (5797, 5811, 5814, 5843, 5844, 5845, 5854 e 5855). Este aumento da emissão de nitritos poderá estar associado aos reagentes utilizados na estabilização química dos materiais residuais, que foram utilizados nas matrizes dos novos materiais.

Uma vez que o programa de trabalho do projecto VALOMAT não envolveu a caracterização das escórias, após o processo de pré-tratamento a que estas foram submetidas, não foi possível avaliar a importância desse pré-tratamento na redução da emissão dos parâmetros químicos acima referidos.

Quadro 5.4 Caracterização química média dos lixiviados dos novos materiais e respectivos coeficientes de variação, relativamente aos parâmetros químicos não metálicos (Lapa *et al.*, 2001a, 2001b, 2003)

Parâmetro químico	Unidade ⁽¹⁾	n ⁽²⁾	Códigos dos Novos Materiais/Aplicação a que o Material se Destina													
			5797/EMP ⁽⁷⁾		5811/EMP		5814/EMP		5843/EMP		5844/EMP		5845/EMP		5854/EMP	
			Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv (%)										
Cl ⁻	mg.kg ⁻¹	3	95,2	14,2	125,5	13,5	1936,7	12,2	2210,6	14,5	1743,3	15,8	1771,5	11,3	267,7	12,5
Condutividade	mS.cm ⁻¹	3	2,0	11,2	2,1	11,0	2,2	12,5	2,9	11,7	2,7	12,0	7,8	10,3	3,8	12,3
COD	mg C.kg ⁻¹	3	86,5	11,9	70,6	11,2	116,9	11,3	156,4	12,1	95,2	11,8	79,0	12,5	170,0	11,6
F ⁻	mg.kg ⁻¹	3	0,7	12,7	13,2	13,1	5,8	12,0	4,7	11,7	11,4	13,1	7,0	13,0	7,4	12,4
Fenóis	mg.kg ⁻¹	3	<0,5	n.a. ⁽⁴⁾	<0,5	n.a.	0,9	11,1	1,4	10,0	0,7	9,3	<0,5	n.a.	1,2	11,5
HT	mg.kg ⁻¹	3	6,7	9,2	6,3	8,5	25,8	10,4	7,9	8,2	38,6	8,0	1,6	9,0	41,8	8,6
N-NH ₄ ⁺	mg N.kg ⁻¹	3	29,4	14,2	29,9	13,6	32,5	12,4	68,5	13,7	26,3	14,4	92,1	12,5	56,2	11,6
N-NO ₂ ⁻	mg N.kg ⁻¹	3	43,9	8,5	54,5	9,2	23,0	9,9	80,2	8,2	61,8	9,7	59,3	11,3	48,4	10,9
pH	Sorensen	3	10,2	9,2	10,3	8,5	10,2	8,3	10,4	8,6	10,4	9,9	10,9	9,4	10,6	8,2
SO ₄ ²⁻	mg.kg ⁻¹	3	20	12,6	230	13,8	50	11,8	190	11,6	260	11,9	6	10,2	10	10,4

(continua)

Quadro 5.4 (continuação)

Parâmetro químico	Unidade ⁽¹⁾	n ⁽²⁾	Códigos dos Novos Materiais/Aplicação a que o Material se Destina								Média ⁽⁵⁾	σ ⁽⁵⁾	cv (%) ⁽⁵⁾
			5855/EMP		5887/EMP		5895/EMP		Ref_1/EMP				
			Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv (%)			
Cl ⁻	mg.kg ⁻¹	3	1824,3	15,3	789,6	13,5	331,9	11,2	155,0	11,7	1109,6	860,2	77,5
Condutividade	mS.cm ⁻¹	3	1,9	11,6	4,7	11,4	5,6	11,0	9,3	12,9	3,6	1,9	54,3
COD	mg C.kg ⁻¹	3	254,0	12,4	270,5	12,6	303,7	10,7	65,8	9,2	160,3	86,8	54,2
F ⁻	mg.kg ⁻¹	3	4,6	12,8	3,0	9,1	3,6	12,8	0,9	11,7	6,1	3,8	62,0
Fenóis	mg.kg ⁻¹	3	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	≤0,7	≥0,3	≥46,7
HT	mg.kg ⁻¹	3	24,4	9,3	2,9	8,6	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	≤15,7	≥15,7	≥100,1
N-NH ₄ ⁺	mg N.kg ⁻¹	3	7,3	12,9	19,1	11,7	7,9	12,5	<0,1	n.a.	36,9	27,3	73,8
N-NO ₂ ⁻	mg N.kg ⁻¹	3	19,9	8,2	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	0,7	9,5	≤39,2	≥27,0	≥68,9
pH	Sorensen	3	10,2	8,5	13,1	7,2	13,9	8,5	12,0	6,9	11,0	1,3	12,1
SO ₄ ²⁻	mg.kg ⁻¹	3	39	11,8	5	11,6	4	12,1	37	12,0	81	103	126,2

(continua)

Quadro 5.4 (continuação)

Parâmetro químico	Unidade ⁽¹⁾	n ⁽²⁾	Códigos dos Novos Materiais/Aplicação a que o Material se Destina										Média ⁽⁶⁾	σ ⁽⁶⁾	cv (%) ⁽⁶⁾
			5882/CS ⁽⁸⁾		5904/CS		5934/CS		5935/CS		Ref_2/CS				
			Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)			
Cl ⁻	mg.kg ⁻¹	3	86,0	14,5	<0,7	n.a. ⁽⁴⁾	<0,7	n.a	<0,7	n.a	101,0	10,7	≤22,0	≥42,7	≥193,6
Condutividade	mS.cm ⁻¹	3	2,0	12,2	1,8	11,6	2,3	11,8	2,3	13,8	4,6	15,0	2,1	0,2	11,7
COD	mg C.kg ⁻¹	3	95,6	11,4	78,6	13,6	81,4	11,8	120,7	12,7	97,6	1,8	94,1	19,2	20,5
F ⁻	mg.kg ⁻¹	3	0,9	11,5	51,8	9,6	<0,4	n.a	79,4	10,4	<0,4	n.a	≤33,1	≥39,2	≥118,2
Fenóis	mg.kg ⁻¹	3	<0,5	n.a	<0,5	n.a	<0,5	n.a	<0,5	n.a	<0,5	n.a	≤0,5	n.a.	n.a.
HT	mg.kg ⁻¹	3	19,3	10,2	20,5	11,1	1,1	9,4	<0,5	n.a	<0,5	n.a	≤10,4	≥11,0	≥106,7
N-NH ₄ ⁺	mg N.kg ⁻¹	3	9,6	9,9	4,8	9,4	2,4	10,2	11,1	12,5	<0,1	n.a	7,0	4,1	58,3
N-NO ₂ ⁻	mg N.kg ⁻¹	3	3,6	9,4	2,3	8,8	1,2	11,5	0,6	9,4	<0,5	n.a	1,9	1,3	68,6
pH	Sorensen	3	13,1	8,5	12,7	10,1	13,7	9,3	13,1	9,5	12,6	8,3	13,2	0,4	3,1
SO ₄ ²⁻	mg.kg ⁻¹	3	11	8,9	16	11,2	6	12,7	16	12,2	3	11,7	12	5	39,1

⁽¹⁾ todos os parâmetros estão expressos por unidade de massa seca dos novos materiais, com exceção da condutividade e do pH; ⁽²⁾ n: número de replicados analisados; ⁽³⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos triplicados de cada amostra dos novos materiais e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽⁴⁾ n.a.: não aplicável; ⁽⁵⁾ Os valores médios, os desvios padrão e os coeficientes de variação foram calculados para o conjunto dos 10 novos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, excluindo o material de referência; ⁽⁶⁾ Os valores médios, os desvios padrão e os coeficientes de variação foram calculados para o conjunto dos 4 novos materiais destinados à construção de paredes diafragma no sub-solo, excluindo o material de referência; ⁽⁷⁾ EMP: enchimento de antigas minas ou pedreiras; ⁽⁸⁾ CS: construção, no sub-solo, de paredes diafragma

As reduções anteriormente indicadas deverão ser entendidas, portanto, como o resultado conjunto dos processos globais de pré-tratamento e estabilização/solidificação das escórias, podendo este último ter também associado, para além da estabilização química e da encapsulação, um processo de diluição dos constituintes das escórias nas matrizes de cimento dos novos materiais.

Comparativamente aos resultados obtidos nos lixiviados dos materiais de referência, todos os novos materiais apresentaram, pelo menos, um conjunto de três parâmetros químicos com valores superiores aos determinados nos lixiviados daqueles materiais.

Para o caso dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, as formulações 5814, 5843, 5844, 5845 e 5855 foram as que apresentaram o maior desvio da composição dos seus lixiviados, relativamente ao material de referência Ref_1. Estas formulações caracterizaram-se por teores de Cl⁻, COD, F⁻, hidrocarbonetos totais, N-NH₄⁺ e N-NO₂⁻ significativamente superiores (para um nível de significância de 95%) aos teores determinados no lixiviado do material Ref_1. Algumas destas formulações apresentaram também teores de fenóis e SO₄²⁻, nos lixiviados, significativamente superiores aos valores encontrados no lixiviado do material de referência.

As formulações 5797 e 5895 foram as que originaram lixiviados com as composições químicas mais próximas do material de referência Ref_1. Para a primeira formulação, apenas os parâmetros hidrocarbonetos totais, N-NH₄⁺ e N-NO₂⁻ apresentaram concentrações significativamente superiores às do material de referência. Para a segunda formulação somente os parâmetros COD, F⁻ e N-NH₄⁺ foram superiores às concentrações determinadas no lixiviado do material de referência.

Os materiais destinados à construção, no sub-solo, de paredes diafragma originaram lixiviados com uma composição química mais próxima da do lixiviado do material de referência Ref_2, do que se verificou no caso dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, relativamente ao material de referência Ref_1. Este menor desvio na composição dos lixiviados dos materiais destinados à construção de paredes diafragma, relativamente ao material de referência, poderá estar relacionado com a menor proporção de materiais residuais, em particular de escórias, que foram utilizados nas suas formulações, bem como à maior proporção do ligante hidráulico utilizado.

Para o conjunto de parâmetros apresentados no Quadro 5.4 e relativamente a cada uma das duas aplicações previamente definidas, é possível concluir que as novas formulações

apresentaram lixiviados com uma variabilidade química significativa. Essa variabilidade foi, contudo, mais elevada no caso dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas e pedreiras. Esta conclusão é suportada pelos elevados coeficientes de variação registados para todos os parâmetros químicos, com excepção do pH, e deixa antever que os potenciais tóxicos intrínsecos serão diferentes, para as diversas formulações que foram ensaiadas.

Relativamente aos materiais destinados à construção de paredes diafragma no sub-solo, a variabilidade registada na composição química dos seus lixiviados foi inferior à observada para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras. Todavia, alguns parâmetros (nomeadamente, Cl^- , F^- , hidrocarbonetos totais, N-NH_4^+ , N-NO_2^- e sulfatos) apresentaram variabilidades suficientemente elevadas que permitem também prever que às quatro formulações produzidas estarão associados diferentes níveis intrínsecos de toxicidade.

5.5.2.2 Parâmetros metálicos

No Quadro 5.5 apresentam-se os dados relativos à caracterização média dos lixiviados dos novos materiais e dos materiais de referência, relativamente aos teores em metais.

Os resultados apresentados no Quadro 5.5 correspondem a valores médios obtidos a partir da caracterização química de triplicados dos lixiviados, os quais foram produzidos a partir de triplicados das amostras ensaiadas. A variabilidade da composição química dos triplicados, de cada uma das formulações, é dada pelo coeficiente de variação associado a cada um dos valores médios.

Foi ainda determinada a variabilidade da composição química média dos lixiviados, através do cálculo das médias, dos desvios padrão e dos coeficientes de variação associados a cada parâmetro químico e para cada uma das duas aplicações seleccionadas. Esta variabilidade é também apresentada no Quadro 5.5, sendo expressa pelos valores médios, desvios padrão e coeficientes de variação, apresentados nas três últimas colunas dos segundo e terceiro quadros. Uma vez que se pretendeu avaliar o nível de variabilidade da composição química dos lixiviados das novas formulações, o cálculo dos valores médios, dos desvios padrão e dos coeficientes de variação não incluíram os valores relativos aos materiais de referência.

A comparação dos teores de metais nos lixiviados dos novos materiais, com os valores determinados nos lixiviados das escórias, permite observar um decréscimo significativo (para um nível de significância de 95%) da emissão do Cr total, Cr (VI) e Cu, para todas as formulações ensaiadas.

Quadro 5.5 Caracterização química média dos lixiviados dos novos materiais e respectivos coeficientes de variação, relativamente aos parâmetros metálicos (Lapa *et al.*, 2001a, 2001b, 2003)

Parâmetro químico	Unidade ⁽¹⁾	n ⁽²⁾	Códigos dos Novos Materiais/Aplicação a que o Material se Destina													
			5797/EMP ⁽⁷⁾		5811/EMP		5814/EMP		5843/EMP		5844/EMP		5845/EMP		5854/EMP	
			Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)
Al	mg.kg ⁻¹	3	191	15,1	244	10,2	91	16,3	148	16,7	86	17,3	6	16,2	58	11,3
As	mg.kg ⁻¹	3	0,53	13,2	0,95	14,6	<0,02	n.a. ⁽⁴⁾	0,69	17,3	<0,02	n.a.	0,58	15,2	0,75	14,9
Cd	mg.kg ⁻¹	3	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.
Cr (total)	mg.kg ⁻¹	3	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	0,67	15,3	<0,20	n.a.
Cr (VI)	mg.kg ⁻¹	3	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.
Cu	mg.kg ⁻¹	3	1,47	12,6	1,05	15,2	1,56	13,6	2,32	13,9	1,27	12,5	1,33	14,2	4,58	14,9
Fe	mg.kg ⁻¹	3	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.
Hg	mg.kg ⁻¹	3	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.
Ni	mg.kg ⁻¹	3	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.
Pb	mg.kg ⁻¹	3	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	7,1	8,2	2,9	7,2
Zn	mg.kg ⁻¹	3	2,58	10,2	1,26	11,4	0,72	9,5	1,89	11,4	0,56	8,9	1,78	10,7	0,91	14,7

(continua)

Quadro 5.5 (continuação)

Parâmetro químico	Unidade ⁽¹⁾	n ⁽²⁾	Códigos dos Novos Materiais/Aplicação a que o Material se Destina								Média ⁽⁵⁾	σ ⁽⁵⁾	cv (%) ⁽⁵⁾
			5855/EMP		5887/EMP		5895/EMP		Ref_1/EMP				
			Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv ⁽³⁾ (%)			
Al	mg.kg ⁻¹	3	174	18,5	26	17,6	29	18,3	10	17,1	105	80	76,2
As	mg.kg ⁻¹	3	0,31	14,7	<0,02	n.a.	0,15	16,7	<0,02	n.a.	≤0,40	≥0,3	≥85,5
Cd	mg.kg ⁻¹	3	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	≤0,02	n.a.	n.a.
Cr (total)	mg.kg ⁻¹	3	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	≤0,25	≥0,15	≥60,2
Cr (VI)	mg.kg ⁻¹	3	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	≤0,20	n.a.	n.a.
Cu	mg.kg ⁻¹	3	1,33	10,2	2,41	11,4	1,03	13,5	<0,10	n.a.	1,84	1,08	58,6
Fe	mg.kg ⁻¹	3	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	3,86	9,4	<0,20	n.a.	≤0,57	≥1,16	≥204,5
Hg	mg.kg ⁻¹	3	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	≤0,012	n.a.	n.a.
Ni	mg.kg ⁻¹	3	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	≤0,2	n.a.	n.a.
Pb	mg.kg ⁻¹	3	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	≤1,4	≥2,1	≥152,9
Zn	mg.kg ⁻¹	3	1,08	9,6	1,38	12,5	0,91	9,3	<0,50	n.a.	1,31	0,62	47,4

(continua)

Quadro 5.5 (continuação)

Parâmetro químico	Unidade ⁽¹⁾	n ⁽²⁾	Códigos dos Novos Materiais/Aplicação a que o Material se Destina										Média ⁽⁶⁾	σ ⁽⁶⁾	cv (%) ⁽⁶⁾
			5882/CS ⁽⁸⁾		5904/CS		5934/CS		5935/CS		Ref_2/CS				
			Média	cv ⁽³⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)			
Al	mg.kg ⁻¹	3	83	11,9	88	16,0	54	19,2	62	18,2	<1	n.a. ⁽⁴⁾	72	16	22,8
As	mg.kg ⁻¹	3	<0,02	n.a.	0,31	12,3	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	≤0,09	≥0,15	≥156,8
Cd	mg.kg ⁻¹	3	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	<0,02	n.a.	≤0,02	n.a.	n.a.
Cr (total)	mg.kg ⁻¹	3	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	≤0,20	n.a.	n.a.
Cr (VI)	mg.kg ⁻¹	3	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	<0,20	n.a.	≤0,20	n.a.	n.a.
Cu	mg.kg ⁻¹	3	0,22	15,2	0,18	12,4	0,12	12,8	0,20	11,0	<0,10	n.a.	0,18	0,04	24,0
Fe	mg.kg ⁻¹	3	1,01	12,2	<0,20	n.a.	7,23	11,8	1,64	10,0	<0,20	n.a.	≤2,52	≥3,19	≥126,8
Hg	mg.kg ⁻¹	3	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	<0,012	n.a.	≤0,012	n.a.	n.a.
Ni	mg.kg ⁻¹	3	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	≤0,2	n.a.	n.a.
Pb	mg.kg ⁻¹	3	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.	≤0,5	n.a.	n.a.
Zn	mg.kg ⁻¹	3	4,03	8,6	0,60	10,2	<0,50	n.a.	<0,50	n.a.	<0,50	n.a.	≤1,41	≥1,75	≥124,3

⁽¹⁾ todos os parâmetros estão expressos por unidade de massa seca dos novos materiais; ⁽²⁾ n: número de replicados analisados; ⁽³⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos triplicados de cada amostra dos novos materiais e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽⁴⁾ n.a.: não aplicável; ⁽⁵⁾ Os valores médios, os desvios padrão e os coeficientes de variação foram calculados para o conjunto dos 10 novos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, excluindo o material de referência; ⁽⁶⁾ Os valores médios, os desvios padrão e os coeficientes de variação foram calculados para o conjunto dos 4 novos materiais destinados à construção de paredes diafragma no sub-solo, excluindo o material de referência; ⁽⁷⁾ EMP: enchimento de antigas minas ou pedreiras; ⁽⁸⁾ CS: construção, no sub-solo, de paredes diafragma

É ainda de salientar um decréscimo na emissão de Fe, excepto para as formulações 5895 e 5934.

Todas as formulações apresentaram, contudo, um aumento sistemático da emissão do Al, relativamente às amostras de escórias que se encontram na sua composição. Este aumento da emissão do Al poderá estar relacionado com a presença deste metal em, pelo menos, um dos reagentes utilizados na estabilização química das escórias.

Foi ainda registado um aumento significativo das emissões de Zn e As, nalgumas formulações ensaiadas, comparativamente às escórias utilizadas na produção das suas matrizes. Relativamente ao Zn, este aumento foi detectado nas formulações 5797, 5811, 5814, 5843, 5845, 5854 e 5855, no que se refere aos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, e nas formulações 5882, 5904 e 5935, no que diz respeito aos novos materiais destinados à construção de paredes diafragma.

No que concerne ao As, o aumento da emissão deste metal, face às escórias, foi detectado nas formulações 5797, 5811, 5843, 5845, 5854, 5855 e 5895, para o conjunto dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, e nas formulações 5904 e 5935, para o conjunto dos materiais destinados aos trabalhos no sub-solo.

O aumento das emissões de Zn e As, comparativamente às escórias brutas, poderá ser explicado quer pela adição dos materiais residuais que foram utilizados como agregados finos, quer pela variabilidade da composição das escórias brutas utilizadas nas formulações dos novos materiais. Este último aspecto é extraordinariamente importante ao nível do ajuste das formulações, em função das variações da composição química observada para uma determinada escória. Todavia, este factor de variabilidade da composição química das escórias brutas não foi explorado no projecto VALOMAT, uma vez que não foi considerado importante para a definição dos objectivos industriais.

Todas as formulações destinadas ao enchimento de antigas minas ou pedreiras apresentaram concentrações médias de alguns metais, nomeadamente de Al, As, Cu e Zn, superiores aos teores médios registados no material de referência Ref_1. Poder-se-á assim concluir que os níveis de toxicidade intrínsecos dos novos materiais serão superiores ao do material de referência.

Para além disso, a variabilidade da composição química dos lixiviados foi relativamente elevada para alguns dos metais analisados, sendo assim possível concluir que as diferentes

formulações, destinadas ao enchimento de antigas minas e pedreiras, terão associados diferentes níveis de toxicidade intrínsecos.

Relativamente aos materiais destinados a construções no sub-solo, as concentrações de metais, nos seus lixiviados, foram semelhantes às encontradas para o material de referência, com excepção dos metais Al e Fe. Considerando que a toxicidade associada a estes dois metais é relativamente reduzida, é possível prever que os níveis de toxicidade intrínsecos destes novos materiais sejam semelhantes ao nível de toxicidade intrínseco do material de referência Ref_2. A esta situação deverá exceptuar-se, muito provavelmente, a formulação 5904 por apresentar uma concentração de As relativamente elevada, quando comparada com o nível de As determinado no lixiviado do material de referência.

Exceptuando a formulação 5904, as restantes formulações, destinadas à construção de paredes diafragma, apresentam um nível de semelhança entre si relativamente elevado, no que concerne à concentração de metais nos seus lixiviados. Os níveis de toxicidade intrínsecos destas formulações serão, provavelmente, semelhantes.

5.5.2.3 Classificação do potencial tóxico intrínseco dos novos materiais, tendo por base a proposta francesa CEMWE modificada

De modo a tornar-se possível a comparação dos resultados obtidos na caracterização química dos lixiviados dos novos materiais (Quadros 5.4 e 5.5) com os limites indicados na proposta francesa CEMWE (Quadro 4.2, capítulo 4, da presente dissertação), os dados apresentados nos quadros anteriores foram convertidos a unidades de massa de cada parâmetro químico, por unidade de volume dos lixiviados, tendo por base a razão L/S de 10 L.kg⁻¹ utilizada no ensaio de lixiviação. Os desvios das concentrações (expressas em massa por unidade de volume), associadas aos teores de humidade das amostras, foram considerados como sendo desprezáveis.

A comparação dos resultados convertidos em unidades de massa por unidade de volume, com os limites da proposta técnica CEMWE, permite propor as seguintes conclusões:

- a) **Formulações destinadas ao enchimento de antigas minas ou pedreiras** – As formulações 5814, 5844, 5855, 5887 e 5895 apresentaram, para todos os parâmetros químicos considerados na proposta técnica CEMWE, concentrações inferiores aos limites indicados nesta proposta de regulamento técnico. Deste modo, estas formulações foram

classificadas como não apresentando carácter tóxico, relativamente à caracterização química dos seus lixiviados;

- b) **Formulações destinadas à construção, no sub-solo, de paredes diafragma** – Todas as formulações estudadas apresentaram, para todos os parâmetros químicos contemplados na proposta francesa, concentrações inferiores aos respectivos limites nela fixados. No que respeita à caracterização química dos lixiviados, todas as formulações estudadas foram classificadas como não apresentando carácter tóxico significativo.

5.5.2.4 Ordenação dos novos materiais em função do nível de toxicidade

Considerando a necessidade de se efectuar uma ordenação dos novos materiais, em função dos seus níveis de toxicidade, tendo por objectivo a selecção dos materiais com os menores níveis de toxicidade intrínsecos, procedeu-se ao cálculo dos níveis de toxicidade de cada uma das amostras, em função da caracterização química dos seus lixiviados e dos limites indicados na proposta técnica francesa CEMWE. Os níveis de toxicidade intrínsecos foram calculados recorrendo à utilização do índice de toxicidade química apresentado, no sub-capítulo 4.4.3.4, do capítulo 4.

Na Fig. 5.2 apresentam-se os níveis de toxicidade calculados para cada um dos novos materiais e a respectiva ordenação, em função dos níveis crescentes de toxicidade. Os níveis de toxicidade, indicados para cada uma das formulações e que se encontram transcritos sobre as barras da Fig. 5.2, são apresentados com o sinal “<” (menor do que) uma vez que eles correspondem aos valores máximos de toxicidade que os lixiviados poderão ter associados. Admite-se, neste caso, que, para os parâmetros químicos com concentrações inferiores aos limites de quantificação, as concentrações determinadas serão iguais a esses limites.

A Fig. 5.2 indica que, de um modo geral, as formulações relativas aos betões (formulações destinadas à construção de paredes diafragma) apresentaram níveis de toxicidade intrínsecos inferiores aos níveis calculados para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras. Exceptua-se a formulação 5904 que, no conjunto dos betões ensaiados, apresentou o maior nível de toxicidade intrínseco, tendo este sido semelhante aos níveis intermédios de toxicidade determinados para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras.

Os maiores níveis de toxicidade intrínsecos, observados nos lixiviados dos materiais destinados à recuperação de minas ou pedreiras, poderão ser explicados, por um lado, pelas

maiores percentagens de escórias e de agregados finos residuais presentes nas suas matrizes, e, por outro lado, pelas menores percentagens de ligantes hidráulicos utilizadas nas suas formulações, comparativamente às percentagens utilizadas nas formulações dos betões.

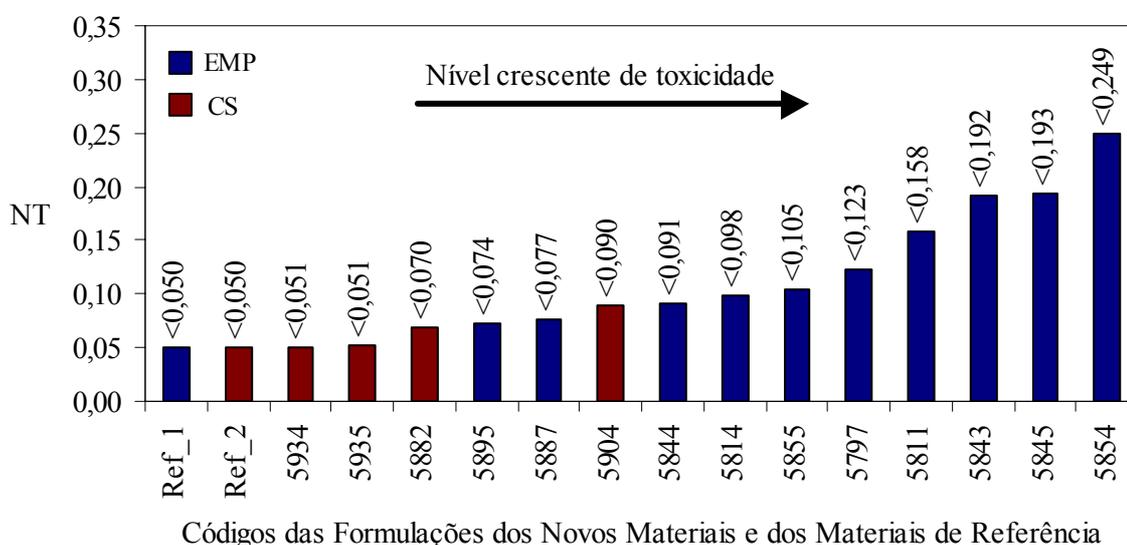


Figura 5.2 Ordenação das formulações dos novos materiais e dos materiais de referência, em função do nível crescente de toxicidade dos seus lixiviados, tendo por base o índice de toxicidade química desenvolvido a partir da proposta técnica CEMWE (EMP: enchimento de antigas minas ou pedreiras; CS: construções, no sub-solo, de paredes diafragma) (Lapa *et al.*, 2001a, 2001b, 2003)

Os dois materiais de referência (Ref_1 e Ref_2) ocuparam posições relativas correspondentes aos menores níveis de toxicidade intrínsecos, registados para o conjunto de todos os materiais analisados. As formulações 5934 e 5935, destinadas à construção de paredes diafragma, apresentaram iguais níveis de toxicidade intrínsecos, os quais foram também semelhantes aos dos materiais de referência. No conjunto dos novos materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, as formulações 5895 e 5887 apresentaram os menores níveis de toxicidade intrínsecos, com valores máximos iguais a 0,074 e 0,077, respectivamente. A formulação 5854 apresentou o nível de toxicidade mais elevado, com um valor máximo igual a 0,249.

5.5.3 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos novos materiais

5.5.3.1 Resultados obtidos nos ensaios com bioindicadores

No Quadro 5.6 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos novos materiais.

Quadro 5.6 Caracterização ecotoxicológica média dos lixiviados dos novos materiais e respectivos coeficientes de variação (Lapa *et al.*, 2001a, 2001b, 2003)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro Ecotoxicológico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos dos Novos Materiais/Aplicação a que o Material se Destina													
					5797/EMP ⁽⁴⁾		5811/EMP		5814/EMP		5843/EMP		5844/EMP		5845/EMP		5854/EMP	
					Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)
<i>Vibrio fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	10	12,4	5	11,2	7	10,9	4	11,7	5	11,9	1	11,3	2	12,0
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	10	12,5	5	11,6	7	11,1	4	12,2	4	11,8	1	12,0	2	11,9
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	76	13,2	62	12,5	>99	n.a. ⁽³⁾	>99	n.a.	>99	n.a.	98	11,2	>99	n.a.
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	48 pH=7,1	12,7	37 pH=7,3	11,4	>99 pH=7,6	n.a.	73 pH=7,6	14,2	>99 pH=7,3	n.a.	57 pH=7,7	11,7	68 pH=7,3	12,4
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	3	9	14,6	6	13,2	13	14,0	5	13,8	10	14,6	2	15,4	7	13,7
		CE ₅₀ – 72 h	%	3	21	15,2	16	13,5	38	15,1	13	14,7	22	13,6	5	15,0	13	14,1
<i>Daphnia magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	3	10	9,4	4	9,1	9	12,5	18	11,8	12	12,8	2	9,9	8	9,4
<i>Lactuca sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	3	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.

(continua)

Quadro 5.6 (continuação)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro Ecotoxicológico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos dos Novos Materiais/Aplicação a que o Material se Destina							
					5855/EMP		5887EMP		5895/EMP		Ref_1/EMP	
					Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)
<i>Vibrio fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	20	12,5	2	11,7	2	12,2	21	11,3
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	18	13,2	2	13,0	2	10,1	18	10,9
	com correção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	>99 pH=7,6	n.a.	86 pH=7,4	12,7	>99 pH=7,1	n.a.	>99 pH=7,3	n.a.
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correção	CE ₂₀ – 72 h	%	3	8	14,2	11	14,0	6	13,7	25	14,9
		CE ₅₀ – 72 h	%	3	26	15,2	17	14,7	15	13,2	46	15,8
<i>Daphnia magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correção	CE ₅₀ – 48 h	%	3	10	10,7	7	12,4	7	13,5	62	9,9
<i>Lactuca sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correção	CI ₅₀ – 7 d	%	3	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.

(continua)

Quadro 5.6 (continuação)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro Ecotoxicológico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos dos Novos Materiais/Aplicação a que o Material se Destina									
					5882/CS ⁽⁵⁾		5904/CS		5934/CS		5935/CS		Ref_2/CS	
					Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)						
<i>Vibrio fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	5	10,7	5	9,8	4	13,2	5	16,2	22	14,1
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	5	12,1	4	10,2	4	14,2	5	15,5	21	13,7
	com correção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	>99 pH=7,6	n.a.	>99 pH=7,4	n.a.	>99 pH=7,4	n.a.	>99 pH=7,4	n.a.	>99 pH=7,4	n.a.
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correção	CE ₂₀ – 72 h	%	3	7	15,3	8	13,6	6	16,2	7	14,6	58	15,7
		CE ₅₀ – 72 h	%	3	18	14,4	28	14,1	22	15,0	26	14,1	75	15,0
<i>Daphnia magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correção	CE ₅₀ – 48 h	%	3	17	12,1	23	10,5	12	10,8	16	11,4	>95	n.a.
<i>Lactuca sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correção	CI ₅₀ – 7 d	%	3	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.

⁽¹⁾ n: número de replicados analisados; ⁽²⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos valores dos parâmetros ecotoxicológicos de cada replicado dos novos materiais e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽³⁾ n.a.: não aplicável; ⁽⁴⁾ EMP: enchimento de antigas minas ou pedreiras; ⁽⁵⁾ CS: construção, no sub-solo, de paredes diafragma

À semelhança do que foi efectuado para o lixiviado das escórias, o ensaio com a bactéria *V. fischeri* foi realizado sem e com a correcção do pH dos lixiviados dos novos materiais. A correcção do pH foi efectuada para valores que se situam no intervalo óptimo para o crescimento da bactéria (valores de pH situados no intervalo [6,0; 8,0]).

De modo semelhante ao que já se havia observado para as escórias, o bioindicador *L. sativa* não apresentou respostas demonstrativas de sensibilidade biológica para os níveis ecotóxicos dos lixiviados dos novos materiais. Dos restantes bioindicadores utilizados, a bactéria *V. fischeri* foi a que, globalmente, apresentou a maior sensibilidade para os níveis ecotóxicos dos novos materiais. Com efeito, foi para este bioindicador que se registaram os menores valores de CE₅₀, em particular, sem a correcção do pH dos lixiviados.

Relativamente ao procedimento de correcção do pH dos lixiviados, para o ensaio com o bioindicador *V. fischeri*, é de salientar que este conduziu à redução acentuada dos níveis de ecotoxicidade de todos os lixiviados analisados. Uma vez que não foram efectuados ensaios de caracterização química dos lixiviados após a correcção do pH, não é possível determinar em que medida essa redução dos níveis de ecotoxicidade foi devida à correcção do valor do pH e/ou à redução da solubilidade dos elementos químicos que contribuem para o nível ecotóxico dos lixiviados.

Tal como já havia sido observado na caracterização ecotoxicológica dos lixiviados das escórias, o pH constitui um parâmetro determinante do nível ecotóxico dos lixiviados, quer por via directa, devido ao efeito sobre os processos metabólicos dos indicadores biológicos, quer por via indirecta, por alteração do estado químico e da solubilidade dos metais associados a efeitos ecotóxicos. Este comportamento não constituiu um dos objectos de estudo do presente trabalho, pelo que fica em aberto uma área de investigação que importa explorar.

A comparação dos resultados ecotoxicológicos, obtidos nos lixiviados dos novos materiais, com os resultados obtidos nas escórias, permite observar uma redução global dos níveis ecotóxicos dos novos materiais. Esta redução poderá estar associada quer ao tratamento de estabilização físico-química a que as escórias foram submetidas, quer a um efeito de diluição dos elementos poluentes, presentes nas suas matrizes, causado pela mistura das escórias nas matrizes dos ligantes hidráulicos.

Apesar desta redução global dos níveis ecotóxicos dos novos materiais face às escórias brutas, foram registados, todavia, níveis ecotóxicos intrínsecos elevados nos lixiviados da maioria

das formulações, em especial para o bioindicador *V. fischeri*. Exceptuam-se deste comportamento as formulações 5797 e 5855, bem como os materiais de referência.

Os níveis ecotóxicos intrínsecos dos novos materiais foram superiores aos níveis determinados para os materiais de referência Ref_1 e Ref_2. Esta observação poderá estar associada ao facto das matrizes dos novos materiais serem constituídas por uma percentagem superior de materiais residuais, devido à incorporação das escórias nas suas formulações.

5.5.3.2 Classificação do potencial ecotóxico intrínseco dos novos materiais, tendo por base a proposta francesa CEMWE modificada

A comparação dos resultados ecotoxicológicos, obtidos nos lixiviados dos novos materiais, com os limites indicados na proposta técnica francesa CEMWE permite concluir que, conjuntamente com os materiais de referência Ref_1 e Ref_2, apenas as formulações 5797 e 5855 podem ser classificadas como não apresentando evidência de ecotoxicidade intrínseca significativa. As demais formulações deverão ser classificadas como apresentando características ecotóxicas intrínsecas significativas, incluindo as quatro formulações de betões, destinados a construções no sub-solo.

O carácter ecotóxico das formulações dos novos materiais, para ambas as aplicações, tornou-se evidente, sobretudo, pelos níveis de ecotoxicidade determinados para o indicador *V. fischeri*.

Foram também detectados níveis elevados de ecotoxicidade nos lixiviados das formulações 5811, 5814, 5845, 5854, 5887 e 5895, relativamente ao indicador *D. magna*. Este facto contribuiu, de igual modo, para a classificação destes materiais como apresentando carácter ecotóxico, face ao limite definido, para este bioindicador, na proposta técnica CEMWE.

É importante salientar que o facto dos novos materiais terem apresentado níveis intrínsecos de toxicidade e ecotoxicidade globalmente superiores aos determinados para os materiais de referência, isto não significa necessariamente a ocorrência de níveis tóxicos e ecotóxicos efectivos superiores aos daquele materiais, durante a sua fase de utilização.

Os níveis tóxicos e ecotóxicos mais elevados, registados para os novos materiais, comparativamente aos materiais de referência, resultam da exposição de maiores massas de resíduos, à acção de solubilização pelo lixiviante. Este maior nível de exposição dos materiais residuais, que constituem as matrizes dos novos materiais, resultou do processo de

segmentação a que as matrizes solidificadas foram submetidas, para a avaliação do potencial tóxico e ecotóxico intrínseco.

Uma vez que os materiais serão utilizados sob a forma solidificada, os níveis tóxico e ecotóxico efectivos deverão ser determinados através de ensaios de lixiviação em que as matrizes estabilizadas/solidificadas não sejam fisicamente alteradas. Considerando o efeito de encapsulação que é conseguido pelos processos de estabilização/solidificação, utilizando ligantes hidráulicos, a não alteração das matrizes solidificadas deverá conduzir, previsivelmente, a potenciais tóxicos e ecotóxicos inferiores aos determinados na avaliação das propriedades intrínsecas.

5.5.3.3 Ordenação dos novos materiais em função do nível de ecotoxicidade, recorrendo ao sistema TCS

Na Fig. 5.3 apresentam-se os dois sistemas de ordenação dos novos materiais, em função do nível de ecotoxicidade intrínseco, calculado com base no sistema TCS, o qual foi apresentado no sub-capítulo 4.4.4.3, do capítulo 4, da presente dissertação. A primeira ordenação, apresentada na Fig. 5.3, resultou da utilização dos valores de CE_{50} , para a bactéria *V. fischeri*, obtidos sem a correcção dos valores do pH dos lixiviados. A segunda ordenação foi obtida pela utilização dos valores de CE_{50} resultantes da correcção dos valores de pH dos lixiviados, para o mesmo bioindicador.

A Fig. 5.3 permite concluir que os materiais de referência apresentaram os menores níveis intrínsecos de ecotoxicidade, tal como se havia já verificado em relação ao índice químico. Todavia, relativamente ao índice ecotoxicológico TCS, foi possível verificar que o material de referência dos betões, Ref_2, apresentou, tendencialmente, um nível de ecotoxicidade intrínseco inferior ao material de referência dos materiais de enchimento de antigas minas ou pedreiras. Este facto poderá estar associado à utilização de um material residual, como agregado fino, no material de referência Ref_1 (cinzas volantes de uma central termoeléctrica a carvão), enquanto que no material de referência Ref_2 estes agregados foram substituídos por inertes naturais (areia fina).

No que concerne aos novos materiais, a Fig. 5.3 indica que as formulações relativas aos betões, destinados a construções no sub-solo, apresentaram níveis de ecotoxicidade intrínsecos semelhantes entre si e inferiores aos da maioria das formulações destinadas ao enchimento de antigas minas ou pedreiras.

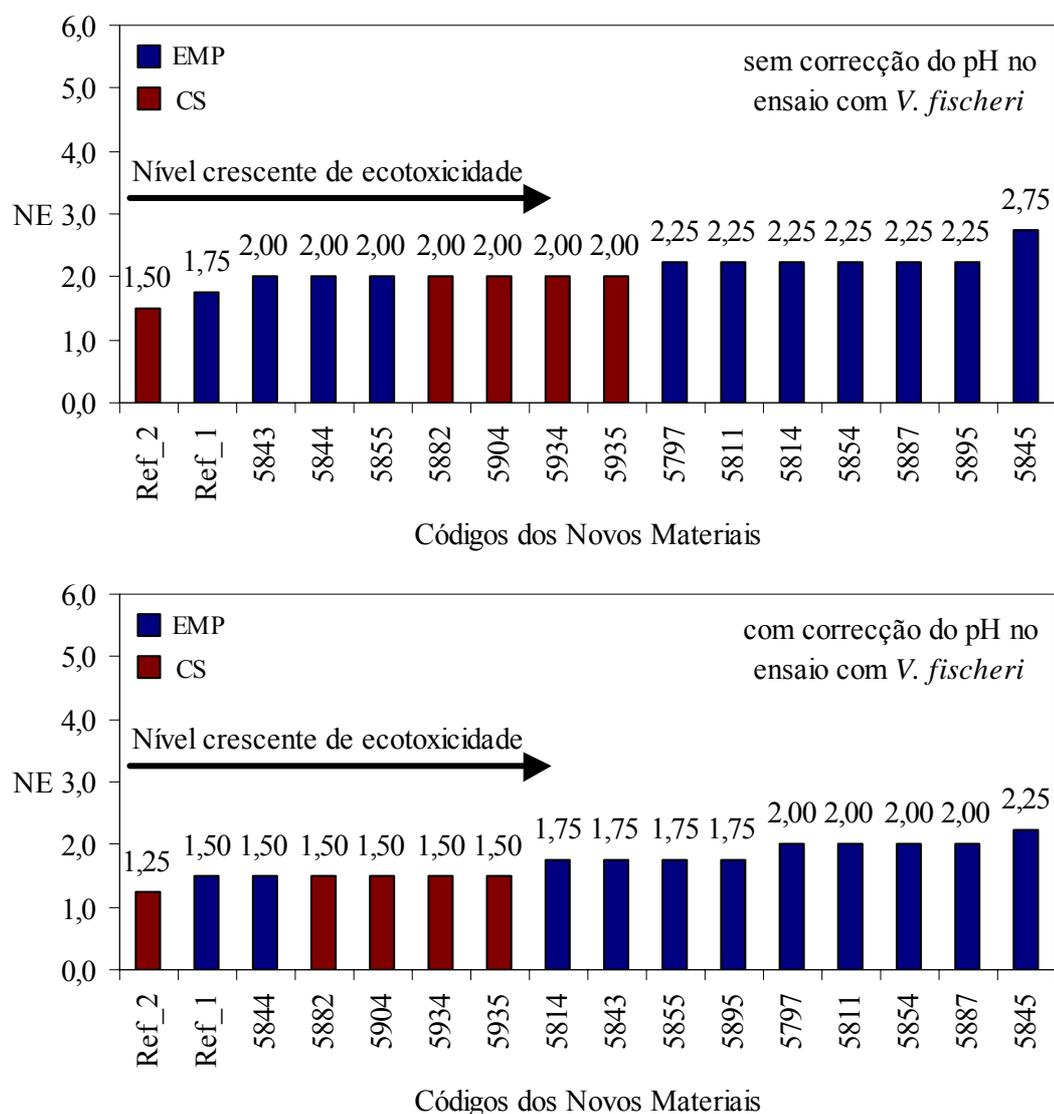


Figura 5.3 Ordenação dos novos materiais, em função do nível crescente de ecotoxicidade dos lixiviados, para as situações em que o pH inicial dos lixiviados foi ou não corrigido, relativamente ao bioindicador *V. fischeri* (EMP: enchimento de antigas minas ou pedreiras; CS: construções, no sub-solo, de paredes diafragma) (Lapa *et al.*, 2001a, 2001b, 2003)

Exceptuam-se as formulações 5843, 5844 e 5855, para a situação referente à não correcção dos valores iniciais do pH dos lixiviados, no ensaio com a bactéria *V. fischeri*, e a formulação 5844, para a situação referente à correcção dos valores iniciais do pH dos lixiviados. Estas formulações apresentaram níveis intrínsecos de ecotoxicidade idênticos aos das formulações relativas aos betões.

5.5.4 Seleção dos novos materiais para a realização de ensaios adicionais

Considerando que o programa de trabalho do projecto VALOMAT envolvia estudos mais aprofundados de caracterização dos novos materiais, em particular, ensaios de lixiviação sem alteração prévia das matrizes solidificadas, ensaios de biolixiviação e ensaios de lixiviação à escala piloto, o consórcio do projecto decidiu que, por forma a garantir-se a exequibilidade do programa de trabalho, seria adequado proceder-se à selecção de seis formulações, do conjunto das 14 estudadas nesta fase do estudo.

De modo idêntico ao procedimento adoptado para a selecção das escórias, os resultados obtidos na caracterização química e ecotoxicológica intrínseca dos lixiviados dos novos materiais foram incluídos num sistema de decisão baseado em quatro critérios distintos:

- a) **Critério da resistência mecânica** – Este critério compreendeu os resultados obtidos pela Universidade Técnica de Aachen e teve como princípio a ordenação das formulações em grupos distintos, em função dos limites mínimos de resistência à compressão, após 28 dias de maturação (1 MPa para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras; 20 a 25 MPa para os materiais destinados à construção de paredes diafragma);
- b) **Critério reológico e de permeabilidade** – Este critério compreendeu os resultados obtidos pela empresa Inertec, no que respeita à caracterização reológica dos materiais não maturados e ao grau de permeabilidade dos materiais, após 28 dias de maturação. Os resultados obtidos foram utilizados para a ordenação das amostras, em função de um grau de mais fácil trabalhabilidade e de menor permeabilidade das formulações;
- c) **Critério do potencial poluente** – Este critério baseou-se na avaliação da emissão de alguns elementos químicos poluentes, realizada pela equipa do Insavalor-Polden, através de um ensaio de lixiviação química, com variação do pH, e de um ensaio de lixiviação dinâmica para materiais monolíticos. Estes resultados permitiram ordenar as diversas formulações, em função de um nível decrescente de emissão de poluentes;
- d) **Critério dos níveis tóxico e ecotóxico intrínsecos** – Este critério teve por base os resultados obtidos, pela equipa da UBiA/FCT/UNL, na caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados dos materiais segmentados. Tal como se apresentou anteriormente nos sub-capítulos 5.5.2.4 e 5.5.3.3, estes resultados foram ordenados em função de níveis crescentes de toxicidade e ecotoxicidade, associados às amostras dos novos materiais.

Com base nos resultados obtidos pela aplicação deste sistema de decisão, a consórcio do projecto procedeu à selecção das seguintes formulações, para serem submetidas a ensaios adicionais:

a) **Materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras** – Para esta aplicação foram seleccionadas as seguintes formulações:

i) **Formulação 5811** – Foi seleccionada por ter apresentado os melhores resultados nos critérios da resistência mecânica, reológico e de permeabilidade. No critério do potencial poluente, apresentou o terceiro pior resultado no ensaio de lixiviação química, em função do pH, e um resultado intermédio, no ensaio de lixiviação dinâmica. Sob o ponto de vista dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos, o nível tóxico intrínseco foi o quarto mais elevado e o nível ecotóxico intrínseco foi o segundo mais elevado, relativamente ao ensaio com a bactéria *V. fischeri* (sem a correcção inicial do pH do lixiviado).

Do conjunto das três formulações seleccionadas, este material corresponde à formulação com a melhor avaliação obtida no conjunto dos quatro critérios;

ii) **Formulação 5845** – Esta formulação foi seleccionada por ter apresentado uma avaliação intermédia no conjunto dos quatro critérios. Nos critérios reológico, de permeabilidade e do potencial poluente, nomeadamente no ensaio de lixiviação dinâmica, esta formulação apresentou dois dos melhores resultados. Todavia, no critério da resistência mecânica, o resultado obtido foi um dos mais baixos, embora o valor da tensão de rotura, após 28 dias de maturação, tenha sido superior a 1 MPa. Relativamente ao critério dos níveis intrínsecos de toxicidade e ecotoxicidade, esta formulação apresentou o segundo pior nível de toxicidade intrínseco e o pior nível de ecotoxicidade intrínseco, tanto para ao ensaio com a bactéria *V. fischeri* sem a correcção inicial do pH do lixiviado, como para o ensaio em que foi efectuada a correcção inicial do pH;

iii) **Formulação 5887** – Esta formulação foi seleccionada por ter apresentado os piores resultados nos critérios reológico e de permeabilidade, bem como na avaliação do potencial poluente, nomeadamente no ensaio de lixiviação em função do pH. Apenas para os critérios da resistência mecânica e do potencial tóxico intrínseco, os resultados foram mais positivos.

No conjunto das três formulações seleccionadas, este material corresponde ao que, globalmente, apresentou a pior avaliação, no conjunto dos quatro critérios.

b) **Materiais destinados à construção de paredes diafragma** – Para esta aplicação foram seleccionadas as seguintes formulações:

i) **Formulação 5934** – Esta formulação apresentou o melhor resultado para o critério da resistência mecânica e os segundos melhores resultados para os critérios reológico, da permeabilidade e do potencial poluente, para os dois ensaios de lixiviação. Sob o ponto de vista do critério do potencial tóxico e ecotóxico intrínseco, este material apresentou o nível tóxico mais baixo, conjuntamente com a formulação 5935, e um nível ecotóxico reduzido, igual ao das restantes formulações destinadas a esta aplicação.

Do conjunto das três formulações seleccionadas, este material correspondeu ao betão de melhor qualidade, de entre todos os que foram desenvolvidos;

ii) **Formulação 5935** – Do ponto de vista reológico, da permeabilidade e do potencial poluente determinado pelo ensaio de lixiviação dinâmica, esta formulação apresentou os melhores resultados, do conjunto dos quatro betões estudados. Relativamente à resistência mecânica, apresentou o segundo melhor resultado. Todavia, sob o ponto de vista do potencial poluente, avaliado pelo ensaio com controlo do pH, o resultado obtido correspondeu às taxas mais elevadas de emissão de poluentes, em comparação com as três restantes formulações de betões. No que concerne aos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos, os resultados obtidos foram idênticos aos determinados para a formulação 5934.

De um modo global, esta formulação foi seleccionada por apresentar uma qualidade intermédia, relativamente às três formulações de betões seleccionadas, embora a sua qualidade global estivesse mais próxima da formulação de melhor qualidade (5934), do que da formulação com a pior qualidade (5882);

iii) **Formulação 5882** – Esta formulação foi seleccionada por apresentar a pior qualidade global, face aos quatro critérios de avaliação. No que se refere aos critérios da resistência mecânica e do potencial poluente, determinado pelo ensaio de lixiviação dinâmica, este material apresentou os piores resultados no conjunto das quatro formulações estudadas. Relativamente ao nível tóxico intrínseco, a

formulação 5882 apresentou o segundo nível mais elevado. O seu nível ecotóxico intrínseco foi igual ao das demais formulações de betões.

Deve ainda salientar-se que o critério global da selecção dos novos materiais foi idêntico ao que foi seguido para a selecção das escórias. Foram seleccionados materiais com qualidades globais distintas, de modo a ser possível uma avaliação comparativa dos seus comportamentos nos ensaios adicionais mais pormenorizados.

O consórcio do projecto considerou também importante serem mantidos os materiais de referência, pelo menos nos ensaios de lixiviação de pequena escala, de modo a permitir a comparação do comportamento dos novos materiais, com o comportamento de dois materiais usualmente utilizados, em França, na recuperação de antigas minas ou pedreiras e em construções no sub-solo. A inclusão destes materiais de referência nos ensaios de lixiviação à escala piloto foi considerada desnecessária, pelo consórcio do projecto, por tornar estes ensaios muito dispendiosos, devido: a) à necessidade de produção destes materiais em maior escala; b) ao seu transporte para os diferentes países participantes no projecto; e c) ao maior número de análises químicas e ecotoxicológicas que teriam de ser realizadas nos lixiviados dos sistemas piloto.

Capítulo 6

AVALIAÇÃO DOS POTENCIAIS TÓXICO E ECOTÓXICO EFECTIVOS DOS NOVOS MATERIAIS

6.1 Resumo

No presente capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos na avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos dos produtos designados por “novos materiais”, seleccionados na fase anterior do presente trabalho (capítulo 5).

A realização desta fase do estudo da caracterização dos novos materiais foi decidida com base no facto da avaliação dos potenciais intrínsecos ter envolvido a segmentação das matrizes sólidas, o que pode ter induzido a alteração da estabilidade física das matrizes estabilizadas/solidificadas. O processo de segmentação das matrizes sólidas conduz ao aumento das áreas das escórias expostas à acção do lixiviante, podendo conduzir a um aumento potencial da emissão de elementos químicos poluentes e, consequentemente, dos níveis tóxico e ecotóxico dos lixiviados produzidos. Deste modo, sendo provável que os níveis tóxico e ecotóxico, determinados na fase anterior deste estudo, tenham sido superiores aos que seriam observados se as matrizes solidificadas dos novos materiais não tivessem sido submetidas a uma alteração física prévia, considerou-se necessária a avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico de lixiviados produzidos a partir dos materiais monolíticos. Os potenciais tóxicos e ecotóxicos assim determinados foram designados por “potenciais efectivos”.

De modo semelhante ao procedimento aplicado na avaliação dos potenciais intrínsecos, decidiu-se utilizar um ensaio de lixiviação normalizado, de curto termo, que permitisse avaliar os potenciais tóxico e ecotóxico efectivos para uma razão L/S elevada. Foi seleccionado o ensaio de lixiviação definido na norma AFNOR NF X31-211, o qual é utilizado, em França, como ensaio normalizado para a avaliação do nível de estabilidade química de resíduos estabilizados/solidificados (Regulamento Francês sobre Resíduos Estabilizados, FRSW).

Os resultados obtidos permitiram concluir que os níveis de emissão de substâncias químicas e os níveis de ecotoxicidade dos novos materiais foram inferiores aos determinados na avaliação dos potenciais tóxicos e ecotóxicos intrínsecos. Os novos materiais foram classificados como quimicamente estáveis, relativamente ao regulamento FRSW. De um modo geral, os materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral apresentaram potenciais tóxicos e ecotóxicos efectivos superiores aos dos materiais destinados a construções no sub-solo. Todavia, a semelhança entre os potenciais tóxico e ecotóxico efectivos dos novos materiais e dos materiais de referência foi superior ao que foi determinado na fase de caracterização dos potenciais intrínsecos.

6.2 Avaliação dos Potenciais Tóxico e Ecotóxico Efectivos Através de um Ensaio de Lixiviação de Curta Duração

6.2.1 Metodologia de avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos

Uma das principais desvantagens associadas à avaliação dos potenciais tóxicos e ecotóxicos intrínsecos dos novos materiais, tal como foi apresentada no capítulo 5, encontra-se associada ao processo de segmentação, ao qual os materiais foram submetidos. Este procedimento pode conduzir ao aumento das taxas de emissão de substâncias químicas, devido a dois factores principais:

- a) Redução do efeito de encapsulação dos materiais residuais nas matrizes de cimento;
- b) Aumento da área dos materiais residuais exposta à acção de solubilização pelo agente lixiviante.

Estes dois factores poderão contribuir para o aumento das taxas de emissão de poluentes, a partir das matrizes dos novos materiais, podendo traduzir-se num aumento dos níveis tóxico e ecotóxico dos lixiviados produzidos, comparativamente a uma situação de ensaio em que as matrizes solidificadas não tivessem sido submetidas a qualquer alteração da sua estrutura física.

Para além disso, nas condições efectivas de utilização destes materiais, não será presumível que a estrutura solidificada das suas matrizes seja submetida a qualquer processo de segmentação, com excepção da fase de demolição, a qual não foi incluída no programa de trabalho do projecto VALOMAT, nem mesmo da presente dissertação. Muito pelo contrário, a solidificação das matrizes é uma condição necessária para que possam ser atingidas as resistências mecânicas mínimas, que foram definidas para cada uma das aplicações seleccionadas. Assim, em termos práticos, a utilização destes materiais implicará a solidificação e o endurecimento das suas matrizes. Deste modo, é provável que os potenciais tóxicos e ecotóxicos, efectivamente registados em condições reais de utilização, possam ser inferiores aos potenciais intrínsecos, determinados no capítulo 5 do presente trabalho.

Com o objectivo de se avaliar o nível de estabilização química dos seis novos materiais, seleccionados na fase anterior deste trabalho (capítulo 5), bem como os seus potenciais tóxico e ecotóxico, numa situação de não alteração das matrizes solidificadas, submeteram-se três

amostras solidificadas, de cada um desses materiais, aos procedimentos técnicos definidos no Regulamento Francês sobre Resíduos Estabilizados (FRSW), de 18 de Dezembro de 1992 (Méhu, 1995; ADEME, 1995). Os níveis tóxico e ecotóxico dos lixiviados, produzidos a partir das formas monolíticas dos novos materiais, foram designados por “níveis efectivos”, uma vez que estes estarão provavelmente mais próximos dos níveis observados em condições efectivas de utilização, do que os níveis intrínsecos apresentados no capítulo anterior (capítulo 5).

Como se referiu no sub-capítulo 3.3.4, do capítulo 3 do presente trabalho, o regulamento técnico francês FRSW define os limites máximos admissíveis de parâmetros físicos e químicos, que permitem classificar um material estabilizado/solidificado como quimicamente inerte. Os parâmetros físicos e químicos, definidos nesse regulamento técnico, e os limites máximos respectivos foram apresentados no Quadro 3.8, do capítulo 3. Sob o ponto de vista técnico, os parâmetros físicos, com excepção da percentagem de matéria seca, e todos os parâmetros químicos deverão ser determinados em lixiviados dos materiais estabilizados/solidificados, obtidos pela norma francesa AFNOR NF X31-211 (NF X31-211, 1994).

Esta norma enquadra os procedimentos metodológicos de um ensaio de lixiviação, que poderá ser classificado, pelos critérios da Directiva do Conselho nº 1999/31/CE e da Decisão do Conselho nº 2003/33/CE, como pertencente ao nível 2 do processo de classificação de materiais residuais. Este corresponde ao nível de verificação da conformidade da qualidade de materiais residuais ou de materiais contendo resíduos.

O ensaio de lixiviação, apresentado na norma AFNOR NF X31-211 (NF X31-211, 1994), poderá ser incluído nos ensaios de curta duração, ou de curto termo, para materiais solidificados, nos quais se procede ao estudo da emissão global de poluentes, recorrendo a elevadas razões L/S ou L/A (razão líquido/área superficial do material).

6.2.2 Vantagens e desvantagens da utilização de um ensaio de lixiviação de curto termo

A utilização de um ensaio de lixiviação de curta duração permite obter, num período de tempo relativamente curto (entre 24 e 72 horas), um lixiviado, ou um conjunto de lixiviados, que poderão ser analisados de imediato, quer relativamente a parâmetros químicos, quer ecotoxicológicos.

Para o caso do ensaio de lixiviação utilizado nesta fase do trabalho, são obtidos três lixiviados, num período teórico total de 48 horas, dividido por três ciclos de extracção com uma duração de 16 horas cada um. Em termos práticos, os lixiviados estão disponíveis para serem caracterizados num período máximo de 72 horas, uma vez que não é possível efectuar três ciclos consecutivos de extracção, com uma duração de 16 horas, cada um, sem períodos intermédios de interrupção. Esta limitação é aplicável, naturalmente, a sistema de lixiviação não automatizados.

Os lixiviados, produzidos a partir da generalidade dos ensaios de curto termo, correspondem a razões L/S ou L/A elevadas, o que, em termos práticos, é equivalente a uma situação de exposição longa do material a ciclos sucessivos de extracção, por acção da água existente em diversos compartimentos ambientais. Os ensaios de lixiviação de curta duração permitem obter lixiviados compostos que representam, de um modo aproximado, o conjunto dos lixiviados que seriam produzidos no decurso de um longo período de exposição ambiental, no qual as razões L/S ou L/A são habitualmente reduzidas. Estes ensaios permitem, assim, simular, num número reduzidos de ciclos de extracção e com um tempo total de duração relativamente curto, um longo período de extracções sucessivas a que os materiais poderão estar sujeitos, em condições usuais de exposição ambiental.

Relativamente ao ensaio utilizado, o lixiviado produzido corresponde a um lixiviado composto, resultante da mistura dos três lixiviados, gerados nos três ciclos de extracção, cada um com uma razão L/S de 10 L.kg^{-1} . O lixiviado composto será, nestas condições, representativo de uma única extracção, realizada com uma razão L/S de 30 L.kg^{-1} . Dependendo dos fluxos de água existentes nos compartimentos onde os materiais sejam colocados, esta razão L/S poderá ser atingida num período de tempo compreendido entre poucos dias e algumas centenas de anos de exposição ambiental. Comparativamente ao tempo de duração do ensaio, este valor de L/S é atingido em apenas 72 horas de extracção, sob condições laboratoriais.

De um modo geral, é possível afirmar que os ensaios de lixiviação de curto termo apresentam as seguintes vantagens:

- a) Permitem obter lixiviados, num curto período de tempo, representativos de longos períodos de extracção, em condições de exposição ambiental;

- b) Permitem obter lixiviados representativos do potencial tóxico global do material, o qual poderia ser determinado ao longo de um período relativamente extenso de exposição ambiental, caracterizado por extracções sucessivas, com reduzidas razões L/S ou L/A.

Todavia, estes ensaios apresentam algumas limitações substanciais. A sua curta duração, associada aos elevados valores de L/S ou L/A, não permitem acompanhar a evolução efectiva da emissão de poluentes, em função do tempo de extracção. Em termos reais, a exposição dos materiais a condições ambientais é caracterizada por uma evolução diferenciada da emissão dos poluentes, a partir da matriz solidificada, parâmetro químico a parâmetro químico.

Relativamente ao estudo da ecocompatibilidade dos materiais, torna-se fundamental a avaliação da evolução das concentrações dos poluentes, emitidos pela matriz sólida dos materiais. Com efeito, as taxas de emissão de muitos poluentes não são constantes ao longo das razões L/S ou L/A aplicadas, podendo ocorrer picos de emissão, que se traduzem por concentrações elevadas nos lixiviados. Estes picos de concentração poderão ser determinantes na magnitude do impacte que estes lixiviados poderão apresentar sobre os sistemas envolventes.

Para além disto, os ensaios de lixiviação de curto termo não permitem, de um maneira geral, que se efectue a modelação do comportamento dos materiais à lixiviação química e que, conseqüentemente, se possa estimar o seu comportamento futuro. É importante referir-se, contudo, que estes ensaios são importantes para a sustentação dessa modelação química, pois permitem determinar alguns coeficientes de emissão, que são fulcrais para a definição do comportamento das matrizes solidificadas, face à acção de agentes lixiviantes.

6.3 Material e Métodos

6.3.1 Materiais ensaiados

Os materiais estudados, nesta fase do trabalho, corresponderam aos que foram seleccionados no final da fase de caracterização dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos (capítulo 5). Trata-se, portanto, dos materiais correspondentes às formulações 5811, 5845 e 5887, no que se refere aos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, e às formulações 5934, 5935 e 5882, relativamente aos betões destinados a construções no subsolo. De modo a ser possível a comparação do nível de emissão de poluentes destes novos

materiais, com alguns correntemente utilizados nestas mesmas aplicações, foram também estudados os materiais de referência Ref_1 e Ref_2.

As composições de todos os materiais ensaiados, nesta fase do trabalho, foram iguais às apresentadas no Quadro 5.1, do capítulo 5. Todos os materiais foram preparados pela empresa Inertec, a qual era responsável pelo desenvolvimento e produção dos novos materiais produzidos no projecto VALOMAT.

Nesta fase do projecto VALOMAT, o consórcio decidiu atribuir um código a cada uma das formulações, tal como é indicado no Quadro 6.1, de modo a tornar mais perceptível a escória que constituía a matriz de cada uma dessas formulações.

Quadro 6.1 Códigos atribuídos às formulações dos novos materiais submetidos à avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos

Formulação	Código Atribuído	Aplicação
5811	B2/1	EMP ⁽¹⁾
5845	B2/2	EMP
5887	I1/1	EMP
5934	B3/1	CS ⁽²⁾
5882	B3/2	CS
5935	D1/1	CS

⁽¹⁾ EMP: enchimento de antigas minas ou pedreiras; ⁽²⁾ CS: construções no sub-solo

Daqui em diante, os novos materiais serão sempre representados pelos códigos indicados no Quadro 6.1. Os códigos atribuídos aos materiais de referência não sofreram qualquer alteração, continuando a ser designados por Ref_1 e Ref_2, respectivamente, para o material de referência correntemente utilizado na recuperação de antigas zonas de extracção mineral e para o betão habitualmente utilizado em construções no sub-solo.

6.3.2 Transporte e armazenamento dos materiais

O transporte e o armazenamento das amostras, dos seis novos materiais e dos materiais de referência, foram efectuados de modo igual ao indicado no sub-capítulo 5.4.1. Todos os materiais foram fornecidos, à equipa da UBiA/FCT/UNL, sob a forma de cilindros solidificados, com uma dimensão de 4 cm de diâmetro por 8 cm de altura. Os materiais foram transportados, por via aérea, em moldes de PP, colocados em recipientes herméticos.

Os cilindros foram mantidos nos seus moldes originais, no interior dos recipientes herméticos, a uma temperatura constante de $4\pm 1^\circ\text{C}$, até ao início do ensaio de lixiviação. Todas as formulações foram fornecidas em quadruplicado. Uma das amostras, de todos os quadruplicados, foi utilizada para a determinação do teor de humidade. As restantes três amostras foram utilizadas no ensaio de lixiviação.

6.3.3 Determinação da humidade dos materiais ensaiados

O teor de humidade dos materiais foi determinado numa das amostras, de cada uma das formulações. As amostras destinadas à medição da humidade foram previamente submetidas a um processo de segmentação, igual ao descrito no sub-capítulo 5.4.2, de modo a serem obtidas partículas com dimensão inferior a 4 mm. A determinação do teor de humidade foi realizado por secagem do material segmentado, a $103\pm 2^\circ\text{C}$, até à obtenção de massa constante. A secagem foi realizada numa estufa da marca “Mettmert”, com circulação de ar.

6.3.4 Ensaio de lixiviação e preservação dos lixiviados

Os cilindros solidificados foram submetidos ao ensaio de lixiviação referido na norma francesa AFNOR NF X31-211 (NF X31-211, 1994).

Este ensaio de lixiviação foi realizado em três ciclos sucessivos de extracção, com uma duração de 16 horas, por cada ciclo de extracção. A razão L/S, aplicada em cada um dos ciclos, foi de 10 L.kg^{-1} , sendo utilizada água desionizada como agente lixiviante. A temperatura à qual decorreu a extracção foi mantida constante e igual a $20\pm 2^\circ\text{C}$.

A água desionizada, utilizada nestes ensaios, foi produzida a partir da desionização de água potável, por osmose inversa, num sistema da marca “Millipore” (modelo “Elix 5”), tendo apresentado um qualidade idêntica à referida nos sub-capítulos 4.3.4 e 5.4.3 ($< 1 \mu\text{mho.cm}^{-1}$, a 25°C).

Os cilindros foram suspensos em recipientes de vidro, com o auxílio de fios de “nylon”. Posteriormente, foi introduzido um volume de água desionizada que permitiu atingir uma razão L/S de 10 L.kg^{-1} (expresso em massa seca). Os recipientes de vidro foram fechados hermeticamente.

Durante os ciclos de extracção, o solvente foi mantido em agitação, por acção de barras magnéticas, recobertas por PP, as quais foram introduzidas em cada um dos recipientes, no início dos ensaios de lixiviação. A agitação das barras foi induzida por agitadores magnéticos,

sobre os quais os recipientes de vidro foram colocados, com uma base intermédia em esferovite, com cerca de 1 cm de espessura. A utilização da base de esferovite teve como objectivo reduzir o efeito da transferência de calor entre o agitador e o meio de lixiviação. A agitação das barras era induzida de modo a não provocar a formação de vórtice.

Cada período de extracção teve uma duração de $16 \pm 0,5$ h. No fim deste período, procedeu-se à filtração dos lixiviados, através de membranas filtrantes de PTFE, com uma porosidade de $0,45 \mu\text{m}$, da marca “Gelman”. Estas membranas foram previamente humedecidas com etanol, a 95% (v/v) (“Riedel-de-Haën”), e descontaminadas com HNO_3 , de qualidade analítica (“Riedel-de-Haën”), 0,1 M, e um volume abundante de água desionizada. A filtração foi realizada por vácuo, utilizando uma bomba de água, da marca Büchi B-169, operando a uma pressão de cerca de 50 kPa (500 mbar).

Os lixiviados, resultantes de cada um dos ciclos de extracção, foram conservados em recipientes de PP, a uma temperatura de $4 \pm 1^\circ\text{C}$.

Nos períodos que decorriam entre os ciclos de extracção, os materiais eram mantidos nos recipientes herméticos, onde as extracções eram realizadas, de modo a evitar-se o contacto com a atmosfera do laboratório e reduzir-se, assim, a taxa de carbonatação dos materiais.

Por cada um dos materiais, foram realizados três ciclos de extracção consecutivos, de modo igual ao que se indicou acima. Consequentemente, por cada um dos materiais ensaiados, foram produzidos três lixiviados.

De modo a que os resultados, obtidos na caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados, pudessem ser comparados com os limites máximos indicados no regulamento francês FRSW, os três lixiviados, produzidos por cada um dos materiais, foram misturados. Obtiveram-se assim lixiviados compostos, relativos a razões L/S de $10 \times 3 = 30 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Na Fig. 6.1 esquematizam-se os principais passos desta metodologia de lixiviação.

Os lixiviados compostos foram divididos em sub-amostras. Cada uma delas foi conservada de acordo com a norma internacional ISO 5667-3 (1985), em função do parâmetro químico a ser analisado.

Para os ensaios ecotoxicológicos, os lixiviados foram conservados a uma temperatura de $4 \pm 1^\circ\text{C}$, em recipientes de vidro, da marca “Schott”, com tampa em PTFE.

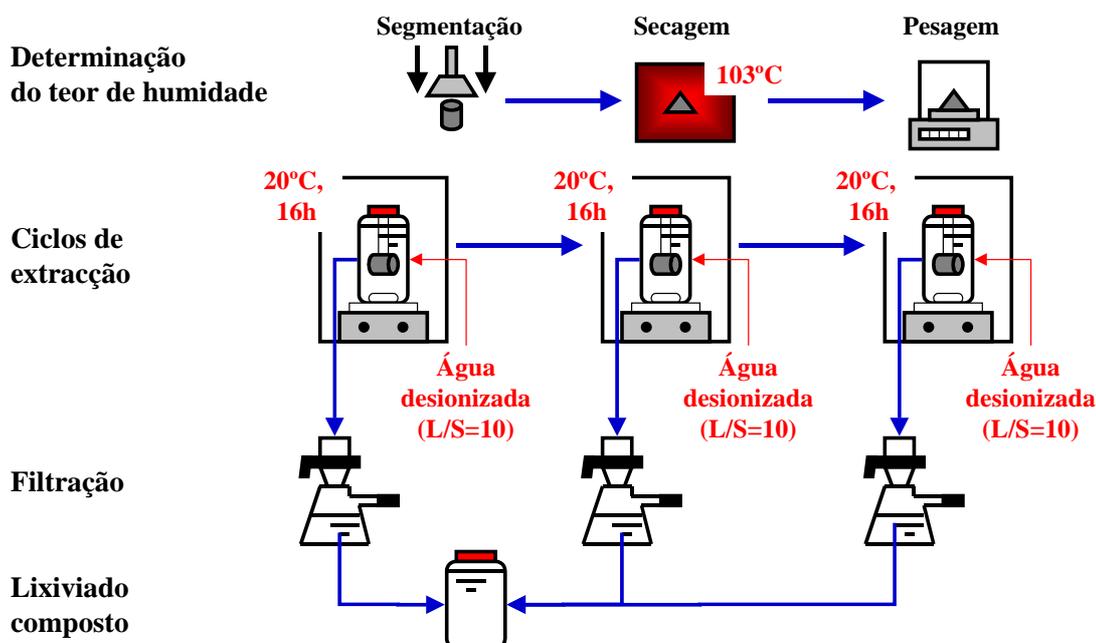


Figura 6.1 Esquematização dos principais passos do ensaio de lixiviação definido na norma francesa AFNOR NF X31-211 (NF X31-211, 1994) (Lapa *et al.*, 2003)

6.3.5 Caracterização química dos lixiviados compostos

Em relação a alguns dos parâmetros químicos analisados nos lixiviados compostos, as metodologias analíticas utilizadas foram idênticas às referidas no sub-capítulo 4.3.5.

No Quadro 6.2 indicam-se alguns dos parâmetros químicos analisados, as normas utilizadas e as metodologias analíticas às quais se recorreu.

Para além dos parâmetros indicados no Quadro 6.2, foram também quantificados os parâmetros referidos no Quadro 6.3. Neste quadro enunciam-se as normas utilizadas, referem-se os métodos analíticos a que se recorreu e resumem-se os princípios teóricos dos métodos.

6.3.6 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados compostos

Os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados compostos foram determinados recorrendo aos quatro bioindicadores referidos no sub-capítulo 4.3.6, da presente dissertação.

a) Ensaio de curta duração ou de toxicidade aguda:

- i) Inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* (ISO 11348-3, 2003);
- ii) Inibição da mobilidade do crustáceo *Daphnia magna* (ISO 6341, 1989);

b) Ensaio de longa duração ou de toxicidade crónica:

- iii) Inibição do crescimento da microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* (ISO 8692, 1989);
- iv) Inibição da germinação de sementes da espécie *Lactuca sativa* (alface) (NF X31-201, 1982).

Quadro 6.2 Parâmetros químicos analisados nos lixiviados compostos de seis dos novos materiais, normas utilizadas e resumo das metodologias analíticas (Lapa *et al.*, 2003)

Parâmetro químico	Norma	Metodologia
Cl ⁻	ISO 9297 (1989)	Volumetria por complexação com nitrato de prata
Condutividade	ISO 7888 (1985)	Electrometria
F ⁻	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Espectrofotometria por recurso ao reagente SPADNS
Fenóis	ISO 6439 (1990)	Colorimetria directa (método A)
HT	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Partição gravimétrica e adsorção selectiva com sílica gel
N-NH ₄ ⁺	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Volumetria por recurso ao ácido bórico e ao ácido sulfúrico
N-NO ₂ ⁻	ISO 6777 (1984)	Espectrofotometria de absorção molecular
pH	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Potenciometria
SO ₄ ²⁻	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Turbidimetria
Al	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (8-hidroxiquinolina) e extracção com um solvente orgânico (MIBK)
As	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Formação de hidretos e quantificação por EAA
Cd Cu Ni Pb Zn	ISO 8288 (1986)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (APDC) e extracção com um solvente orgânico (MIBK) (método B)
Cr (total)	ISO 9174 (1990)	EAA com chama (método A)
Cr (VI)	NF T90-043 (1988)	Espectrofotometria de absorção molecular
Fe	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama
Hg	ISO 5666/1 (1983)	EAA sem chama pela técnica do vapor frio

Os pormenores técnicos das metodologias acima enunciadas, assim como as formas de cálculo dos valores de CE₅₀ e CI₅₀, encontram-se descritos no sub-capítulo 4.3.6.

6.3.7 Caracterização elementar dos novos materiais seleccionados

A empresa Inertec forneceu, à equipa da UBiA/FCT/UNL, além das amostras referidas no sub-capítulo 6.3.1, triplicados de amostras dos novos materiais, para serem submetidas a uma caracterização elementar de alguns elementos metálicos.

Quadro 6.3 Parâmetros físico-químicos suplementares analisados nos lixiviados compostos de seis dos novos materiais, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos (Lapa *et al.*, 2003)

Parâmetro químico	Norma	Metodologia	Princípio do método/Principal equipamento utilizado
CN ⁻ livres	ISO 6703/2 (1984)	Espectrofotometria de absorção molecular, recorrendo à cloramina-T, piridina e ácido barbitúrico	Os iões cianeto livres reagem com o cloro activo da cloramina-T, conduzindo à formação de cloreto cianogénico, o qual reage, por sua vez, com a piridina para formar glutacondialdeído. Este composto reage com o ácido barbitúrico, dando origem à formação de um composto violeta que é quantificado por espectrofotometria, a 578 nm. As intensidades das cores dos padrões e das amostras foram determinadas num espectrofotómetro da marca “CECIL”, modelo “9000”.
CQO	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Volumetria com oxidação preliminar dos compostos orgânicos pelo dicromato de potássio, em refluxo aberto	Os compostos orgânicos são oxidados por acção do dicromato de potássio (0,25 N), em meio contendo ácido sulfúrico concentrado (98 a 99% v/v), a 160°C, durante 110 min, em refluxo aberto. Procede-se, posteriormente, à quantificação do dicromato de potássio, em excesso, por titulação com sulfato ferroso amoniacal (0,25 N), na presença do indicador corado, designado por ferroína. Os lixiviados foram digeridos num digestor da marca “Merck”, o qual possui um sistema de controlo da temperatura e um temporizador destinado ao controlo do tempo da digestão.
Fracção solúvel	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Gravimetria, após secagem a 180±2°C	As amostras filtradas são submetidas a secagem, em cadinhos de porcelana, a 180±2°C, até obtenção de peso constante. O incremento do peso registado nos cadinhos, após a secagem, é definido como a fracção solúvel dos materiais submetidos ao ensaio de lixiviação. As secagens foram efectuadas num banho de água e as pesagens foram realizadas em balanças da marca “Mettler-Toledo”.

Estes triplicados foram submetidos a um processo de segmentação igual ao referido no subcapítulo 5.4.2. O procedimento de segmentação permitiu obter materiais granulares com uma dimensão das partículas inferior a 4 mm. Uma fracção de 0,50 g, de cada um destes materiais granulares, foi submetida a um processo de digestão ácida, constituído pelos passos seguintes:

- a) Adição de 10 mL de ácido nítrico, 65% (v/v) (“Riedel-de-Haën”), a cada uma das fracções das amostras segmentadas;
- b) Realização da digestão em vasos fechados, num reactor por micro-ondas (marca “Milestone”, modelo “Ethos 1600”), num período total de 20 minutos, com uma potência aplicada variável, em intervalos regulares de 5 min (250 W (0-5 min); 350 W (5-10 min); 400 W (10-15 min); 250 W (15-20 min));
- c) Filtração dos digeridos através de filtros de fibra de vidro (“Schleicher & Schuell”);
- d) Transferência da fracção líquida, de cada um dos digeridos, para recipientes de vidro de 50 mL, previamente descontaminados com ácido nítrico a 10% (v/v) e água ultra pura;
- e) Preenchimento do volume dos digeridos, até 50 mL, com água ultra pura.

As condições de digestão seguiram os requisitos técnicos da norma da USEPA nº 3051A (1998). Os digeridos foram, posteriormente, analisados relativamente ao seu conteúdo em nove metais (Quadro 6.4).

6.4 Resultados e Discussão

6.4.1 Teores de humidade e caracterização elementar dos novos materiais seleccionados

No Quadro 6.5 apresentam-se os teores médios de humidade dos materiais B2/1, B2/2, I1/1, Ref_1, B3/1, B3/2, D1/1 e Ref_2. Neste quadro são também indicados os valores médios, os desvios padrão e os coeficientes de variação dos teores de humidade, para o conjunto das oito amostras estudadas e para os dois conjuntos associados a cada tipo de aplicação, excluindo, neste segundo caso, os materiais de referência.

Os dois conjuntos dos novos materiais, definidos pelas duas aplicações em estudo, apresentaram teores médios de humidade com uma variação acentuada entre si, a qual se traduz pelo elevado coeficiente de variação, calculado para o conjunto de todos os materiais, excluindo os de referência ($cv=44,3\%$).

Quadro 6.4 Metais analisados na fracção líquida dos digeridos dos novos materiais seleccionados, normas utilizadas e metodologias analíticas

Parâmetro químico	Norma	Metodologia
As	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Formação de hidretos e quantificação por EAA
Hg	ISO 5666/1 (1983)	EAA sem chama, pela técnica do vapor frio
Cd Cr (total) Cu Fe Ni Pb Zn	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama

Quadro 6.5 Teores de humidade, a 103±2°C, dos novos materiais B2/1, B2/2, B3/1, B3/2, D1/1 e I1/1 (Lapa *et al.*, 2003)

Escória	Teor de humidade (% massa húmida) cv (%)
B2/1	17,8
B2/2	28,2
I1/1	25,1
Ref_1	32,4
B3/1	9,9
B3/2	12,1
D1/1	11,3
Ref_2	13,6
\bar{X} (todos os materiais, excluindo os de referência)	17,4
σ (todos os materiais, excluindo os de referência)	7,7
cv (%) (todos os materiais, excluindo os de referência)	44,3
\bar{X} (amostras destinadas a EMP, excluindo Ref_1)	23,7
σ (amostras destinadas a EMP, excluindo Ref_1)	5,3
cv (%) (amostras destinadas a EMP, excluindo Ref_1)	22,5
\bar{X} (amostras destinadas a CS, excluindo Ref_2)	11,1
σ (amostras destinadas a CS, excluindo Ref_2)	1,1
cv (%) (amostras destinadas a CS, excluindo Ref_2)	10,0

A agregação das amostras, em função do tipo de aplicação a que se destinam, conduziu ao cálculo de coeficientes de variação inferiores àquele. Este facto indica que os teores médios de humidade foram mais homogéneos para os conjuntos de materiais pertencentes ao mesmo tipo de aplicação.

O teor médio de humidade foi superior nas amostras destinadas ao enchimento de antigas minas ou pedreiras (23,7% massa húmida), em relação às amostras dos materiais destinados a construções no sub-solo. Àqueles materiais foi também associado o maior coeficiente de variação dos dois conjuntos de amostras estudadas (22,5%).

Estes resultados estão associados a dois factores principais:

- a) Os maiores teores de água de amassadura introduzidos nos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, o que condiciona o aparecimento de teores médios de humidade mais elevados nos materiais destinados a esta aplicação;
- b) A maior percentagem de escórias utilizada nas formulações dos materiais destinados aos enchimento de antigas minas ou pedreiras, o que tendencialmente promove uma maior absorção de água e, simultaneamente, introduz uma maior variabilidade na sua absorção pelas matrizes destes materiais. Esta variabilidade é devida à heterogeneidade da composição das escórias, mesmo após o pré-tratamento a que foram submetidas.

Nos Quadros 6.6 e 6.7 apresenta-se a composição média elementar dos novos materiais e dos materiais de referência, relativamente a alguns elementos metálicos analisados nos seus digeridos. São também apresentados os coeficientes de variação, calculados para os triplicados de cada amostra, e os que foram determinados para os valores médios de cada metal, relativamente aos resultados obtidos nos digeridos de cada conjunto dos novos materiais.

No que se refere aos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras (Quadro 6.6), é possível verificar que nenhuma das formulações estudadas apresentou contaminação com Cd ou Hg, o que é concordante com os resultados obtidos na caracterização elementar das escórias brutas utilizadas na sua composição (sub-capítulo 4.4.2, do capítulo 4).

Relativamente aos restantes metais determinados nos digeridos dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, foi possível observar uma redução dos teores médios totais, comparativamente aos resultados obtidos nos digeridos das escórias brutas. De uma forma global, verifica-se que essa redução ocorreu numa proporção mássica idêntica à proporção em que as escórias foram incorporadas nas matrizes destes materiais.

Quadro 6.6 Composição elementar média dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras (B2/1, B2/2 e I1/1) e do material de referência Ref_1

Parâmetro químico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos dos Novos Materiais e do Material de Referência								Média ⁽⁴⁾	σ ⁽⁴⁾	cv (%) ⁽⁴⁾
			B2/1		B2/2		I1/1		Ref_1				
			Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)			
As	mg.kg ⁻¹ ms	3	8	14,2	15	15,7	11	12,4	28	11,2	11	4	31,0
Cd	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,2	n.a. ⁽³⁾	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	≤0,2	n.a.	n.a.
Cr (total)	mg.kg ⁻¹ ms	3	185	12,3	210	11,8	204	10,2	5	14,3	200	13	6,5
Cu	mg.kg ⁻¹ ms	3	1108	11,5	1412	10,4	917	11,7	18	9,9	1146	250	21,8
Fe	g.kg ⁻¹ ms	3	74	15,2	62	17,3	55	15,5	25	16,8	64	10	15,1
Hg	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,12	n.a.	<0,12	n.a.	<0,12	n.a.	<0,12	n.a.	≤0,12	n.a.	n.a.
Ni	mg.kg ⁻¹ ms	3	86	12,8	72	13,2	68	10,6	12	11,1	75	9	12,5
Pb	mg.kg ⁻¹ ms	3	828	10,8	842	9,9	907	11,9	9	12,6	859	42	4,9
Zn	mg.kg ⁻¹ ms	3	2479	16,3	2531	17,4	3104	17,3	15	15,8	2705	347	12,8

⁽¹⁾ n: número de amostras analisadas; ⁽²⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos triplicados de cada amostra dos novos materiais e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽³⁾ n.a.: não aplicável; ⁽⁴⁾ Os valores médios, os desvios padrão e os coeficientes de variação foram calculados para o conjunto dos 3 novos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, excluindo o material de referência.

Quadro 6.7 Composição elementar média dos materiais destinados a construções no sub-solo (B3/1, B3/2 e D1/1) e do material de referência Ref_2

Parâmetro químico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos dos Novos Materiais e do Material de Referência								Média ⁽⁴⁾	σ ⁽⁴⁾	cv (%) ⁽⁴⁾
			B3/1		B3/2		D1/1		Ref_2				
			Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)			
As	mg.kg ⁻¹ ms	3	5	14,7	6	15,6	2	14,5	<1	n.a. ⁽³⁾	≤4	≥2	≥48,0
Cd	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	<0,2	n.a.	≤0,2	n.a.	n.a.
Cr (total)	mg.kg ⁻¹ ms	3	106	15,2	111	13,7	135	12,1	<2	n.a.	≤117	≥16	≥13,2
Cu	mg.kg ⁻¹ ms	3	251	12,5	260	10,6	852	15,5	<1	n.a.	≤454	≥344	≥75,8
Fe	g.kg ⁻¹ ms	3	39	16,3	42	17,6	49	17,2	4	13,5	43	5	11,8
Hg	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,12	n.a.	<0,12	n.a.	<0,12	n.a.	<0,12	n.a.	≤0,12	n.a.	n.a.
Ni	mg.kg ⁻¹ ms	3	35	13,5	39	16,6	55	17,2	<2	n.a.	≤43	≥11	≥24,6
Pb	mg.kg ⁻¹ ms	3	310	11,2	326	12,5	708	11,4	<5	n.a.	≤448	≥225	≥50,3
Zn	mg.kg ⁻¹ ms	3	469	16,9	480	18,9	1121	18,4	10	16,8	690	373	54,1

⁽¹⁾ n: número de amostras analisadas; ⁽²⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos triplicados de cada amostra dos novos materiais e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽³⁾ n.a.: não aplicável; ⁽⁴⁾ Os valores médios, os desvios padrão e os coeficientes de variação foram calculados para o conjunto dos 3 novos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, excluindo o material de referência.

Deste modo, o efeito de diluição dos metais presentes nas escórias brutas, aquando da sua incorporação nas matrizes dos novos materiais, parece ter assumido um papel importante na redução do teor destes elementos, das matrizes das escórias brutas para as matrizes dos novos materiais.

Comparativamente ao material de referência Ref_1, os digeridos dos materiais B2/1, B2/2 e I1/1 apresentaram uma maior contaminação com metais, à excepção do As. Esta maior contaminação pode ser atribuída à incorporação das escórias nas matrizes dos novos materiais, o que contribui, obviamente, para um aumento da massa total de metais nas suas matrizes. Em comparação com às escórias brutas, os agregados naturais que constituíam o material de referência Ref_1 deveriam apresentar, previsivelmente, uma carga de metais inferior. Para além disso, estes agregados são também caracterizados por taxas reduzidas de emissão de metais, devido à reduzida mobilidade dessa fracção que entra na sua composição (van der Sloot *et al.*, 1997).

O teor mais elevado de As determinado na matriz do material de referência, relativamente aos novos materiais, poderá ser atribuído à utilização, na sua formulação, de uma cinza volante de uma central termoeléctrica a carvão, como agregado fino. Para além disto, a proporção mássica em que este agregado fino foi utilizado, na matriz deste material, foi superior, entre 4 e 10% em massa húmida, às proporções mássicas em que os demais materiais residuais, utilizados como agregados finos, foram aplicados nos materiais B2/1, B2/2 e I1/1.

É ainda possível verificar que, de uma maneira geral, os novos materiais, destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, apresentaram uma composição elementar média em metais relativamente homogénea. Com efeito, os coeficientes de variação foram globalmente reduzidos, comparativamente aos coeficientes calculados para as escórias brutas.

No que concerne aos materiais destinados à construção, no sub-solo, de paredes diafragma, também para estes não foi observada contaminação com Cd e Hg, pelo mesmo motivo indicado anteriormente para os materiais destinados à recuperação de minas ou pedreiras.

Em comparação com os resultados obtidos no digerido do material de referência Ref_2, os novos materiais B3/1, B3/2 e D1/1 apresentaram teores, dos demais metais analisados, significativamente superiores (para um nível de significância de 95%) aos teores determinados no digerido do material de referência. Esta observação poderá ser explicada por dois factores principais. Por um lado, de modo semelhante ao que foi referido para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, a incorporação de escórias

nas formulações dos novos materiais contribuiu para o aumento da massa total de metais nas suas matrizes.

Por outro lado, dada a necessidade destes materiais apresentarem uma resistência mecânica relativamente elevada, a aplicação de materiais residuais nas suas matrizes tem sido, até ao momento, muito reduzida. Deste modo, os materiais classicamente utilizados em construções de paredes diafragma não incorporam massas significativas de materiais residuais nas suas matrizes. Esta constitui a razão fundamental pela qual, na formulação do material de referência Ref_2, não foi utilizado qualquer tipo de material residual. Este facto contribuiu para que os teores mássicos de metais, determinados nos digeridos deste material, fossem os mais reduzidos de todos os materiais estudados.

Para o caso dos materiais destinados a construções no sub-solo, foi também possível observar uma redução do teor total de metais, relativamente às escórias brutas utilizadas nas suas matrizes. Em termos práticos, esta redução foi globalmente mais acentuada do que a que foi observada no caso os materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral. Este facto poderá ser atribuído à menor proporção mássica de escórias utilizadas nas formulações dos materiais destinados a construções no sub-solo, assim como à maior percentagem mássica do ligante hidráulico aplicado nestes materiais.

É ainda de salientar que, de modo idêntico ao que foi registado para os materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, a redução da contaminação metálica observada para os materiais B3/1, B3/2 e D1/1, relativamente à contaminação determinada nos digeridos das escórias brutas, foi globalmente equivalente a uma diminuição proporcional à percentagem mássica de escórias incorporadas nas matrizes dos novos materiais. Deste modo, o processo de diluição dos metais presentes nas escórias brutas, aquando da sua introdução nas matrizes dos materiais destinados a construções no sub-solo, parece ter sido também um dos processos determinantes na redução dos teores totais dos elementos metálicos nestes novos materiais.

A variabilidade da composição total em elementos metálicos dos materiais B3/1, B3/2 e D1/1 foi superior à observada para os materiais destinados à recuperação de antigas minas ou pedreiras, traduzindo-se por coeficientes de variação globais mais elevados. Esta maior variabilidade foi devida à amostra D1/1 que apresentou os teores mais elevados de metais nos seus digeridos, nomeadamente de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Como foi demonstrado na caracterização química elementar das escórias, embora este tipo de caracterização química seja importante para a avaliação do tipo de contaminação que as suas matrizes apresentam, ela não é significativa para a avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos dos materiais. Com efeito, a partir da composição elementar das matrizes dos novos materiais não é possível estabelecer relações entre o conteúdo total dos elementos químicos e a sua fracção solúvel.

Deste modo, deve salientar-se que o facto da caracterização elementar ter permitido registar um maior conteúdo de metais nos novos materiais, relativamente aos materiais de referência, este não pode ser associado à conclusão imediata de que os novos materiais apresentarão potenciais tóxicos e ecotóxicos superiores aos materiais comumente utilizados naquelas duas aplicações. Na realidade, a estabilização química introduzida pelos ligantes hidráulicos e o efeito de encapsulação resultante da solidificação da matriz dos novos materiais são processos determinantes para a fixação e imobilização de muitos elementos metálicos, os quais são efectivamente quantificados na análise da composição elementar, podendo não o ser em ensaios de lixiviação.

6.4.2 Caracterização química dos lixiviados dos novos materiais

6.4.2.1 Parâmetros não metálicos

Nas Figuras 6.2 e 6.3 apresentam-se os valores médios e os desvios padrão do pH, condutividade, cloretos, azoto amoniacal, fluoretos, sulfatos e CQO, obtidos nos lixiviados dos novos materiais e dos materiais de referência. As percentagens de matéria seca, apresentadas na Fig. 6.2, são relativas aos teores que foram determinados nas matrizes segmentadas destes materiais.

Para os parâmetros em relação aos quais se encontram definidos limites máximos de emissão no regulamento técnico francês FRSW, esses limites são representados nos gráficos das figuras por linhas vermelhas, com excepção do parâmetro CQO. Para este parâmetro, optou-se por não se representar o limite máximo de emissão ($2,0 \text{ g O}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ms}$), pelo facto deste limite ser superior, em cerca de uma ordem de grandeza, aos teores determinados nos lixiviados dos novos materiais e dos materiais de referência. A sua representação reduziria consideravelmente a visibilidade da variação das concentrações deste parâmetro químico, nos lixiviados dos diferentes materiais. Nos casos em que se considerou importante, foram também representados os limites de quantificação dos parâmetros químicos, recorrendo-se para tal a uma linha verde.

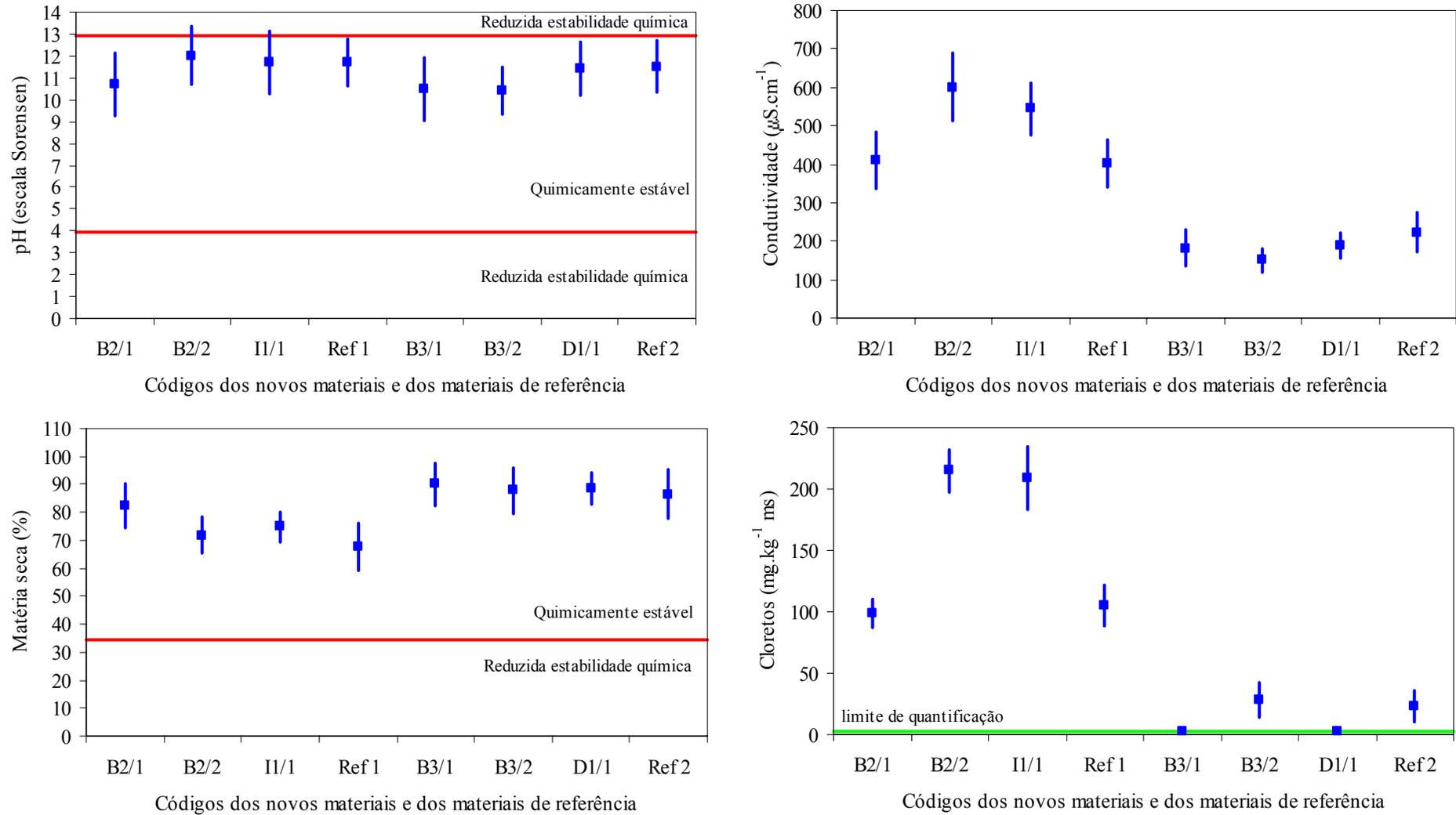


Figura 6.2 Valores médios e desvios padrão do pH, condutividade e Cl^- nos lixiviados compostos dos novos materiais e dos materiais de referência, obtidos pela norma de lixiviação NF X31-211. Percentagens de matéria seca determinadas nas matrizes sólidas dos materiais (Lapa *et al.*, 2003)

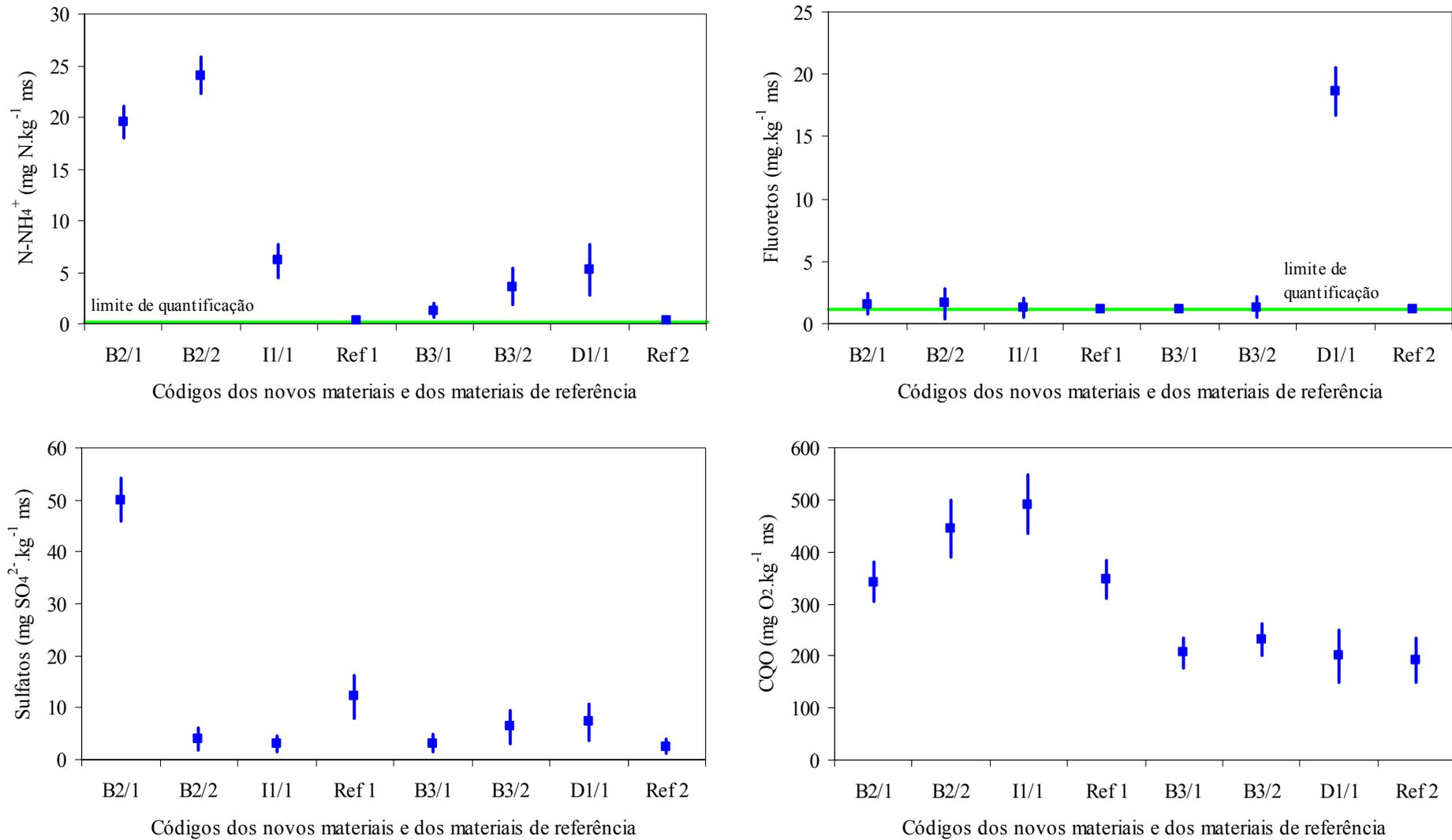


Figura 6.3 Concentrações médias e desvios padrão do azoto amoniacal, fluoretos, sulfatos e CQO nos lixiviados compostos dos novos materiais e nos materiais de referência, obtidos pela norma de lixiviação NF X31-211 (Lapa *et al.*, 2003)

Os lixiviados compostos caracterizaram-se por valores de pH elevados, para todos os materiais analisados, não existindo diferenças significativas (para um nível de significância de 95%) entre os valores médios determinados nos lixiviados dos materiais produzidos para cada uma das aplicações em estudo, nem mesmo entre os valores médios dos novos materiais e dos materiais de referência.

Todos os valores médios de pH encontram-se compreendidos no intervalo de valores para os quais os materiais podem ser classificados como quimicamente estáveis, de acordo com o regulamento FRSW. Contudo, os desvios padrão dos materiais B2/2 e I1/1 apontam para a possibilidade de algumas amostras destas formulações apresentarem valores de pH superiores ao valor máximo indicado naquele regulamento (pH=10).

Foram detectadas diferenças significativas (para um nível de significância de 95%) entre os valores médios de condutividade, cloretos e CQO, determinados nos lixiviados dos materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral e os valores determinados nos materiais destinados a construções no sub-solo. De um modo global, estes últimos materiais apresentaram valores daqueles parâmetros inferiores aos dos primeiros, o que indica um maior nível de estabilidade química dos materiais destinados a construções no sub-solo. Este maior nível de estabilidade química poderá ser devido às menores percentagens mássicas de escórias, utilizadas nas formulações destes materiais, à utilização de inertes naturais como agregados finos e às maiores percentagens mássicas dos ligantes hidráulicos aplicados.

É todavia importante salientar que todos os teores da CQO foram muito inferiores ao limite máximo indicado no regulamento FRSW. Assim, todos os materiais foram classificados, no que respeita ao parâmetro CQO, como quimicamente estáveis.

Ainda relativamente aos parâmetros condutividade, cloretos e CQO, as amostras relativas às formulações B2/2 e I1/1 apresentaram teores médios significativamente superiores às concentrações determinadas nos lixiviados da formulação B2/1 e do material de referência Ref_1. Deste modo, do conjunto dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas e pedreiras e relativamente àqueles parâmetros químicos, os materiais B2/2 e I1/1 apresentaram um nível de estabilidade química inferior ao determinado para o material B2/1. O nível de estabilidade química deste material foi idêntico ao do material de referência Ref_1, para os mesmos parâmetros químicos.

No conjunto dos materiais destinados a construções no sub-solo, todos os novos materiais apresentaram, para os mesmos parâmetros atrás referidos, concentrações médias semelhantes entre si e idênticas às determinadas no lixiviado composto do material de referência Ref_2.

No que concerne ao parâmetro fluoretos, é de salientar o facto de terem sido detectadas concentrações elevadas no lixiviado composto da formulação D1/1, o que está associado ao elevado teor de fluoretos emitidos pela matriz sólida da escória D1. Este teor foi devido à sua elevada concentração em fluorite, tal como foi quantificado, pela Universidade Técnica de Aachen, aquando da análise mineralógica das escórias. As demais formulações apresentaram teores de fluoretos reduzidos nos lixiviados compostos, ou até mesmo inferiores ao limite de quantificação do método.

Os teores de sulfatos, determinados nos lixiviados compostos, foram relativamente reduzidos, à excepção da formulação B2/1, para a qual se detectou um teor cerca de 10 vezes superior às concentrações determinadas nos lixiviados das formulações B2/2 e I1/1.

A emissão de azoto amoniacal foi, de um modo global, mais elevada nas novas formulações do que nos materiais de referência, o que poderá ser associado a dois factores principais:

- a) A utilização das escórias nas formulações dos novos materiais aumenta o teor de azoto amoniacal presente nas suas matrizes solidificadas, comparativamente aos inertes clássicos, cujos teores de azoto amoniacal são praticamente vestigiais;
- b) Os métodos de estabilização química das escórias, utilizados no processo de estabilização/solidificação que conduziram à produção dos novos materiais, não permitem efectuar a imobilização do azoto amoniacal nas matrizes solidificadas, pelo que este permanece susceptível de ser solubilizado pelo agente lixiviante.

Os teores mais elevados de azoto amoniacal foram determinados nos materiais que tinham na sua composição a escória B2 (materiais B2/1 e B2/2). Esta situação é concordante com o facto desta ter sido a escória que apresentou a maior emissão de azoto amoniacal, no decurso do ensaio de lixiviação realizado pela norma europeia EN 12457-2 (2002).

As matrizes solidificadas de todos os novos materiais apresentaram teores médios de matéria seca muito superiores ao limite mínimo indicado pelo regulamento FRSW (>35% m/m), contribuindo para elevados níveis de estabilidade química dos materiais. Os materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral apresentaram teores médios

de matéria seca inferiores aos teores determinados nas matrizes dos materiais destinados a construções no sub-solo. Este facto pode ser atribuído à maior proporção mássica de água incorporada nas matrizes daqueles materiais e, conseqüentemente, à menor proporção de matérias sólidas utilizadas naquelas formulações.

Foram detectados nitritos (Fig. 6.4) em apenas dois dos lixiviados dos novos materiais. Ambos pertenciam ao grupo dos materiais destinados à recuperação de antigas minas e pedreiras (materiais B2/1 e B2/2). Este resultado é concordante com as concentrações de nitritos determinadas nos lixiviados dos novos materiais, aquando da avaliação dos seus potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos (capítulo 5). Com efeito, do conjunto dos novos materiais desenvolvidos, apenas as formulações 5811, correspondente ao código B2/1, e 5845, associada ao código B2/2, apresentaram concentrações médias elevadas de nitritos nos lixiviados produzidos para a caracterização dos potenciais tóxicos e ecotóxicos intrínsecos.

Para as demais formulações, utilizadas nessa fase do trabalho de caracterização dos novos materiais (capítulo 5), havia já sido indicado que os níveis de emissão de nitritos eram relativamente reduzidos. Esta observação foi plenamente confirmada com os resultados obtidos nesta fase de avaliação do potencial poluente efectivo, uma vez que os teores de nitritos, determinados nos lixiviados dos materiais I1/1, B3/1, B3/2 e D1/1, foram inferiores ao limite de quantificação do método e idênticos aos teores detectados nos lixiviados dos materiais de referência, Ref_1 e Ref_2.

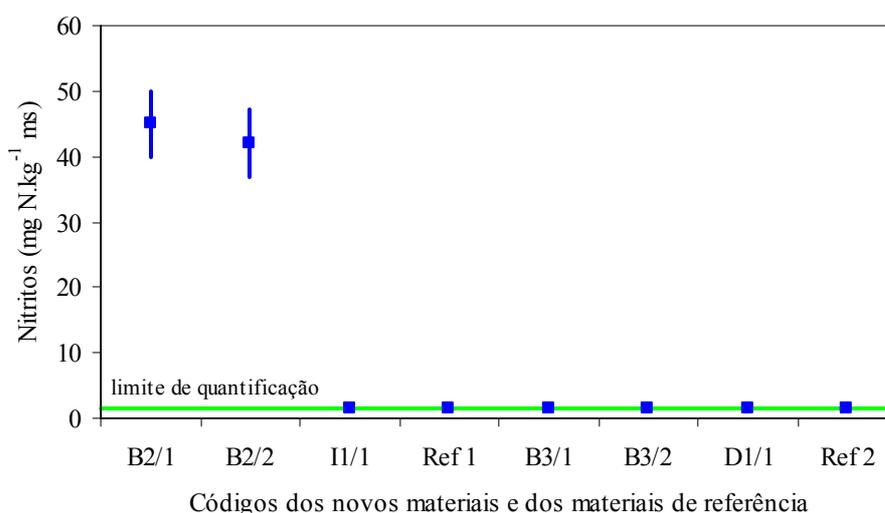


Figura 6.4 Valores médios e desvios padrão dos nitritos nos lixiviados compostos dos novos materiais e dos materiais de referência, obtidos pela norma de lixiviação AFNOR NF X31-211 (Lapa *et al.*, 2003)

No que respeita aos parâmetros fracção solúvel, fenóis, cianetos e hidrocarbonetos totais, os teores determinados nos lixiviados compostos foram inferiores aos respectivos limites de quantificação (fracção solúvel: <1% m/m; fenóis: <1,5 mg.kg⁻¹ ms; CN⁻: <0,15 mg.kg⁻¹ ms; hidrocarbonetos totais: <1,5 mg.kg⁻¹ ms), para todas as formulações dos novos materiais analisados e para ambos os materiais de referência.

Os resultados analíticos obtidos para os parâmetros fracção solúvel, fenóis e cianetos permitem classificar os novos materiais estudados, à semelhança do que foi anteriormente referido para os parâmetros pH, matéria seca e CQO, como quimicamente estabilizados, uma vez que as concentrações obtidas nos seus lixiviados foram inferiores aos limites indicados no regulamento FRSW.

6.4.2.2 Parâmetros metálicos

Na Fig. 6.5 apresentam-se os teores médios e os desvios padrão do Al, obtidos nos lixiviados compostos de cada uma das formulações dos novos materiais e dos materiais de referência. Nos Quadros 6.8 e 6.9 apresentam-se os resultados da emissão de alguns elementos metálicos, a partir das matrizes solidificadas dos novos materiais e dos materiais de referência, tendo por base a caracterização química dos lixiviados compostos. Os resultados apresentados em ambos os quadros correspondem a determinações efectuadas em triplicados dos lixiviados, obtidos pela aplicação da norma NF X31-211 a três amostras de cada uma das formulações analisadas.

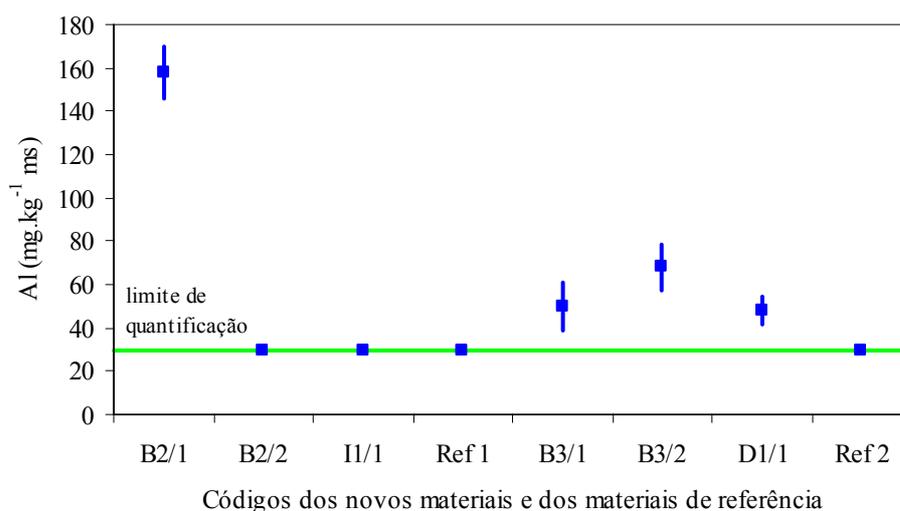


Figura 6.5 Valores médios e desvios padrão do Al nos lixiviados compostos dos novos materiais e dos materiais de referência, obtidos pela norma de lixiviação AFNOR NF X31-211 (Lapa *et al.*, 2003)

Quadro 6.8 Emissão de elementos metálicos a partir dos materiais B2/1, B2/2, I1/1 e Ref_1, com base na caracterização química dos lixiviados compostos obtidos pela norma AFNOR NF X31-211 (Lapa *et al.*, 2003)

Parâmetro químico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos dos Novos Materiais e do Material de Referência								Média	σ	cv (%)
			B2/1		B2/2		I1/1		Ref_1				
			Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)			
As	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	n.a.
Cd	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	n.a.
Cr (total)	mg.kg ⁻¹ ms	3	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	n.a.
Cr (VI)	mg.kg ⁻¹ ms	3	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	n.a.
Cu	mg.kg ⁻¹ ms	3	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	n.a.
Fe	mg.kg ⁻¹ ms	3	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	n.a.
Hg	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,36	n.a.	<0,36	n.a.	<0,36	n.a.	<0,36	n.a.	<0,36	n.a.	n.a.
Ni	mg.kg ⁻¹ ms	3	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	n.a.
Pb	mg.kg ⁻¹ ms	3	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	n.a.
Zn	mg.kg ⁻¹ ms	3	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	n.a.

⁽¹⁾ n: número de amostras analisadas; ⁽²⁾ n.a.: não aplicável

Quadro 6.9 Emissão de elementos metálicos a partir dos materiais B3/1, B3/2, D1/1 e Ref_2, com base na caracterização química dos lixiviados compostos obtidos pela norma AFNOR NF X31-211 (Lapa *et al.*, 2003)

Parâmetro químico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos dos Novos Materiais e do Material de Referência								Média	σ	cv (%)
			B3/1		B3/2		D1/1		Ref_2				
			Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)			
As	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	n.a.
Cd	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	<0,6	n.a.	n.a.
Cr (total)	mg.kg ⁻¹ ms	3	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	n.a.
Cr (VI)	mg.kg ⁻¹ ms	3	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	n.a.
Cu	mg.kg ⁻¹ ms	3	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	<3	n.a.	n.a.
Fe	mg.kg ⁻¹ ms	3	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	n.a.
Hg	mg.kg ⁻¹ ms	3	<0,36	n.a.	<0,36	n.a.	<0,36	n.a.	<0,36	n.a.	<0,36	n.a.	n.a.
Ni	mg.kg ⁻¹ ms	3	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	<6	n.a.	n.a.
Pb	mg.kg ⁻¹ ms	3	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	n.a.
Zn	mg.kg ⁻¹ ms	3	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	<15	n.a.	n.a.

⁽¹⁾ n: número de amostras analisadas; ⁽²⁾ n.a.: não aplicável

Com excepção do Al, nenhum dos metais analisados foi detectado em teores superiores aos limites de quantificação dos métodos analíticos. Este facto indica que os novos materiais apresentaram um elevado nível de estabilidade química para estes elementos metálicos.

A comparação dos resultados apresentados nos Quadros 6.8 e 6.9 com os dados da caracterização química elementar dos novos materiais, apresentada nos Quadros 6.6 e 6.7 permite concluir que a emissão dos metais As, Cr, Cr (VI), Cu, Fe, Ni, Pb e Zn, observada nas condições do ensaio de lixiviação realizado, é muito reduzida. Relativamente aos metais Cd e Hg, a sua reduzida emissão, a partir das matrizes solidificadas dos novos materiais, está associada às suas reduzidas concentrações naquelas matrizes.

A emissão mais elevada de Al foi encontrada no lixiviado do material B2/1. Este material corresponde à formulação 5811, que apresentou, na caracterização dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos, o maior nível de emissão deste metal, considerando o conjunto de todas as formulações dos novos materiais. Os materiais destinados à construção, no sub-solo, de paredes diafragma, apresentaram níveis de emissão de Al cerca de duas a quatro vezes inferiores ao valor detectado para o material B2/1.

6.4.2.3 Ordenação dos novos materiais em função do nível de toxicidade

Os níveis de toxicidade, associados às amostras dos novos materiais e dos materiais de referência, foram calculados com base no índice de toxicidade química descrito no sub-capítulo 4.4.3.4, do capítulo 4, da presente dissertação. Para o caso das amostras em estudo, considerando que a proposta técnica francesa CEMWE não é passível de aplicação por se destinar a materiais granulares, o índice de toxicidade foi calculado com base nos parâmetros e nos limites definidos no regulamento francês FRSW.

Do conjunto de parâmetros físico-químicos definidos no regulamento FRSW, foram excluídos dois parâmetros físicos (fracção solúvel e matéria seca) e um parâmetro químico (pH), no cálculo dos níveis de toxicidade dos novos materiais e dos materiais de referência. À semelhança do que foi realizado no cálculo dos níveis intrínsecos de toxicidade destes materiais (capítulo 5), o pH foi excluído pelo facto do índice de toxicidade não poder incluir parâmetros que não sejam expressos em unidades de concentração, ou que apresentem um comportamento multi-fásico, relativamente ao nível de toxicidade.

Os parâmetros fracção solúvel e matéria seca foram excluídos do cálculo dos níveis de toxicidade por não terem um efeito directo na toxicidade, mas apenas indirecto.

Na Fig. 6.6 apresenta-se a ordenação das amostras dos novos materiais e dos materiais de referência, em função da ordenação crescente dos níveis de toxicidade calculados. Os níveis de toxicidade são apresentados com o sinal “<” (inferior), pelo facto de terem sido utilizados os limites de quantificação nos parâmetros em que as determinações realizadas foram inferiores a esses limites. As barras apresentadas na Fig. 6.6 correspondem, assim, aos valores máximos dos níveis de toxicidade que poderiam ser obtidos, se os teores, dos parâmetros quantificados como inferiores aos limites de quantificação, fossem iguais a esses limites.

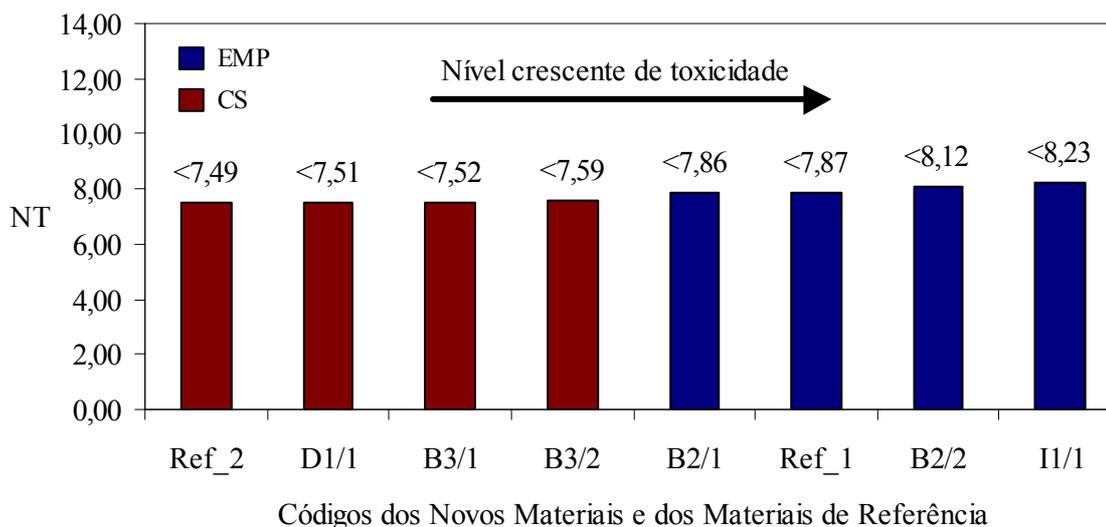


Figura 6.6 Ordenação dos novos materiais e dos materiais de referência, em função do nível crescente de toxicidade dos seus lixiviados, tendo por base o índice de toxicidade química desenvolvido a partir dos valores limite indicados no regulamento FRSW (EMP: enchimento de antigas minas ou pedreiras; CS: construções, no sub-solo, de paredes diafragma) (Lapa *et al.*, 2003)

A ordenação das amostras em função dos níveis tóxicos permite concluir que as formulações destinadas à construção, no sub-solo, de paredes diafragma apresentaram níveis de toxicidade ligeiramente inferiores aos níveis determinados para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras.

Do conjunto dos materiais destinados a construções no sub-solo, as formulações D1/1 e B3/1 apresentaram níveis tóxicos semelhantes entre si e idênticos ao nível tóxico calculado para o material de referência Ref_2. A formulação relativa ao material B3/2 foi a que apresentou o nível de toxicidade mais elevado, deste conjunto de materiais, devido ao teor médio mais elevado de CQO, que foi determinado nos seus lixiviados.

Dos materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, a formulação relativa ao material B2/1 apresentou um nível de toxicidade idêntico ao material de referência Ref_1. O material I1/1, por sua vez, registou o nível mais elevado de toxicidade.

A comparação da ordenação dos novos materiais, apresentada na Fig. 6.6, com a ordenação resultante da caracterização dos seus níveis tóxicos intrínsecos (Fig. 5.2, sub-capítulo 5.5.2.4, capítulo 5) permite concluir que a posição relativa das formulações destinadas à construção de paredes diafragma é idêntica, para ambas as caracterizações dos níveis tóxicos. Todavia, para as formulações destinadas à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, a posição relativa do material I1/1 modificou-se significativamente, bem como os níveis de toxicidade dos materiais B2/1 e B2/2, relativamente ao material de referência Ref_1.

No que se refere ao material I1/1, esta formulação apresentava um nível de toxicidade intrínseca reduzido face às demais formulações. O nível de toxicidade efectiva, calculado para esta amostra (Fig. 6.6), foi, nesta fase do estudo, o mais elevado do conjunto dos três novos materiais destinados à recuperação de antigas minas ou pedreiras.

Relativamente às amostras B2/1 e B2/2, estes materiais apresentaram, na caracterização do nível tóxico intrínseco, níveis de toxicidade elevados, comparativamente ao material de referência Ref_1. Na caracterização do nível tóxico efectivo, estes materiais apresentaram níveis de toxicidade próximos ou, até mesmo, idênticos ao nível de toxicidade efectiva calculado para o material de referência Ref_1.

Estas observações permitem concluir que os níveis intrínsecos de toxicidade, de materiais estabilizados/solidificados, não podem servir de base à previsão dos níveis de toxicidade efectiva, associados a esses materiais. Tal como se referiu no capítulo 5, a modificação da estrutura física dos materiais, por segmentação da matriz sólida, pode induzir alterações significativas nas taxas de emissão dos elementos químicos, impedindo a sua estimativa a partir de uma situação na qual não se verifica qualquer alteração da matriz solidificada.

Os ensaios de lixiviação química, realizados sobre as matrizes solidificadas dos materiais monolíticos, tornam-se, por isso, determinantes para a avaliação dos seus níveis efectivos de toxicidade.

6.4.3 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos novos materiais

6.4.3.1 Resultados obtidos nos ensaios com bioindicadores

Nos Quadros 6.10 e 6.11 apresentam-se os níveis médios de ecotoxicidade dos lixiviados compostos dos novos materiais e dos materiais de referência. Os níveis médios de ecotoxicidade foram determinados em função dos efeitos desencadeados pelos lixiviados compostos em quatro bioindicadores distintos: bactéria *V. fischeri*; microalga *P. subcapitata*; crustáceo *D. magna*; sementes do vegetal *L. sativa*. Os efeitos tóxicos analisados para cada bioindicador encontram-se também enunciados em ambos os quadros.

Os valores médios dos parâmetros CE₂₀, CE₅₀ e CI₅₀ foram determinados em triplicados dos lixiviados compostos, os quais foram produzidos a partir de triplicados das amostras de cada uma das formulações. Para cada valor médio foi também calculado o respectivo coeficiente de variação.

Para o bioindicador *V. fischeri*, os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados compostos foram determinados para duas situações distintas: sem correcção do pH inicial dos lixiviados e com correcção desse parâmetro. O objectivo deste procedimento foi o de se avaliar o efeito da correcção do valor do pH dos lixiviados nos respectivos níveis de ecotoxicidade.

De modo semelhante ao que foi observado na caracterização dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos das escórias e dos novos materiais, o bioindicador *L. sativa* não apresentou qualquer sensibilidade para os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados compostos dos materiais monolíticos ensaiados. Os restantes bioindicadores utilizados apresentaram respostas positivas na avaliação do nível de ecotoxicidade da maioria dos lixiviados compostos analisados, podendo, por isso, concluir-se que estes bioindicadores foram sensíveis aos níveis ecotóxicos dos lixiviados dos materiais monolíticos.

Os níveis ecotóxicos detectados nos lixiviados compostos foram, de um modo geral, inferiores aos níveis detectados nos lixiviados resultantes da caracterização do potencial ecotóxico intrínseco (Quadro 5.6, sub-capítulo 5.5.3.1, capítulo 5). As únicas excepções observadas correspondem aos materiais de referência, Ref_1 e Ref_2, que apresentaram níveis de ecotoxicidade semelhantes nas caracterizações dos respectivos potenciais ecotóxico intrínseco e ecotóxico efectivo.

Quadro 6.10 Caracterização ecotoxicológica média dos lixiviados compostos dos materiais B2/1, B2/2, I1/1 e Ref_1 e respectivos coeficientes de variação (Lapa *et al.*, 2003)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro Ecotoxicológico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos dos Novos Materiais e do Material de Referência							
					B2/1		B2/2		I1/1		Ref_1	
					Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)
<i>Vibrio fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	21	9,2	15	15,5	11	14,2	20	9,6
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	20	10,1	14	14,8	9	13,9	20	10,3
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	>99	n.a. ⁽³⁾	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	>99 pH=7,5	n.a.	>99 pH=7,2	n.a.	95 pH=7,4	7,5	>99 pH=7,9	n.a.
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	3	23	9,2	17	10,5	12	11,1	23	8,6
		CE ₅₀ – 72 h	%	3	50	8,5	38	9,0	25	10,2	55	7,9
<i>Daphnia magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	3	48	8,8	33	10,1	27	7,6	64	7,4
<i>Lactuca sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	3	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.

⁽¹⁾ n: número de replicados analisados; ⁽²⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos valores dos parâmetros ecotoxicológicos de cada replicado dos novos materiais e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽³⁾ n.a.: não aplicável

Quadro 6.11 Caracterização ecotoxicológica média dos lixiviados compostos dos materiais B3/1, B3/2, D1/1 e Ref_2 e respectivos coeficientes de variação (Lapa *et al.*, 2003)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro Ecotoxicológico	Unidade	n ⁽¹⁾	Códigos dos Novos Materiais e do Material de Referência							
					B3/1		B3/2		D1/1		Ref_2	
					Média	cv ⁽²⁾ (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)	Média	cv (%)
<i>Vibrio fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	>99	n.a. ^{(3)v}	75	9,6	89	7,4	>99	n.a.
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	>99	n.a.	73	8,2	85	7,1	>99	n.a.
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	3	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.	>99	n.a.
		CE ₅₀ – 30 min	%	3	>99 pH=7,5	n.a.	>99 pH=7,7	n.a.	>99 pH=7,4	n.a.	>99 pH=7,7	n.a.
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	3	60	8,3	30	11,3	58	9,6	65	7,5
		CE ₅₀ – 72 h	%	3	>85	n.a.	70	10,1	>85	n.a.	>85	n.a.
<i>Daphnia magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	3	82	7,9	38	9,7	78	8,9	>95	n.a.
<i>Lactuca sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	3	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.	>100	n.a.

⁽¹⁾ n: número de replicados analisados; ⁽²⁾ cv: coeficientes de variação calculados com base na média dos valores dos parâmetros ecotoxicológicos de cada replicado dos novos materiais e nos respectivos desvios padrão ($cv = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100$); ⁽³⁾ n.a.: não aplicável

Esta observação confirma a conclusão acima referida, aquando da caracterização química dos lixiviados compostos, a qual indica que a segmentação da matriz solidificada dos materiais monolíticos, contendo materiais residuais, aumenta significativamente os níveis de emissão de elementos poluentes. Essa segmentação pode conduzir, por isso, a uma aumento efectivo dos níveis tóxicos dos lixiviados desses materiais. Associado a esse aumento dos níveis tóxicos observou-se, também, para o caso dos materiais em estudo, o aumento dos níveis ecotóxicos dos seus lixiviados, produzidos após a segmentação das suas matrizes solidificadas.

No caso dos materiais de referência, Ref_1 e Ref_2, os níveis de ecotoxicidade, registados aquando das caracterizações dos potenciais ecotóxicos intrínseco (Quadro 5.6) e efectivo (Quadros 6.10 e 6.11), foram idênticos. Esta situação resulta do facto da percentagem de materiais residuais, que constituem as suas matrizes, ser reduzida, no caso do material Ref_1, ou nula, no caso do material Ref_2. Assim, as taxas de emissão de elementos tóxicos, a partir das matrizes dos materiais de referência, não são significativamente afectadas pela segmentação das suas matrizes, ao contrário do que acontece com os novos materiais.

Comparando o conjunto de resultados indicados nos Quadros 6.10 e 6.11, com os resultados apresentados na Fig. 6.6, verifica-se que os níveis de ecotoxicidade são concordantes com a ordenação das amostras, estabelecida com base nos níveis de toxicidade química. Esta concordância tem por base os seguintes factos:

- a) Tal como foi observado para os níveis de toxicidade química efectiva, os níveis ecotóxicos médios, determinados para as amostras destinadas à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, foram superiores aos níveis ecotóxicos determinados para os materiais destinados a construções no sub-solo, com excepção dos observados para o bioindicador *V. fischeri*, após a correcção dos valores iniciais do pH dos lixiviados compostos;
- b) De modo semelhante ao observado para os níveis de toxicidade química efectiva, as formulações relativas às amostras B2/1, B3/1 e D1/1 apresentaram níveis de ecotoxicidade semelhantes aos respectivos materiais de referência (Ref_1 para a amostra B2/1 e Ref_2 para os materiais B3/1 e D1/1);
- c) De forma idêntica ao que foi observado para os níveis de toxicidade química efectiva dos novos materiais, os materiais I1/1 e B3/2 foram os que apresentaram os níveis mais elevados de ecotoxicidade, com excepção do ensaio com a bactéria *V. fischeri* efectuado com a correcção prévia dos valores de pH dos lixiviados compostos.

É ainda de salientar que a correcção dos valores iniciais do pH dos lixiviados compostos, de todos os novos materiais, conduziu à redução acentuada dos níveis de ecotoxicidade, em relação à bactéria *V. fischeri*. Foram atingidos níveis de ecotoxicidade inferiores ao limite de sensibilidade do bioindicador, excepto para o tempo de exposição de 30 min e para o material I1/1. Apesar disto, o nível de ecotoxicidade para este material, nestas condições de ensaio, foi consideravelmente reduzido (CE_{50} , 30 min = 95%).

Tal como se referiu em relação à caracterização do nível ecotóxico intrínseco dos novos materiais (capítulo 5, sub-capítulo 5.5.3.1), não é possível determinar, com o conjunto de resultados analíticos obtidos neste trabalho, em que medida a redução significativa dos níveis de ecotoxicidade, após a correcção do pH dos lixiviados, foi devida, directamente, à correcção deste parâmetro químico, ou, indirectamente, à precipitação química induzida nalguns metais. Os resultados obtidos, nesta fase do trabalho, põem em evidência, uma vez mais, a necessidade de se aprofundar o estudo deste tema, de modo a poder distinguir-se entre os níveis ecotóxicos devidos aos efeitos fisiológicos do pH, dos provocados pela precipitação de metais e dos causados por efeitos sinérgicos.

6.4.3.2 Ordenação dos novos materiais em função do nível de ecotoxicidade, por recurso ao sistema TCS

Os resultados ecotoxicológicos, obtidos nos lixiviados compostos dos novos materiais e dos materiais de referência, foram ordenados em função dos respectivos níveis ecotóxicos. Os níveis de ecotoxicidade (NE) foram calculados com base nos valores médios de CE_{50} e CI_{50} , apresentados nos Quadros 6.10 e 6.11, recorrendo ao sistema TCS (sub-capítulo 4.4.4.3, do capítulo 4). As ordenações obtidas são apresentadas na Fig. 6.7.

Os gráficos da Fig. 6.7 permitem concluir que os materiais destinados à construção, no subsolo, de paredes diafragma apresentaram níveis de ecotoxicidade efectivos inferiores aos dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, com excepção do material B3/2. Este material apresentou níveis de ecotoxicidade semelhantes aos menores níveis calculados para os materiais destinados à recuperação de antigas minas ou pedreiras.

Do conjunto de materiais destinados à construção de paredes diafragma, a formulação correspondente ao material B3/1 foi a que apresentou os níveis de ecotoxicidade mais próximos dos níveis calculados para o material de referência Ref_2.

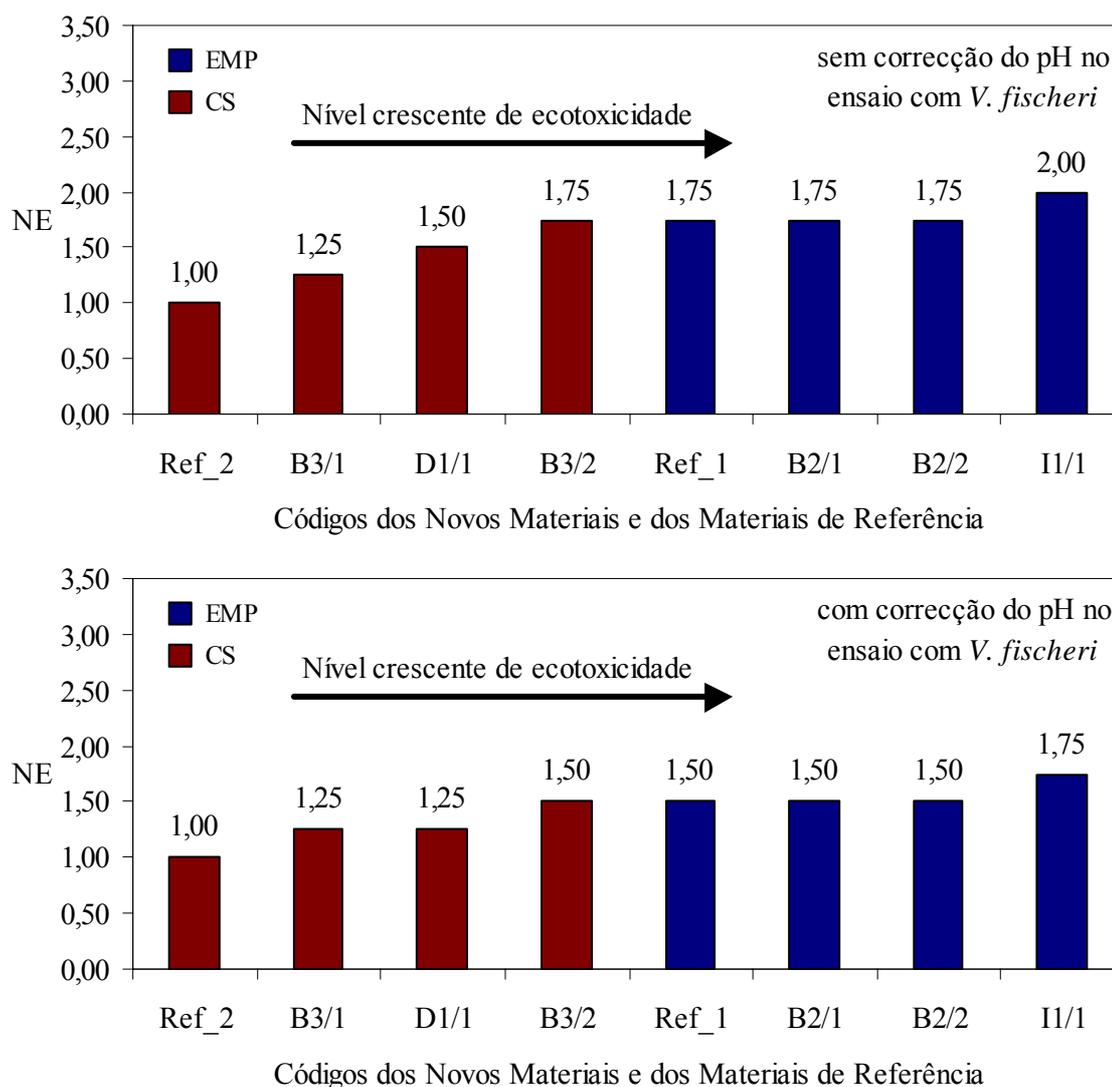


Figura 6.7 Ordenação dos novos materiais B2/1, B2/2, I1/1, B3/1, B3/2 e D1/1, e dos materiais de referência Ref_1 e Ref_2, em função do nível crescente de ecotoxicidade dos lixiviados compostos, para as situações em que o pH inicial dos lixiviados foi ou não corrigido, relativamente ao bioindicador *V. fischeri* (EMP: enchimento de antigas minas ou pedreiras; CS: construções, no sub-solo, de paredes diafragma)

Dos materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, as formulações correspondentes aos materiais B2/1 e B2/2 apresentaram níveis de ecotoxicidade idênticos aos níveis calculados para o material de referência Ref_1. Os níveis de ecotoxicidade do material I1/1 foram não só os mais elevados dos níveis calculados para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, como também de todos os materiais estudados, nesta fase do trabalho.

Comparativamente à ordenação dos novos materiais, efectuada aquando da caracterização do potencial ecotóxico intrínseco (sub-capítulo 5.5.3.3, capítulo 5), é possível verificar que as

posições relativas, apresentadas na Fig. 6.7, da maioria das formulações, são significativamente diferentes das apresentadas na Fig. 5.3. Na ordenação efectuada no presente capítulo, tendo por base a caracterização do potencial ecotóxico efectivo, as formulações, pertencentes a cada um dos dois tipos de aplicação, apresentaram uma maior semelhança com o respectivo material de referência do que na caracterização do potencial ecotóxico intrínseco.

A maior semelhança encontrada, nesta fase do estudo, entre os novos materiais e os materiais de referência deve-se, fundamentalmente, ao facto das taxas de emissão de poluentes, a partir das matrizes dos materiais estabilizados/solidificados, ser controlada pelo nível de estabilidade química que é conferido às escórias pelos ligantes hidráulicos e pelos reagentes de estabilização, bem como pelo efeito de encapsulação das escórias que as matrizes solidificadas proporcionam. Um vez que estes processos de estabilização química e física foram devidamente controlados aquando do desenvolvimento das formulações dos novos materiais, os níveis de emissão de poluentes, a partir das escórias, foram limitados a níveis idênticos aos observados para os materiais que não contêm resíduos e que se destinam ao mesmo tipo de aplicação (materiais de referência).

No caso das matrizes dos materiais estabilizados/solidificados serem submetidas a um processo mecânico de alteração da sua estrutura física (por exemplo, segmentação), pelo menos a estabilidade física dos materiais residuais é comprometida, ocorrendo um aumento da sua área exposta à lixiviação. Neste caso, os níveis de emissão de poluentes tenderão a ser superiores aos registados para os materiais de referência, podendo observar-se, conseqüentemente, um aumento dos níveis ecotóxicos dos lixiviados dos materiais estabilizados/solidificados. Este aumento dos níveis ecotóxicos globais não será acompanhado pelos materiais de referência, uma vez que, para estes, a percentagem de materiais residuais que os constituem era significativamente inferior à utilizada para os materiais estabilizados/solidificados.

6.4.4 Selecção dos novos materiais para a realização dos ensaios de biolixiviação e de lixiviação química à escala piloto

Considerando que o objectivo quantitativo do projecto VALOMAT era o de gerar a caracterização completa de, pelo menos, um material destinado à construção de paredes diafragma e dois materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, o

consórcio do projecto decidiu, nesta fase do projecto, efectuar uma selecção dos materiais mais adequados às aplicações em estudo, num número igual ao referido naquele objectivo.

Deste modo, com base nas caracterizações reológica, mineralógica, de durabilidade, do comportamento químico à lixiviação e dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos dos seis novos materiais estudados, as equipas de investigação, envolvidas no consórcio, decidiram seleccionar os materiais B2/1 e B2/2, destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, e o material B3/1, destinado a construções no sub-solo, para serem submetidos às fases seguintes do estudo dos novos materiais. Estes materiais foram seleccionados por apresentarem características físicas, químicas e potenciais tóxicos e ecotóxicos efectivos idênticos aos dos materiais de referência.

As fases seguintes do trabalho, no projecto VALOMAT, envolveram o estudo de diferentes características destes materiais seleccionados, incidindo nomeadamente nos seguintes aspectos:

- a) Comportamento químico à lixiviação, sob diferentes condições laboratoriais, em particular, sob diferentes condições de pH do meio, sob diferentes razões L/S e face a uma acentuada actividade biológica;
- b) Comportamentos químico e ecotoxicológico à lixiviação, em condições de fluxo contínuo ou intermitente, avaliados em lisímetros, à escala piloto;
- c) Comportamentos químicos e ecotoxicológico à lixiviação, em condições de fluxo contínuo ou intermitente, avaliados em lisímetros, à escala industrial;
- d) Durabilidade dos materiais à escala laboratorial e nos lisímetros, à escala industrial.

A equipa da UBiA/FCT/UNL foi responsável pelo estudo do comportamento químico à lixiviação, sob condições de intensa actividade biológica (ensaio de biolixiviação), bem como pelo estudo das propriedades tóxicas e ecotóxicas, em condições de fluxo contínuo ou intermitente, avaliadas em lisímetros, à escala laboratorial. Houve ainda uma participação directa da equipa da UBiA/FCT/UNL nos ensaios realizados à escala industrial, em particular na avaliação do carácter tóxico e ecotóxico dos lixiviados, dos materiais estudados à escala industrial.

No presente trabalho são apresentados os resultados experimentais obtidos nos ensaios de biolixiviação e os resultados obtidos nos ensaios em lisímetros, à escala laboratorial.

Capítulo 7

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO DOS NOVOS MATERIAIS QUANDO SUBMETIDOS À BIOLIXIVIAÇÃO

7.1 Resumo

No presente capítulo apresentam-se os resultados químicos e microbiológicos obtidos nos ensaios de biolixiviação a que os novos materiais solidificados foram submetidos.

O carácter relativamente inovador do conceito de biolixiviação, a inexistência de metodologias, nacionais ou internacionais, relacionadas com a biolixiviação de materiais estabilizados/solidificados e o facto da metodologia analítica, utilizada nesta fase do trabalho, ter sido integralmente desenvolvida pela equipa da UBiA para o estudo do comportamento químico dos novos materiais, justificam a discussão prévia dos processos gerais de biodeterioração e os factores que os condicionam. Posteriormente, serão apresentadas algumas das mais conhecidas metodologias internacionais destinadas à avaliação da biodeterioração de materiais e à biodegradação de substâncias químicas carbonadas.

A discussão destes temas serviu de base para o desenvolvimento da metodologia do ensaio de biolixiviação, que é apresentada de modo pormenorizado.

Os resultados obtidos permitem concluir que o comportamento químico dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, assim como dos materiais de referência (Ref_1 e Ref_2), não foi alterado por acção microbiológica. O comportamento químico dos novos materiais foi idêntico ao registados para o caso dos materiais de referência.

Contudo, o número e a diversidade de microrganismos presentes nos meios de cultura, nos quais foram introduzidas as amostras dos materiais solidificados, foram significativamente reduzidos. Em particular, os organismos do género *Pseudomonas* foram beneficiados pelas condições extremas de cultura, induzidas por todos os materiais monolíticos.

Em suma, os efeitos dos materiais estabilizados/solidificados sobre as populações de microrganismos inoculadas parecem ter sido mais significativos do que os observados no sentido inverso.

7.2 Biodeterioração Microbiana de Materiais Estabilizados/Solidificados

7.2.1 Noções gerais

Os ambientes naturais, nos quais os materiais estabilizados/solidificados são colocados, podem condicionar o comportamento químico dos mesmos à lixiviação, devido a um grande número de factores que actuam em simultâneo sobre as matrizes daqueles materiais. Esses factores são habitualmente divididos em dois grupos principais: o grupo dos factores abióticos, onde se incluem parâmetros como o pH, a temperatura, o potencial redox e as cargas hidráulicas aplicadas sobre as matrizes, e o grupo dos factores bióticos, onde se incluem os parâmetros associados à lixiviação química, induzida pela actividade biológica intensa no meio envolvente do material (designado, segundo a terminologia francófona, por “envelope”).

Os parâmetros abióticos têm sido os mais profusamente estudados, devido, por um lado, à importância que apresentam em relação ao comportamento dos materiais à lixiviação química, e, por outro, devido à facilidade de simulação dos ensaios de lixiviação, em condições laboratoriais, sob diferentes condições abióticas.

O estudo do comportamento químico à lixiviação, sob intensa actividade biológica, correntemente designado por ensaios de biolixiviação, requer a simulação de condições mais difíceis de serem reproduzidas em laboratório. Além disso, exigem a disponibilidade de equipas multidisciplinares e de equipamentos e materiais da área da biologia e da microbiologia, para além dos equipamentos necessários aos ensaios clássicos de lixiviação química. Segundo a informação mais recente de que se dispõe, são em número reduzido as equipas de investigação que, ao nível mundial, se dedicam ao estudo deste tema. São igualmente escassas as publicações disponíveis sobre a avaliação do comportamento à biolixiviação de materiais estabilizados/solidificados.

Apesar do estudo do comportamento químico à biolixiviação ser um tema pouco vulgarizado entre as equipas que se dedicam aos desenvolvimentos de novos materiais, em especial dos que se destinam à construção civil, isto não significa que os factores bióticos apresentem um efeito limitado nas emissões de elementos químicos a partir das matrizes de materiais monolíticos. Pelo contrário, diversos trabalhos têm demonstrado que a actividade biológica,

verificada na envolvente de rochas, minerais, cimentos e betões, tem um papel importante na deterioração das matrizes sólidas destes materiais (Janton, 1974; Sand e Bock, 1984; Krumbein, 1988; Caneva e Salvatori, 1989; Griffin *et al.*, 1991; Islander *et al.*, 1991; Turick *et al.*, 1998; Gourdon *et al.*, 1999a; Gourdon *et al.*, 1999b; Gourdon *et al.*, 1999c; Knight *et al.*, 1999).

O termo deterioração por via biológica, ou biodeterioração, é utilizado, neste capítulo, em vez de biodegradação, uma vez que, para diversos autores (Rose, 1981; Méhu *et al.*, 1993; Gourdon *et al.* 1996), este termo deverá ser preferencialmente utilizado para os materiais relativamente protegidos dos factores externos que contribuem para a alteração da sua matriz e das suas taxas de lixiviação, como é o caso dos materiais monolíticos estabilizados/solidificados. Ao invés, o termo biodegradação deverá ser utilizado para os materiais que apresentam uma reduzida estabilidade química e biológica e que se caracterizam, conseqüentemente, por uma forte susceptibilidade de sofrerem uma alteração rápida das suas matrizes, como é o caso da fracção biodegradável dos resíduos sólidos urbanos ou das lamas das estações de tratamento de águas residuais.

A actividade biológica que contribui para a biodeterioração dos materiais estabilizados/solidificados tanto pode estar associada a microrganismos, como a organismos superiores, animais ou vegetais. Todavia, a acção microbiológica sobre as matrizes destes materiais tem sido estudada de modo mais sistemático do que a acção dos organismos superiores. A maior incidência destes estudos sobre as populações microbiológicas deve-se a dois factos principais:

- a) De um modo geral, estas populações são as primeiras a desenvolverem-se na envolvente dos materiais estabilizados/solidificados, ou até mesmo sobre as suas superfícies, e a actuarem sobre as respectivas matrizes;
- b) Dada a sua distribuição generalizada em todos os compartimentos ambientais, estes organismos apresentam actividade de biodeterioração, mesmo em compartimentos ou sistemas onde os organismos superiores estão ausentes, como, por exemplo, colectores de águas residuais domésticas ou solos contaminados.

Dada a maior importância das populações de microrganismos nos processos de biodeterioração de materiais estabilizados/solidificados e considerando que as condições específicas de aplicação dos novos materiais podem conduzir à sua utilização em locais onde não é provável serem encontrados organismos superiores (galerias de minas, pedreiras de

profundidade elevada, solos contaminados, entre outros), mas apenas populações de microrganismos, no presente capítulo foi atribuída especial atenção aos processos microbiológicos de biodeterioração dos novos materiais monolíticos.

7.2.2 Processos gerais de biodeterioração

A presença de populações de microrganismos é condição essencial, mas não suficiente, para que ocorra a biodeterioração das matrizes dos materiais estabilizados/solidificados. A origem destas populações, para o caso deste tipo de materiais, corresponde ao ambiente envolvente em que são aplicados (ar, água e/ou solo). Uma vez que estes materiais são sujeitos a processos físicos e químicos que permitem aumentar a sua estabilidade mecânica e química, normalmente não são eles próprios as fontes das populações microbiológicas envolvidas nos processos de biodeterioração.

Para além da necessidade da presença de populações microbiológicas para que o processo de biodeterioração ocorra, é também necessário que essas populações se adaptem às condições do meio, induzidas pelos próprios materiais (como, por exemplo, alterações do pH), e que disponham de sistemas metabólicos adaptados aos substratos presentes nas matrizes dos materiais. Em termos práticos, este processo de interacção entre os materiais estabilizados/solidificados e as populações de microrganismos, presentes no meio envolvente, é habitualmente designada por processos de adaptação microbiológica ao substrato.

Assim, pode afirmar-se que, de um modo global, a biodeterioração dos materiais estabilizados/solidificados implica a existência de populações de microrganismos adaptadas às novas condições do meio e ao substrato que é sujeito à deterioração microbiológica. O processo de adaptação das populações de microrganismos implica e pressupõe a formação de enzimas capazes de metabolizarem os substratos presentes. Daqui resultam, normalmente, reflexos na curva de desenvolvimento dos enzimas em causa, bem como na curva de crescimento das populações de microrganismos, os quais se traduzem pela ocorrência de fases de latência, mais ou menos prolongadas no tempo (Santos Oliveira, 1982).

É importante salientar que, sob o ponto de vista microbiológico, as matrizes sólidas, submetidas a processos de biodeterioração, são entendidas como a fonte dos substratos utilizáveis pelos microrganismos. É nesta dualidade entre materiais estabilizados/solidificados e a fonte de substratos para o crescimento microbiológico, que reside o conceito básico dos processos de biodeterioração.

Em termos práticos, os processos de biodeterioração ocorrem quando as populações de microrganismos utilizam um ou mais constituintes químicos das matrizes dos materiais estabilizados/solidificados, como substratos para a produção de energia ou para o crescimento celular. Neste caso, os processos de biodeterioração designam-se por “processos directos”, uma vez que ocorre uma acção microbiológica directa sobre as matrizes solidificadas. São exemplos destes processos de biodeterioração, a utilização, pelos microrganismos, da fracção orgânica das matrizes solidificadas (utilizadas como fonte de carbono e/ou energia), bem como a utilização de substratos minerais oxidáveis (funcionando como substâncias doadoras de electrões), ou de substratos minerais passíveis de sofrerem redução (funcionando, neste caso, como receptores finais de electrões).

Considerando que os teores de substratos orgânicos, presentes nas matrizes dos materiais estabilizados/solidificados, são habitualmente reduzidos, a biodeterioração destes materiais, baseada na acção de microrganismos que utilizam esses compostos como fontes de carbono ou energia, é relativamente limitada. Pelo contrário, os microrganismos quimiolitotróficos assumem um papel determinante na maior parte das acções de biodeterioração dos materiais estabilizados/solidificados, pelo facto de utilizarem compostos minerais como doadores de electrões, compostos esses que poderão provir das matrizes daqueles materiais (Gourdon *et al.*, 1996). Alguns exemplos de processos de bio-oxidação em que estão envolvidos microrganismos quimiolitotróficos são os seguintes:

- a) O enxofre e os compostos inorgânicos de enxofre que se encontram num estado reduzido, como, por exemplo, o H_2S , podem ser oxidados a sulfatos, por microrganismos do género *Thiobacillus*;
- b) O azoto amoniacal (NH_4^+) pode ser oxidado a iões nitrito, por bactérias do género *Nitrosomonas*;
- c) Os iões nitrito podem ser oxidados a iões nitrato, por bactérias do género *Nitrobacter*;
- d) Os iões Fe^{2+} podem ser oxidados a iões Fe^{3+} , por microrganismos dos géneros *Thiobacillus*, *Gallionella* ou *Leptothrix*;
- e) Os iões Mn^{2+} podem ser oxidados a Mn^{4+} , por microrganismos do género *Leptothrix*.

Para além dos processos de oxidação dos substratos minerais, presentes nas matrizes dos materiais estabilizados/solidificados, ocorrem também, nos meios em que estes materiais são

colocados, processos de redução de substâncias inorgânicas, as quais, em termos bioquímicos, funcionam como receptores finais de electrões. O oxigénio livre (O_2) é uma das substâncias mais utilizadas pelos microrganismos como receptor final de electrões, dado o elevado potencial do par $O_2/2H_2O$. Este potencial atinge um valor de +810 mV, o que termodinamicamente permite a oxidação de um número muito significativo de substratos (Pelmont, 1993; Prescott *et al.*, 1996; Santos Oliveira, 1999).

Existem, todavia, microrganismos que apresentam a capacidade de utilizarem outras substâncias inorgânicas ou orgânicas como receptores finais de electrões. Alguns destes microrganismos são anaeróbios facultativos, outros são anaeróbios estritos. Excluindo os microrganismos que utilizam substâncias orgânicas como receptores finais de electrões, uma vez que, como se referiu anteriormente, estas substâncias se encontram em teores reduzidos nos materiais estabilizados/solidificados, podem ser indicados vários exemplos de géneros bacterianos que utilizam substâncias inorgânicas como receptores finais de electrões:

- a) Bactérias sulfo-redutoras que reduzem o enxofre a ácido sulfídrico, tais como, por exemplo, as bactérias dos géneros *Desulforomonas* e *Thermoproteus*;
- b) Bactérias sulfato-redutoras que reduzem os iões sulfato a ácido sulfídrico, como, por exemplo, as bactérias dos géneros *Desulfovibrio*, *Desulfolobus* e *Desulfotomaculum*;
- c) Bactérias metanogénicas que reduzem o dióxido de carbono, ou bicarbonatos, a metano, como, por exemplo, as bactérias dos géneros *Methanobacterium* e *Methanococcus*;
- d) Bactérias redutoras do ião Fe^{3+} a ião Fe^{2+} , como, por exemplo, as bactérias dos géneros *Pseudomonas* e *Bacillus*.

É de salientar que muitas das bactérias acima indicadas são anaeróbias estritas e outras são anaeróbias facultativas. Para ambos os grupos de bactérias, os processos de redução acima referidos só se realizam em condições de anaerobiose.

Para o caso das bactérias anaeróbias facultativas, a presença de oxigénio no meio de cultura é um factor determinante para que estas realizem a respiração aeróbia, isto é, para que utilizem o oxigénio como receptor final de electrões, devido ao elevado potencial do par $O_2/2H_2O$. A ausência desta substância determinará, para estas bactérias, a utilização de substâncias alternativas como receptores finais de electrões. Neste caso, contudo, o resultado líquido da

produção de ATP poderá ser inferior ao que seria obtido se fosse utilizado o oxigénio como receptor final de electrões.

Todavia, estes processos metabólicos alternativos representam uma vantagem adaptativa considerável das bactérias anaeróbias facultativas, face às bactérias estritamente anaeróbias. Para estas, a presença de oxigénio torna-se um factor de toxicidade que inibe totalmente a sua actividade metabólica. Deste modo, as bactérias estritamente anaeróbias só poderão apresentar actividade de biodeterioração significativa, em condições de total ausência de oxigénio no meio de crescimento.

É importante referir ainda que as reduções de substratos inorgânicos, acima referidos, são apenas alguns exemplos dos muitos processos de redução conhecidos, nos quais alguns elementos metálicos desempenham um papel determinante. Destes salientam-se os processos de redução biológica dos iões Mn (IV), As (V), Se (VI), U (VI) e do Cr (VI) por bactérias dos géneros *Vibrio*, *Bacillus* e *Clostridium*, para o caso do manganésio, das espécies *Geobacter metallireductens* e *Thiobacillus denitrificans*, para o caso do urânio, das espécies *Clostridium propionicum* e *Clostridium sticklandii*, para os casos do arsénio e do selénio, e dos géneros *Pseudomonas* e *Bacillus*, para o caso do crómio (Horitsu *et al.*, 1987; Jones *et al.*, 1988; Benjamin e Honeyman, 1994).

Para além dos processos directos de biodeterioração, podem ainda ser identificados “processos indirectos” que conduzem à degradação progressiva das matrizes solidificadas dos materiais estabilizados. Estes mecanismos de biodeterioração indirecta estão habitualmente associados à alteração dos materiais, pela acção de metabolitos produzidos pelos microrganismos e excretados para o meio extracelular. De um modo geral, estes constituem mecanismos preponderantes na biodeterioração de materiais de origem mineral, pelo que desempenham um papel importante na biodeterioração de materiais estabilizados/solidificados (Gourdon *et al.*, 1996).

No conjunto dos mecanismos de biodeterioração indirectos distinguem-se os seguintes processos:

- a) **Produção de ácidos minerais ou orgânicos** – A produção de ácidos pode estar associada, por exemplo, à oxidação do enxofre ou de compostos sulfurosos por bactérias do ciclo do enxofre (por exemplo, *Thiobacillus*), à formação de ácido nítrico pelas bactérias nitrificantes, ou à formação de ácidos orgânicos, nos processos metanogénicos, por bactérias acidogénicas. A produção destes ácidos e a sua excreção para o ambiente

extracelular pode provocar uma diminuição do pH do meio que induz um aumento da solubilidade de algumas espécies químicas, presentes nas matrizes estabilizadas/solidificadas;

- b) **Produção de agentes complexantes ou de agentes oxidantes** – A produção de agentes complexantes, como, por exemplo, o ácido cítrico, os iões amónio ou os polifosfatos, ou de agentes oxidantes, como, por exemplo, os iões Fe^{3+} e Mn^{4+} , podem também acelerar a solubilização de diversos compostos químicos presentes nas matrizes solidificadas.

Como indicam Gourdon *et al.* (1996), embora os processos indirectos de biodeterioração sejam de natureza química, eles não poderão ser explicados sem a intervenção directa de populações de microrganismos, uma vez que a produção dos agentes responsáveis pela deterioração das matrizes estabilizadas/solidificadas se realiza por via biológica.

7.2.3 Alguns factores que condicionam os processos de biodeterioração

Um conjunto relativamente elevado de factores físicos, químicos e biológicos podem condicionar os processos de biodeterioração dos materiais estabilizados/solidificados. A sistematização destes factores envolve o seu agrupamento em dois conjuntos distintos: os factores extrínsecos ao material solidificado e os factores intrínsecos a esse material.

Relativamente aos **factores extrínsecos aos materiais**, destacam-se os seguintes:

- a) **Condições de humedecimento da matriz solidificada** – A quantidade de água aplicada à matriz solidificada e a frequência da sua aplicação são determinantes para o crescimento das populações microbiológicas, bem como para a selecção das estirpes. Os meios com uma actividade hídrica inferior a 0,60 limitam, significativamente, o crescimento das populações microbiológicas. O valor deste parâmetro deve situar-se, por isso, entre 0,60 e 0,99.

No caso dos ensaios de biolixiviação em cultura contínua ou em cultura descontínua sequencial, a carga hidráulica aplicada pode influenciar o tipo de microrganismos que se desenvolvem no meio de cultura, uma vez que as taxas de diluição aplicadas determinarão o tipo de microrganismos que se desenvolvem, em função das suas taxas específicas de crescimento;

- b) **pH** – O pH do meio de cultura é um factor de extrema importância na selecção das populações de microrganismos, envolvidas no estudo do comportamento químico à biolixiviação.

Com efeito, as variações acentuadas do pH podem afectar a estrutura da membrana plasmática ou inibir a actividade de alguns enzimas e/ou das respectivas proteínas de transporte através da membrana. Assim, a maioria dos microrganismos apresentam uma intensa actividade metabólica num intervalo de pH situado entre 5,5 e 8,0 (microrganismos neutrófilos). Todavia, existem microrganismos que suportam valores de pH inferiores a 5,5 (microrganismos acidófilos) ou superiores a 8,0 (microrganismos alcalófilos). Estas adaptações são devidas a sistemas de troca de potássio ou de sódio citoplasmáticos por protões extracelulares, o que permite manter o valor do pH intracelular próximo da neutralidade;

- c) **Temperatura** – A temperatura do meio em que os materiais solidificados são colocados pode condicionar fortemente o desenvolvimento das populações que participam na biodeterioração, ou seleccionar as populações que irão apresentar uma acção mais importante nesse processo. Os efeitos da temperatura nos microrganismos podem ser identificados a vários níveis, estando os mais evidentes relacionados com a alteração das velocidades das reacções catalisadas por enzimas, com a desnaturação de enzimas, com a inibição de proteínas responsáveis pelos transportes através das membranas e com a rotura da dupla camada lipídica que constitui as membranas celulares.

Tal como para o caso do pH, as populações de microrganismos apresentam uma intensa actividade metabólica para intervalos óptimos de temperatura. Nos casos mais comuns, o intervalo óptimo correspondem ao valores compreendidos entre os 15 e os 45°C (organismos mesófilos).

Existem, todavia, organismos que apresentam intervalos óptimos de temperatura inferiores ou superiores a este. Por exemplo, os microrganismos psicrófilos apresentam um intervalo óptimo de temperatura situado entre -5 e os 18°C, enquanto que os microrganismos termófilos apresentam um intervalo óptimo compreendido entre 42 e 79°C;

- d) **Exposição à radiação solar** – A exposição dos materiais estabilizados/solidificados à radiação solar pode ser um factor determinante no desenvolvimento de microrganismos fotossintéticos, quer no meio de cultura, quer sobre as superfícies sólidas dos materiais. Embora não tenha sido demonstrado, pelos trabalhos realizados até ao momento, que estes

organismos desempenham um papel significativo na biodeterioração dos materiais estabilizados/solidificados, foi todavia provado que o seu desenvolvimento, sobre as superfícies destes materiais, reduz os níveis de emissão de alguns elementos químicos. Este efeito foi explicado pelo revestimento que o filme biológico proporciona nas superfícies dos materiais solidificados e pela consequente redução do seu contacto com o líquido lixiviante (Gourdon *et al.*, 1999c).

Por oposição, a exposição das superfícies destes materiais a radiação solar intensa pode limitar significativamente o desenvolvimento das populações de microrganismos que participam na sua biodeterioração, devido à inibição da actividade de replicação do ácido desoxirribonucleico, por acção da radiação UV;

- e) **Disponibilidade de oxigénio livre** – Como se referiu anteriormente, muitos dos processos microbiológicos associados à biodeterioração dos materiais estabilizados/solidificados são realizados na presença de oxigénio livre (processos aeróbios), sendo este utilizado como o receptor final de electrões na cadeia respiratória. A presença de oxigénio livre é, assim, um factor determinante para que estes processos ocorram.

Todavia, a presença de oxigénio livre não é um factor essencial para que os processos de biodeterioração tenham lugar. É também possível verificarem-se processos de biodeterioração, destes materiais, na presença de oxigénio combinado, por exemplo, em compostos minerais com um elevado nível de oxidação (por exemplo, nitratos, sulfatos ou fosfatos), e na ausência total de oxigénio (meios anaeróbios). Em ambos os casos, os microrganismos utilizam compostos minerais ou compostos orgânicos como receptores finais de electrões.

A presença ou a ausência de oxigénio livre são contudo determinantes no tipo de processo metabólico que poderá estar associado à biodeterioração das matrizes solidificadas, bem como da estirpe, ou estirpes, que predomina(m) no meio. A presença de oxigénio livre, bem como o seu teor, pode determinar a presença de microrganismos estritamente aeróbios, enquanto que a ausência total do elemento oxigénio favorece o desenvolvimento de microrganismos estritamente anaeróbios.

No que concerne aos microrganismos anaeróbios facultativos, a sua presença é quase sempre significativa em qualquer uma das situações anteriores. Contudo, a presença ou a ausência de oxigénio livre determinará o tipo de metabolismo utilizado por estes microrganismos;

- f) **Disponibilidade de nutrientes que estimulam os processos de biodeterioração** – Para além das substâncias químicas, provenientes das matrizes sólidas dos materiais estabilizados/solidificados, que são utilizadas como substratos nutritivos pelos microrganismos envolvidos nos processos de biodeterioração, são também necessárias outras substâncias que são utilizadas, pelos microrganismos, como macro e micronutrientes. Em muitos casos, as matrizes estabilizadas/solidificadas não dispõem de todos os macro e micronutrientes, necessários aos processos metabólicos, pelo que a velocidade dos processos de biodeterioração fica dependente do fornecimento desses nutrientes a partir do meio exterior. Estas substâncias podem assim funcionar como factores limitantes da deterioração biológica daquelas matrizes.

O enxofre, os sulfatos, o azoto amoniacal, os nitratos, os fosfatos, o ferro e o magnésio, são alguns exemplos dos compostos e elementos químicos que podem limitar o crescimento e o desenvolvimento microbiológico, associados aos processos de biodeterioração.

No caso dos materiais estabilizados/solidificados, uma vez que os teores dos compostos orgânicos são reduzidos, a disponibilidade de uma determinada fonte de carbono constitui um dos factores mais importantes na limitação dos processos de biodeterioração. Os ensaios de biolixiviação devem assim prever o estudo do comportamento químico à biolixiviação, na presença e na ausência de uma fonte de carbono facilmente biodegradável, de modo a determinar-se o efeito da suplementação de carbono nos processos de biodeterioração deste tipo de materiais;

- g) **Dimensão e composição biológica da população de microrganismos** – A dimensão inicial das populações de microrganismos, associadas aos processos de biodeterioração e que se encontram presentes no ambiente em que os materiais são colocados, são determinantes para a maior ou menor extensão do período de tempo que decorre entre a colocação dos materiais em ambiente natural e o momento em que os processos de biodeterioração são efectivamente mensuráveis.

A colocação dos materiais em ambientes com populações de microrganismos não adaptadas à biodeterioração das suas matrizes, poderá implicar a ocorrência de fases de adaptação/latência relativamente longas, nas quais os processos de biodeterioração não são significativos.

Pelo contrário, a existência de populações de microrganismos adaptadas aos substratos presentes nas matrizes dos materiais estabilizados/solidificados, o facto de se encontrarem metabolicamente activas e a sua presença em número elevado, constituem importantes factores para o aparecimento de processos de biodeterioração em períodos relativamente curtos.

Embora possam existir outros factores extrínsecos aos materiais estabilizados/solidificados, que condicionam os processos de biodeterioração destes materiais, os factores enunciados anteriormente são considerados como os mais importantes na avaliação do comportamento químico à biolixiviação. Como factores extrínsecos aos materiais ensaiados, estes devem ser controlados nos ensaios de biolixiviação, de modo a que não constituam parâmetros nos quais ocorra variação simultânea. Para além disso, caso não se pretenda estudar o efeito de cada um deles nos processos de biodeterioração, eles não devem constituir factores de limitação destes processos.

No que se refere aos **factores intrínsecos aos materiais** estabilizados/solidificados, destacam-se os seguintes, como os mais importantes para os processos de biodeterioração:

- a) **Porosidade dos materiais** – Estes materiais apresentam-se sob a forma de estruturas monolíticas, sendo compostos por materiais granulares finos e grosseiros, os quais se encontram ligados por ligantes hidráulicos (habitualmente, cimento), que preenchem os espaços vazios entres eles, conferindo-lhes estabilidade mecânica e química.

A estabilidade química é também assegurada pela adição de reagentes de estabilização, que são adicionados à mistura dos materiais constituintes. Todavia, tanto os materiais residuais, introduzidos nas matrizes solidificadas, como os ligantes hidráulicos são materiais constituídos por uma estrutura de poros, a qual é determinante no comportamento químico dos materiais estabilizados/solidificados, no decurso dos processos de lixiviação e de biolixiviação. A porosidade dos materiais estabilizados/solidificados afecta diversos parâmetros, de entre os quais se destacam os seguintes:

Capacidade de retenção de água – A existência de microporosidades favorece a retenção de água no interior das matrizes solidificadas, o que propicia uma maior disponibilidade desta para a actividade biológica no interior dessas matrizes, facilitando os processos de biodeterioração interna. Todavia, a retenção de água nos microporos diminuirá a difusão do oxigénio para o interior das matrizes solidificadas, o que limitará os processos de

biodeterioração por via aeróbia, facilitando o decurso dos processos metabólicos anaeróbios.

A ocorrência de macroporos favorece a circulação da água no interior das matrizes solidificadas, não contribuindo para a sua retenção. Para além disso, a circulação de ar atmosférico é também facilitada, o que favorece a actividade biológica aeróbia no interior dessas matrizes. Sob o ponto de vista químico, a circulação de ar atmosférico, no interior dos materiais estabilizados/solidificados, contribui também para a carbonatação dos óxidos e hidróxidos presentes nas suas matrizes, promovendo a diminuição progressiva do pH da água intersticial, para valores próximos da neutralidade. Esta redução do pH facilitará o desenvolvimento de uma maior diversidade de populações de microrganismos;

Difusão de oxigénio – O facto dos materiais estabilizados/solidificados apresentarem matrizes porosas facilita a penetração do ar atmosférico nas suas estruturas solidificadas. Esta penetração do ar atmosférico é tanto mais fácil quanto maiores forem as dimensões dos poros, constituindo um factor determinante para a actividade biológica aeróbia ou microaerófila, no interior das matrizes.

No entanto, como se referiu anteriormente, a estrutura porosa das matrizes destes materiais é essencialmente microscópica, pelo que é facilmente preenchida por água do meio envolvente, a qual é fortemente retida no seu interior. Assim, o fornecimento de oxigénio ao interior das matrizes tenderá a ser limitado pela presença da água no interior dos microporos, facilitando a actividade biológica em condições de anóxia ou de anaerobiose.

Os níveis de carbonatação das matrizes serão também condicionados pela presença e retenção de água no interior dos microporos.

- b) **pH** – O pH da água intersticial e da água do meio envolvente é frequentemente um dos parâmetros mais afectados pelas características químicas dos materiais estabilizados/solidificados.

De um modo geral, a presença de óxidos e hidróxidos nos materiais residuais, nomeadamente, nas escórias das centrais de incineração de RSU, bem como nos ligantes hidráulicos utilizados para a sua estabilização química e mecânica, provocam o aumento dos valores do pH do agente lixiviante. Este aumento do pH é normalmente muito

acentuado, podendo dar origem a lixiviados com valores de pH extremamente alcalinos, situados entre 11 e 13.

Naturalmente que a característica fortemente alcalina dos lixiviados destes materiais constitui um factor determinante na selecção e desenvolvimento das populações de microrganismos, no exterior e no interior das matrizes solidificadas. Se este parâmetro não for permanentemente corrigido, para valores próximos da neutralidade, é natural que se observe uma dominância das populações alcalófilas, relativamente às populações acidófilas e neutrófilas;

- c) **Presença e biodisponibilidade de fontes de carbono** – A existência de substratos carbonados, nas matrizes sólidas dos materiais estabilizados/solidificados, pode propiciar o desenvolvimento de populações de microrganismos associados à biodeterioração desses materiais. Se esses substratos carbonados se apresentarem biodisponíveis e se forem facilmente biodegradáveis, poderão funcionar como fonte de carbono para aquelas populações heterotróficas.

Já se referiu anteriormente que os materiais estabilizados/solidificados apresentam, geralmente, substratos carbonados em teores reduzidos, uma vez que as técnicas de estabilização/solidificação são aplicadas, fundamentalmente, a materiais residuais de natureza inorgânica. Assim, o desenvolvimento das populações de microrganismos, associadas à biodeterioração, dependerá do fornecimento, pelo meio exterior, de substratos orgânicos facilmente biodegradáveis;

- d) **Presença e biodisponibilidade de fontes de energia de natureza química** – De uma maneira geral, os materiais monolíticos, resultantes da estabilização/solidificação de escórias das centrais de incineração de RSU, não são ricos em substâncias químicas que possam funcionar como fontes de energia para os processos metabólicos microbianos. Este facto deve-se, por um lado, aos teores relativamente reduzidos de substratos orgânicos, presentes nas suas matrizes, e, por outro, aos elevados estados de oxidação dos elementos químicos que os compõem, nomeadamente, do azoto, do enxofre, do ferro e do manganésio.

Assim, de modo semelhante ao que foi referido para as fontes de carbono, os processos metabólicos microbianos de biodeterioração dos materiais estabilizados/solidificados estarão dependentes do fornecimento exterior de substâncias químicas que funcionem como fontes de energia.

Para o caso dos ensaios de biolixiviação com recurso a organismos fototróficos, a sua actividade biológica estará dependente da existência de uma fonte de energia luminosa externa, com comprimentos de onda e intensidade adequados às necessidades desses microrganismos;

- e) **Presença e biodisponibilidade de receptores de electrões** – Dado os elevados estados de oxidação dos compostos inorgânicos que constituem os materiais resultantes da estabilização/solidificação de escórias das centrais de incineração de RSU, estes materiais são habitualmente caracterizados pela presença de teores não limitantes de substâncias potencialmente receptoras de electrões.

Se for fornecido oxigénio molecular ao meio de cultura do ensaio de biolixiviação, este composto será preferencialmente utilizado como receptor final de electrões, particularmente nas zonas superficiais dos materiais monolíticos, até onde o oxigénio se conseguir difundir. Nas zonas interiores destes materiais, é admissível que a ausência de oxigénio molecular propicie o desenvolvimento de organismos que sejam capazes de utilizar outros compostos inorgânicos como receptores finais de electrões, nomeadamente, nitratos, sulfatos, bicarbonatos, Fe (III) ou Mn (IV);

- f) **Presença e biodisponibilidade de macro e micro-nutrientes, excluindo o carbono** – Embora as escórias das centrais de incineração de RSU sejam compostas por diversos elementos químicos, que constituem macro e micro-nutrientes das actividades metabólicas microbiológicas, a sua estabilização/solidificação pode reduzir significativamente a biodisponibilidade destes nutrientes.

A redução da biodisponibilidade está associada não apenas à diminuição da solubilidade, por alteração do estado de oxidação, por fixação química na matriz solidificada ou por complexação, mas, também, pela redução da exposição à acção de solubilização pelo lixiviante, devido à matriz microporosa do material monolítico.

Deste modo, a actividade microbiana poderá ser limitada pela reduzida biodisponibilidade destes macro e micro-nutrientes, ficando dependente do seu fornecimento a partir do meio exterior.

- g) **Presença de substâncias biocidas ou bioestáticas** – A presença de substâncias biocidas ou bioestáticas nas matrizes dos materiais estabilizados/solidificados não constitui, geralmente, uma factor limitante da actividade microbiana sobre ou no interior desses

materiais. Quando o nível de estabilidade química e mecânica atingido é elevado, as potenciais substâncias biocidas ou bioestáticas solubilizam-se em teores reduzidos, causando níveis ecotóxicos não significativos ou pouco significativos.

São prova deste facto os níveis de ecotoxicidade relativamente reduzidos que foram determinados nos lixiviados compostos dos novos materiais, aquando da avaliação dos seus potenciais ecotóxicos efectivos, relativamente à bactéria *V. fischeri* (capítulo 6), sem a correcção inicial do pH dos lixiviados.

7.3 Metodologias Destinadas à Avaliação da Biodeterioração de Materiais Estabilizados/Solidificados

Tanto quanto foi possível identificar, não existem, quer a nível nacional, quer a nível internacional, normas que descrevam metodologias de avaliação da biodeterioração de materiais estabilizados/solidificados, nem mesmo de materiais granulares ou pulverulentos.

A avaliação da biodeterioração de materiais estabilizados/solidificados tem sido realizada, nalguns países, nomeadamente, no Canadá, em Inglaterra e em França, através da adaptação de procedimentos normalizados para outros tipos de materiais, em particular, para plásticos. Por exemplo, os ensaios de biodeterioração de materiais estabilizados/solidificados propostos, no Canadá, pelo Centro Tecnológico para as Águas Residuais (“Wastewater Technology Center”, WTC) baseiam-se nas normas norte americanas ASTM, destinadas à avaliação da biodeterioração de plásticos. A mesma prática é utilizada nos EUA (Landreth, 1980; Méhu *et al.*, 1993; Gourdon *et al.*, 1996).

Existem, também, noutros países, procedimentos normalizados que se destinam à avaliação da resistência, à actividade biológica, de diferentes materiais sólidos ou de substâncias solubilizadas num meio líquido (ensaios de biodegradabilidade). Estes procedimentos poderão ser adaptados à avaliação da biodeterioração de materiais estabilizados/solidificados, mediante a sua adaptação aos materiais em estudo e, eventualmente, às condições específicas em que esses materiais serão utilizados.

No Quadro 7.1 enunciam-se alguns dos principais métodos normalizados de avaliação da resistência, à actividade microbiana, de materiais sólidos e de substâncias solúveis em água.

Quadro 7.1 Algumas das principais normas internacionais destinadas à avaliação da resistência, à actividade biológica, de materiais sólidos e de substâncias solúveis em água

Norma	Título	Materiais a ensaiar	Tipo de Ensaio	Condições de Incubação				
				Tipo de Inóculo	Inoculação	Temperatura (°C)	Humidade (%)	Duração
ASTM G21-90 (1990)	Determinação da resistência de polímeros sintéticos à acção fúngica	Polímeros sintéticos (plásticos)	Ensaio em placa de Petri sobre meio de gelose sem adição de carbono exógeno	Esporos de cinco espécies de fungos, em suspensão	Pulverização da suspensão	28 a 30	85	21 dias
ASTM G22-76 (1976)	Determinação da resistência de plásticos à acção de bactérias	Materiais plásticos	Ensaio em placa de Petri sobre meio de gelose sem adição de carbono exógeno	Cultura pura da bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , em suspensão	Incorporação do inóculo em gelose liquefeita e arrefecida a 45°C	37	85 (valor mínimo)	21 dias
DIN 53739 (1967)	Resistência de materiais plásticos à acção de degradação de agentes biológicos	Materiais plásticos	Ensaio em placa de Petri sobre meio de gelose: Método A – sem adição de carbono Método B – com adição de carbono	Esporos de cinco espécies de fungos, em suspensão (duas espécies diferentes do ensaio ASTM G21-90)	Pulverização ou espalhamento	28	85	28 dias
			Ensaio de submersão dos materiais em solo natural (30% de humidade)	Não adicionado	Não efectuada	Ambiente	Estufa com controlo da humidade a 90%	6 a 24 meses

(continua)

Quadro 7.1 (continuação)

Norma	Título	Materiais a ensaiar	Tipo de Ensaio	Condições de Incubação				
				Tipo de Inóculo	Inoculação	Temperatura (°C)	Humidade (%)	Duração
NF X41-513 (1961)	Protecção de Materiais Plásticos – Parte 1 – Método de ensaio da resistência dos constituintes de materiais plásticos à acção de microrganismos (avaliação do nível de degradabilidade e do efeito fungiestático)	Materiais plásticos	Ensaio em placa de Petri sobre meio de gelose com ou sem adição de carbono orgânico	Esporos de 12 espécies de fungos, em suspensão	Incorporação do inóculo em gelose a 45°C	30	95	14 a 28 dias
NF X41-514 (1981)	Protecção de Materiais Plásticos – Parte 2 – Determinação do comportamento sobre acção de fungos e bactérias: Avaliação por estimativa visual ou por medição de variações de massa ou de características físicas	Materiais plásticos	Ensaio em placa de Petri sobre meio de gelose com ou sem adição de carbono orgânico, no ensaio com fungos, e sem adição de carbono orgânico, no ensaio com as bactérias	Esporos de cinco espécies de fungos, em suspensão (inóculo igual ao da norma DIN 53739) ou cultura pura da bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , em suspensão	Dispersão dos esporos dos fungos, com uma pipeta, sobre a amostra. A suspensão bacteriana é incorporada em gelose liquefeita e arrefecida a 45°C.	30	>90	≥ 28 dias
			Ensaio de submersão dos materiais em solo natural (30% de humidade)	Não adicionado	Não efectuada	30	30 (solo)	14 a 28 dias

(continua)

Quadro 7.1 (continuação)

Norma	Título	Materiais a ensaiar	Tipo de Ensaio	Condições de Incubação				
				Tipo de Inóculo	Inoculação	Temperatura (°C)	Humidade (%)	Duração
NF X41-520 (1968)	Protecção de tintas – Método de ensaio de avaliação da resistência das tintas à actividade biológica e do seu poder de protecção	Tintas	Ensaio em placa de Petri com adição de uma fonte exógena de carbono orgânico (acção fungiestática) ou ensaio em placa de Petri sem adição de uma fonte exógena de carbono orgânico (biodegradabilidade)	Esporos de 10 espécies de fungos, em suspensão	Pulverização ou dispersão com uma pipeta	30	95 (no interior da estufa de incubação)	14 dias
			Ensaio de submersão dos materiais em solo composto em laboratório	Solo composto pela mistura, previamente crivada, de solo de jardim, húmus, estrume de um herbívoro e areia de rio (pH entre 5 e 7,5 e razão C/N entre 8 e 15)	Não efectuada	30	30 (solo) e 95 (estufa de incubação)	14 dias
			Exposição em câmara com um ambiente designado por tropical	No fundo da câmara: húmus e folhas em decomposição; Esporos de 10 espécies de fungos, em suspensão	Pulverização da suspensão de esporos, no início do ensaio	30	95	1 a 6 meses

(continua)

Quadro 7.1 (continuação)

Norma	Título	Materiais a ensaiar	Tipo de Ensaio	Condições de Incubação				
				Tipo de Inóculo	Inoculação	Temperatura (°C)	Humidade (%)	Duração
Ensaio OECD alterado (“OECD modified screening test”) (Directiva da Comissão 84/449/CEE de 1984)	Ensaio de avaliação rápida da biodegradabilidade, por via aeróbia, de compostos orgânicos não voláteis e solúveis em água	Compostos orgânicos não voláteis e solúveis em água	Ensaio em meio nutritivo líquido, sem adição de carbono orgânico exógeno	Efluente secundário de uma ETAR, ou terra fértil, ou água de um meio hídrico superficial (rio), ou mistura dos inóculos anteriores	Introdução de um volume conhecido de um dos inóculos referidos anteriormente no meio líquido nutritivo contendo o composto orgânico	20 a 25°C	Sem significado	28 dias
NF T90-302 alterado (Directiva da Comissão 84/449/CEE de 1984)	Ensaio de avaliação da biodegradabilidade, por via aeróbia, de compostos orgânicos não voláteis e solúveis em água	Compostos orgânicos não voláteis e solúveis em água	Ensaio em meio nutritivo líquido, sem adição de carbono orgânico exógeno	Mistura de amostras de águas superficiais poluídas com substratos orgânicos biodegradáveis e de efluentes secundários de ETAR’s domésticas)	Introdução de um volume conhecido do inóculo no meio líquido nutritivo contendo o composto orgânico	20 a 25°C	Sem significado	peelo menos, 28 dias
Ensaio Sturm alterado (Directiva da Comissão 84/449/CEE de 1984)	Ensaio de avaliação da biodegradabilidade, por via aeróbia, de compostos orgânicos não voláteis e solúveis em água, através do CO ₂ produzido	Compostos orgânicos não voláteis e solúveis em água	Ensaio em meio nutritivo líquido, sem adição de carbono orgânico exógeno	Microrganismos presentes em águas residuais domésticas (por exemplo, lamas secundárias de ETAR’s domésticas)	Introdução de um volume conhecido do inóculo no meio líquido nutritivo contendo o composto orgânico	20 a 25°C	Sem significado	28 dias

No conjunto dos ensaios de biodeterioração e biodegradabilidade, que foram identificados como os mais importantes para o estabelecimento da metodologia do ensaio de biodeterioração, a ser utilizado nesta fase do estudo, foram identificados dois grupos principais de ensaios:

- a) **Ensaio acelerado de biodeterioração ou biodegradação**– Nestes ensaios, a actividade biológica é otimizada e acentuada pelo fornecimento, através do meio de cultura, dos macro e micro-nutrientes necessários à actividade microbiológica, bem como pela optimização das condições de incubação das culturas, nomeadamente através do controlo da temperatura, da agitação do meio, da luminosidade e do pH. Nestas condições específicas, a actividade microbiológica é acelerada, pelo que a duração dos ensaios é relativamente reduzida, sendo aproximadamente igual a um mês;
- b) **Ensaio de simulação da biodeterioração ou da biodegradação** – O objectivo principal destes ensaios consiste em avaliar a biodeterioração ou a biodegradação de materiais e substâncias químicas, em condições idênticas às condições reais de utilização ou de deposição. Nestas circunstâncias, não é efectuada a optimização dos meios de cultura e das condições de incubação, pelo que o crescimento microbiológico será mais lento do que nos ensaios acelerados. Assim, a duração destes ensaios é consideravelmente superior à dos ensaios referidos na alínea a).

Ambos os grupos de ensaios referidos nas alíneas a) e b) poderão ser realizados em meios sólidos ou líquidos, dependendo das características dos materiais ou das substâncias em estudo, bem como das suas condições específicas de utilização ou de deposição.

Para além das diferenças na optimização das condições de cultura dos microrganismos, os ensaios de biodeterioração ou de biodegradação poderão também apresentar diferenças ao nível da composição dos meios de cultura, dos tipos de inóculos utilizados e do modo de inoculação. A composição dos meios de cultura é estabelecida em função de um dos dois critérios seguintes:

- a) Semelhança com a composição dos meios naturais onde os materiais serão colocados;
- b) Necessidades nutritivas dos microrganismos, de modo a optimizar o seu crescimento.

No que concerne aos tipos de inóculos utilizados nos ensaios de biodeterioração ou de biodegradação, identificam-se três tipos de ensaios diferentes:

- a) **Ensaio em que se utiliza uma cultura pura de fungos ou bactérias** – Nestes ensaios, a avaliação da biodeterioração ou da biodegradabilidade é realizada em função da actividade de uma determinada espécie ou estirpe de microrganismo. O interesse da utilização de uma cultura pura está associado ao facto de ser reconhecido o efeito da biodeterioração ou da biodegradação dessa cultura sobre o material em estudo. Em termos práticos, esta situação raramente é observada em condições reais;
- b) **Ensaio em que se utilizam misturas de diferentes culturas puras de fungos ou bactérias** – Uma vez que, em termos práticos, a biodeterioração ou a biodegradação são realizadas por várias espécies ou estirpes de microrganismos, é por vezes importante que os níveis de biodeterioração ou de biodegradação sejam determinados na presença de misturas de culturas puras de fungos ou bactérias.

Embora esta situação de ensaio se encontre mais próxima de uma situação de biodeterioração ou de biodegradação em condições reais de utilização ou de deposição desses materiais, a diversidade biológica do inóculo é relativamente reduzida, quando comparada com as condições existentes em ambientes naturais. Assim, os processos de biodeterioração ou de biodegradação poderão ser condicionados pela reduzida diversidade biológica do inóculo;

- c) **Ensaio em que se utiliza como inóculo uma cultura complexa** – Estes ensaios são os que, sob o ponto de vista da diversidade biológica, mais se aproximam das condições ambientais reais, uma vez que utilizam culturas complexas de microrganismos.

Estas culturas são constituídas por populações muito variadas de microrganismos, podendo estar representados não apenas diferentes espécies de microrganismos, mas também diferentes géneros e, até mesmo, diferentes reinos. Por exemplo, muitos destes inóculos são obtidos a partir de amostras de água, sedimentos ou solos, colhidas em sistemas naturais, ou de lamas de estações de tratamento de águas residuais domésticas. Assim, é comum serem neles encontrados diferentes espécies de microrganismos pertencentes aos reinos *Procaryotae*, *Protista* e *Fungi*.

Esta estratégia de inoculação, pelo facto de permitir uma elevada biodiversidade microbiológica, tem associada uma maior probabilidade de, no vasto conjunto de microrganismos inoculados, existirem populações com capacidade de metabolizarem diferencialmente diferentes substratos nutritivos. Esta circunstância é de extraordinária

utilidade para os ensaios de biodeterioração ou de biodegradação em que os substratos envolvidos podem apresentar características químicas distintas.

A utilização de inóculos complexos, nos ensaios de biodeterioração de materiais estabilizados/solidificados, parece ser assim mais interessante para a avaliação do nível de biodeterioração destes materiais, do que a utilização de qualquer um dos dois tipos de inóculos anteriormente referidos. Esta linha de raciocínio, relativamente ao tipo de inóculo, foi também já defendida por Gourdon *et al.* (1996), a propósito dos ensaios de biodegradação de materiais residuais não estabilizados.

Relativamente ao modo de inoculação, os ensaios realizados em caixas de Petri ou em câmaras de incubação apresentam três tipos fundamentais de inoculação: pulverização da suspensão de microrganismos sobre o material em estudo; incorporação da suspensão no meio de agar liquefeito; ou, dispersão sobre o material e o meio de suporte da cultura de microrganismos. A selecção de um destes modos de inoculação depende, fundamentalmente, das características físicas do material e do nível de dispersão da cultura sobre o material em estudo.

Os ensaios realizados em meio líquido apresentam um modo único de inoculação: a introdução do inóculo no meio líquido e a sua dispersão por agitação mecânica do meio de cultura. Para esta situação, a inoculação do meio de cultura deverá apenas garantir a existência de um inóculo com uma dimensão inicial suficiente e uma composição adequada, de modo a permitir o crescimento da população de microrganismos.

7.4 Objectivo e Princípio do Método de Biolixiviação Utilizado

Com base nos factores que podem condicionar o processo de biolixiviação, os quais foram anteriormente enunciados e discutidos, foi desenvolvida uma metodologia para o ensaio de biolixiviação, que teve como principal objectivo permitir avaliar o efeito da actividade biológica no comportamento químico à lixiviação, dos novos materiais seleccionados na fase anterior deste trabalho (capítulo 6 da presente dissertação). Esta metodologia foi designada por “ensaio de biolixiviação”.

Os ensaios de biolixiviação foram realizados sobre os materiais B2/1, B2/2, B3/1, Ref_1 e Ref_2, com a sua estrutura monolítica original. Estes ensaios foram realizados em meio aquoso, sob condições aeróbias e em condições de mistura completa. A mistura foi induzida

por agitação mecânica do meio de cultura, o qual continha um inóculo proveniente de uma estação de tratamento por lamas activadas, à escala laboratorial.

A influência da actividade biológica, no comportamento químico à lixiviação, foi avaliada pela comparação da composição química dos lixiviados, produzidos na presença de um inóculo, com a composição química dos lixiviados produzidos na ausência de actividade biológica.

A actividade biológica do inóculo foi controlada pela realização de um ensaio com um substrato padrão facilmente biodegradável (acetato de sódio), tal como se encontra indicado na norma AFNOR NF T90-302 e no ensaio alterado da OECD (Directiva da Comissão 84/449/CEE, 1984).

A razão L/S foi mantida constante, durante os ensaios, e igual a 10 L.kg⁻¹.

Os ensaios de biolixiviação basearam-se no conceito de “ensaio acelerado de biodeterioração”, tendo-se propiciado condições óptimas para o crescimento acelerado das populações microbiológicas, de modo a que a duração do ensaio não fosse superior a 28 dias. Este período corresponde à duração máxima indicada nos ensaios acelerados de biodeterioração e biodegradação de materiais sólidos ou de substâncias carbonadas, solúveis em água.

A realização dos ensaios de biolixiviação, em condições de crescimento biológico acelerado, foi decidida com base no tempo previsto, no programa de trabalho do projecto VALOMAT, para a realização destes ensaios. De acordo com este programa de trabalho, o tempo disponível para a realização dos ensaios de biolixiviação, sobre as três amostras dos novos materiais (B2/1, B2/2 e B3/1) e sobre as duas amostras dos materiais de referência (Ref_1 e Ref_2), era de cerca de 4 meses. Considerando ainda que este tipo de ensaios necessita, habitualmente, de uma elevada disponibilidade de material e equipamento para a sua realização, determinou-se que o número máximo de amostras que poderiam ser analisadas, em simultâneo, no Laboratório de Análises Microbiológicas da UBiA, era de duas.

Deste modo, ficou definido que seriam ensaiadas, por mês, duas amostras dos materiais monolíticos, em simultâneo. Esta ocupação temporal determinou que os ensaios de biolixiviação se prolongassem por três meses e que cada ensaio não excedesse um período máximo de 30 dias.

De acordo com esta programação, o último mês foi destinado à identificação das culturas isoladas a partir de cada ensaio de biolixiviação. Estas culturas foram mantidos em meio sólido inclinado de agar (“Plate Count Agar”, PCA), com actividade biológica reduzida, por redução da temperatura de incubação para um valor de $4\pm 1^{\circ}\text{C}$.

7.5 Material e Métodos

7.5.1 Agente lixiviante

O agente lixiviante ou solvente, utilizado no ensaio de biolixiviação, era constituído por água desionizada, obtida por desionização de água potável, num sistema de membrana por osmose inversa, da marca “Millipore” (modelo “Elix 5”), e por macro e micro-nutrientes, à excepção do carbono, nas mesmas concentrações definidas na norma AFNOR T90-302 (Directiva da Comissão 84/449/CEE, 1984) (Quadro 7.2).

Quadro 7.2 Composição química do solvente utilizado no ensaio de biolixiviação

Composto químico	Concentração
Sulfato de amónio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$0,30 \text{ g.L}^{-1}$
Nitrato de amónio, NH_4NO_3	$0,15 \text{ g.L}^{-1}$
Dihidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4	$0,30 \text{ g.L}^{-1}$
Monohidrogenofosfato de sódio dodecahidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$2,0 \text{ g.L}^{-1}$
Sulfato de magnésio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$0,05 \text{ g.L}^{-1}$
Cloreto de cálcio dihidratado, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0,05 \text{ g.L}^{-1}$
Extracto de levedura	$0,005 \text{ g.L}^{-1}$
Sulfato de ferro (II) heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1,0 \text{ mg.L}^{-1}$
Sulfato de manganésio (II) monohidratado, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \text{ mg.L}^{-1}$
Molibdato de potássio, K_2MoO_4	$0,25 \text{ mg.L}^{-1}$
Tetraborato de sódio decahidratado, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$0,25 \text{ mg.L}^{-1}$
Cloreto de cobre (II) dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0,25 \text{ mg.L}^{-1}$
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0,25 \text{ mg.L}^{-1}$
Cloreto de zinco, ZnCl_2	$0,25 \text{ mg.L}^{-1}$
Vanadato de amónio, NH_4VO_3	$0,10 \text{ mg.L}^{-1}$

A solução de macro e micro-nutrientes, utilizada como solvente, será designada, no presente capítulo, como meio nutritivo. Todos os reagentes utilizados na preparação do meio nutritivo eram de elevada pureza analítica, sendo das marcas “Riedel-de-Haën” ou “Merck”. O extracto de levedura utilizado era da marca “Difco”, tendo sido fornecido pela empresa “bioMérieux”.

7.5.2 Origem do inóculo e modo de inoculação

O inóculo foi preparado de modo igual ao procedimento descrito no ensaio de biodegradação “Sturm” (Directiva da Comissão 84/449/CEE, 1984), a partir de uma amostra da lama secundária de um sistema de tratamento de águas residuais por lamas activadas, de alta carga, à escala laboratorial. Esta estação de tratamento foi operada em condições de fluxo contínuo, tendo sido alimentada com um substrato orgânico sintético facilmente biodegradável. A composição química deste substrato é apresentada no Quadro 7.3.

Quadro 7.3 Composição química do substrato orgânico sintético utilizado para o funcionamento da estação de tratamento de águas residuais, de alta carga, por lamas activadas

Composto químico	Concentração
Peptona bacteriana	0,23 g.L ⁻¹
Extracto de carne	0,155 g.L ⁻¹
Cloreto de sódio, NaCl	10 mg.L ⁻¹
Cloreto de cálcio desidratado, CaCl ₂	50 mg.L ⁻¹
Sulfato de magnésio desidratado, MgSO ₄	15 mg.L ⁻¹
Cloreto de amónio, NH ₄ Cl	70 mg.L ⁻¹
Ortofosfato de potássio desidratado, K ₃ PO ₄	7 mg.L ⁻¹

A peptona bacteriana e o extracto de carne eram da marca “Difco” e os restantes reagentes, das marcas “Merck” ou “Riedel-de-Haën”.

A estação de tratamento de águas residuais, por lamas activadas, à escala laboratorial, foi colocada em funcionamento seis meses antes do início dos ensaios de biolixiviação, de modo a garantir que a população microbológica, presente na lama secundária, se apresentasse suficientemente desenvolvida, fosse metabolicamente activa e registasse um nível estabilizado de biodiversidade, aquando do início do ensaio de biolixiviação.

No início da sua operação, esta estação de tratamento, foi inoculada com uma amostra de uma lama secundária, proveniente de uma ETAR, por leitos percoladores, à escala real, existente no concelho de Almada. Esta estação efectua o tratamento de águas residuais urbanas, sendo reduzida a contribuição de águas residuais industriais no caudal de águas residuais afluentes (ETAR da Quinta da Bomba, Corroios, Almada).

Para cada um dos ensaios de biolixiviação realizados, foi colhida uma amostra das lamas activadas, no sistema de tratamento à escala laboratorial. Estas amostras tinham um volume aproximado de um litro e foram arejadas, com ar atmosférico, durante um período de 4 horas.

Posteriormente, as amostras das lamas foram decantadas, em cones “Imhoff”, durante 30 minutos. O líquido sobrenadante foi recolhido e filtrado sobre membranas filtrantes, esterilizadas, de nitrato de celulose, com uma porosidade de 0,22 μm , da marca “Millipore”. A biomassa retida sobre as membranas filtrantes foi seguidamente lavada, com meio nutritivo, e re-suspensa num volume de cerca de 50 mL deste mesmo meio. Esta suspensão de células constituiu o inóculo inicial, que foi utilizado nos ensaios de biolixiviação.

A concentração de células nos inóculos, preparados do modo anteriormente indicado, foi determinada por espalhamento sobre meio sólido de agar, destinado a contagem de células (PCA), após a realização de diluições sucessivas no meio nutritivo indicado no Quadro 7.2.

A inoculação dos meios líquidos dos ensaios de biolixiviação, em que se pretendia que houvesse actividade biológica, foi efectuada por adição directa de um determinado volume de inóculo, de modo a permitir obter uma concentração inicial de células na ordem de 10^5 UFC.mL⁻¹.

7.5.3 Ensaio de controlo da actividade biológica do inóculo

A actividade biológica dos inóculos, preparados do modo indicado no sub-capítulo anterior (7.5.2), foi avaliada pela realização de ensaios de controlo, nos quais uma amostra desses inóculos era colocada em contacto com uma solução de acetato de sódio (concentração inicial aproximadamente igual a 100 mg C.L⁻¹), em meio nutritivo.

De acordo com o ensaio alterado de biodegradação da OECD (Directiva da Comissão 84/449/CEE, 1984), um inóculo poderá considerar-se como biologicamente activo se, nestes ensaios de controlo, o acetato de sódio apresentar uma taxa mínima de degradação de 70%, num período de 10 dias, a contar do primeiro dia no qual é observada uma taxa de degradação superior a 10%. Estas taxas de degradação deverão ser observadas num período máximo de 28 dias.

Estes ensaios de controlo da actividade biológica do inóculo correspondem à situação de ensaio número 2, referida no sub-capítulo seguinte (7.5.4).

7.5.4 Procedimento do ensaio de biolixiviação e modo de incubação dos meios

Para cada um dos novos materiais e dos materiais de referência ensaiados, foram preparados quatro conjuntos de ensaio, caracterizados por diferentes condições de preparação. Estes conjuntos de ensaio foram as seguintes:

- a) **Conjunto de ensaio nº1** – Os recipientes que constituíram este conjunto de ensaio continham uma amostra monolítica dos novos materiais ou dos materiais de referência (seguidamente designada por **A**), o meio nutritivo esterilizado (seguidamente designado por **MN**) e um volume de inóculo (seguidamente designado por **I**), que permitiu atingir uma concentração celular inicial de aproximadamente 10^5 UFC.mL⁻¹.

Este conjunto de ensaio foi constituído por seis recipientes de vidro, cada um com uma capacidade útil de 1 L e com conteúdos iguais ao anteriormente referido. Todos os recipientes foram codificados com o número do respectivo conjunto de ensaio, com o código da amostra monolítica, contida nos seus interiores, e com um dos seguintes tempos de ensaio: 0, 3, 7, 14, 21 e 28 dias. Estes tempos corresponderam aos dias de ensaio ao fim dos quais os meios líquidos (biolixiviados), contidos nos seus interiores, foram analisados, relativamente a diversos parâmetros químicos e biológicos. Estes parâmetros são descritos mais adiante.

O conjunto de ensaio nº1 foi designado, de uma forma resumida, por **A+MN+I**;

- b) **Conjunto de ensaio nº2** – Este conjunto de ensaio foi constituído por recipientes que continham o meio nutritivo esterilizado (**MN**), uma solução de acetato de sódio, que permitia que a concentração inicial de carbono fosse de aproximadamente 100 mg C.L⁻¹ (seguidamente designada por **C**), e um volume adequado de inóculo (**I**) (concentração celular inicial de aproximadamente 10^5 UFC.mL⁻¹).

De modo semelhante ao conjunto de ensaio anterior, este conjunto era constituído por seis recipientes de vidro, cada um com uma capacidade útil de 1 L e com conteúdos iguais ao referido anteriormente. Todos os recipientes foram também codificados com o número do conjunto de ensaio e com um dos seguintes tempos de ensaio: 0, 3, 7, 14, 21 e 28 dias.

Dado que este conjunto de ensaio constituía o ensaio de controlo da actividade biológica dos inóculos utilizados, os seus biolixiviados foram analisados apenas relativamente ao teor em carbono e ao número de células presentes em cada um daqueles tempos de ensaio.

O conjunto de ensaio nº2 foi designado, de uma forma resumida, por **MN+C+I**;

- c) **Conjunto de ensaio nº3** – Este conjunto de ensaio foi constituído por recipientes que continham uma amostra monolítica dos novos materiais ou dos materiais de referência (**A**), o meio nutritivo esterilizado (**MN**), uma solução de acetato de sódio (concentração inicial de carbono aproximadamente igual a 100 mg C.L⁻¹) (**C**) e um volume adequado de inóculo (**I**) (concentração celular inicial de aproximadamente 10⁵ UFC.mL⁻¹).

De modo semelhante aos conjuntos de ensaio anteriores, este conjunto foi constituído por seis recipientes de vidro, cada um com uma capacidade útil de 1 L e com conteúdos iguais ao referido anteriormente. Todos os recipientes foram igualmente codificados com o número do conjunto de ensaio correspondente, com o código da amostra monolítica contida nos seus interiores e com um dos seguintes tempos de ensaio: 0, 3, 7, 14, 21 e 28 dias. Os biolixiviados foram analisados relativamente aos mesmos parâmetros químicos e biológicos que foram determinados nos biolixiviados do conjunto de ensaio nº1.

O conjunto de ensaio nº3 foi designado, de um modo resumido, por **A+MN+C+I**;

- d) **Conjunto de ensaio nº4** – Este conjunto de ensaio foi constituído por recipientes que continham uma amostra monolítica dos novos materiais ou dos materiais de referência (**A**) e o meio nutritivo esterilizado (**MN**).

Este conjunto foi constituído por seis recipientes de vidro, cada um com volumes úteis iguais aos recipientes dos conjuntos de ensaio anteriores e com conteúdos iguais ao referido acima. Todos os recipientes foram igualmente codificados com o número do conjunto de ensaio correspondente, com o código da amostra monolítica, contida nos seus interiores, e com os mesmos tempos de ensaio referidos para os restantes conjuntos. Os biolixiviados foram analisados relativamente aos mesmos parâmetros químicos e biológicos que foram determinados nos biolixiviados dos conjuntos de ensaio números 1 e 3.

O conjunto de ensaio nº4 foi designado, de um modo resumido, por **A+MN**.

Todos os conjuntos de ensaio foram realizados em duplicado, pelo que o número efectivo de recipientes, durante os ensaios, foi de 12, por cada conjunto de ensaio, e de 48, por cada amostra monolítica estudada.

Os meios A+MN+I, MN+C+I e A+MN+C+I foram preparados em condições de assepsia, numa “hotte” de fluxo laminar horizontal, até ao momento da introdução do inóculo. A incubação destes meios foi efectuada em condições que permitiram evitar a contaminação do meio, pela atmosfera do laboratório. Utilizou-se, para o efeito, uma sala com reduzida circulação de ar e de pessoal técnico. Para além disso, foram colocadas rolhas de gaze e algodão no bocal dos recipientes, o que permitiu a ocorrência de trocas gasosas entre a atmosfera, no interior dos recipientes, e a atmosfera do laboratório, mas impediu a contaminação dos meios com partículas existentes na atmosfera do laboratório.

O meio A+MN foi preparado em condições de assepsia, iguais às utilizadas para os restantes meios, e foi incubado nas mesmas condições, tendo-se criado as condições necessárias para o desenvolvimento de eventuais populações de microrganismos presentes nos materiais monolíticos.

Todos os ensaios, nos quais foram introduzidas amostras monolíticas, foram realizados a uma razão L/S de 10 L.kg^{-1} . Durante os ensaios, o meio lixiviante não foi renovado.

A incubação de todos os meios, acima indicados, foi realizada a uma temperatura constante de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, por controlo da temperatura da sala onde os ensaios de biolixiviação foram realizados. Os meios foram mantidos no escuro e com uma agitação lenta do fluido lixiviante, induzida pela agitação de barras magnéticas, recobertas com “teflon”. A agitação de cada uma das barras magnéticas foi de 10 rpm, durante 30 minutos, a qual se repetia em cada período de 12 horas. A agitação das barras magnéticas era provocada pela acção de agitadores magnéticos colocados na base dos recipientes de ensaio.

De modo a que a transferência de calor entre os agitadores magnéticos e os meios de ensaio fosse reduzida, foram colocadas placas de esferovite, com 2 cm de espessura, entre os recipientes e os agitadores magnéticos.

Na Figura 7.1 esquematiza-se o ensaio de biolixiviação, relativamente a cada uma das amostras monolíticas estudadas. Este diagrama apresenta as quatro situações experimentais ensaiadas, para cada amostra dos novos materiais e dos materiais de referência, bem como os seis tempos de incubação testados.

De modo a conseguir-se um contacto o mais completo possível entre o meio lixiviante e as amostras monolíticas, estas foram suspensas nos recipientes de ensaio, a uma distância entre 5 a 10 cm do fundo dos recipientes, com o auxílio de fios de “nylon” (Fig. 7.2).

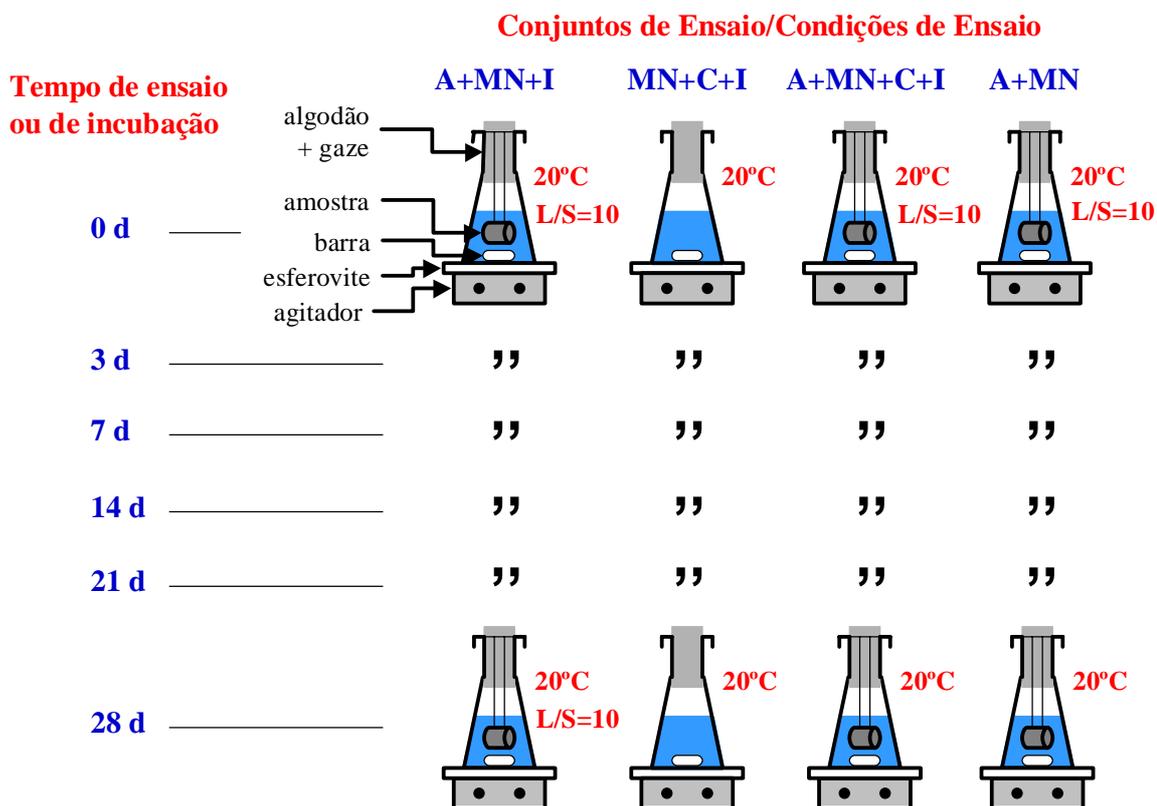


Figura 7.1 Esquemática dos ensaios de biolixiviação, relativamente às diferentes condições de ensaio, preparadas no tempo $t=0$, e aos diferentes tempos de incubação em que foram recolhidos os biolixiviados

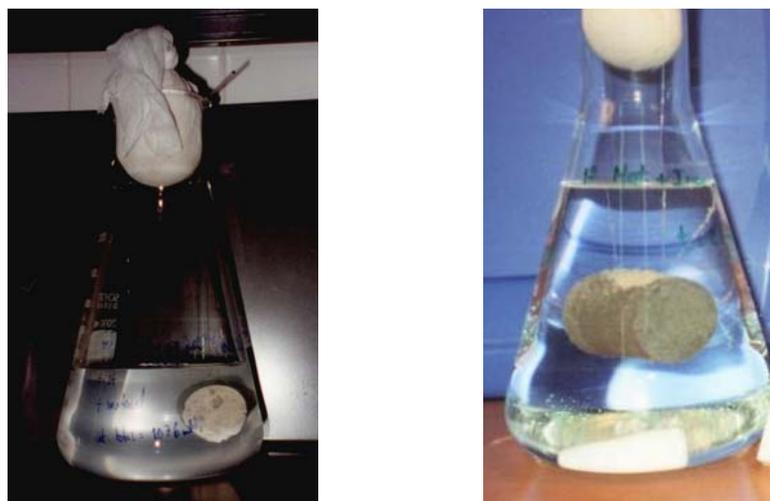


Figura 7.2 Dois materiais monolíticos submetidos à situação experimental A+MN+I, após 14 (à esquerda) e 21 dias de incubação (à direita)

7.5.5 Pré-tratamento e caracterização dos biolixiviados

No início de cada ensaio de biolixiviação, os conteúdos dos reservatórios identificados com o tempo $t=0$ d, foram colhidos na totalidade. Um volume de 20 mL, de cada um dos reservatórios, foi colhido para um “erlenmeyer” esterilizado. Este volume foi destinado à quantificação do número de células e à sua identificação. O volume restante dos biolixiviados foi filtrado através de membranas filtrantes, de nitrato de celulose, da marca “Schleicher & Schuell”, com uma porosidade de 0,22 μm .

Os biolixiviados filtrados, relativos às situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN, foram submetidos a uma caracterização química dos parâmetros indicados no Quadro 7.4.

Os biolixiviados da situação experimental MN+C+I foram caracterizados relativamente ao parâmetro carbono orgânico dissolvido (COD) e número de células.

No Quadro 7.4 enunciam-se, também, as metodologias analíticas utilizadas para a quantificação dos parâmetros químicos. Uma explicação mais detalhada dos procedimentos metodológicos, associados a cada um dos métodos analíticos, poderá ser obtida no sub-capítulo 4.3.5, capítulo 4, da presente dissertação.

Quadro 7.4 Parâmetros químicos analisados nos biolixiviados, normas utilizadas e resumo das metodologias analíticas

Parâmetro químico	Norma	Metodologia
Cl ⁻	ISO 9297 (1989)	Volumetria por complexação com nitrato de prata
COD	ISO 8245 (1987) APHA, <i>et al.</i> (1996)	Oxidação por combustão e detecção por IV
Condutividade	ISO 7888 (1985)	Electrometria
N-NH ₄ ⁺	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Volumetria por recurso ao ácido bórico e ao ácido sulfúrico
pH	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Potenciometria
SO ₄ ²⁻	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Turbidimetria
Al	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (8-hidroxiquinolina) e extracção com um solvente orgânico (MIBK)
As	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Formação de hidretos e quantificação por EAA
Cd	ISO 8288 (1986)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (APDC) e extracção com um solvente orgânico (MIBK) (método B)

(continua)

Quadro 7.4 (continuação)

Parâmetro químico	Norma	Metodologia
Cu Ni Pb Zn	ISO 8288 (1986)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (APDC) e extracção com um solvente orgânico (MIBK) (método B)
Cr (total)	ISO 9174 (1990)	EAA com chama (método A)
Cr (VI)	NF T90-043 (1988)	Espectrofotometria de absorção molecular
Fe	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama
Hg	ISO 5666/1 (1983)	EAA sem chama pela técnica do vapor frio

No final dos períodos de incubação de 3, 7, 14, 21 e 28 dias, os biolixiviados, de cada um dos conjuntos de ensaio, foram recolhidos e submetidos a um pré-tratamento idêntico ao referido para o tempo $t=0$ d. Os parâmetros químicos, neles determinados, foram também idênticos aos referidos anteriormente.

De modo semelhante ao procedimento realizado para o tempo $t=0$ d, o número de células foi determinado e a sua identificação foi também realizada para os biolixiviados recolhidos nos tempos 3, 7, 14, 21 e 28 dias.

7.5.6 Contagem de células e identificação microbiana

Um volume de 20 mL, de cada um dos biolixiviados, foi retirado, no fim de cada período de incubação, para “erlenmeyers” esterilizados. Estas fracções dos biolixiviados foram submetidas a diluições em série, recorrendo-se ao meio nutritivo líquido, previamente esterilizado, indicado no Quadro 7.2. As diluições em série incluíram factores de diluição compreendidos entre 10^{-1} e 10^{-6} .

Um volume de 100 μ L, proveniente de cada uma das diluições dos biolixiviados, foi inoculado em placas de Petri, contendo meio PCA solidificado. A distribuição daquele volume sobre a superfície do agar foi efectuada por espalhamento, com o auxílio de uma vareta de vidro esterilizada.

As placas de Petri inoculadas foram posteriormente incubadas a $22\pm 2^\circ\text{C}$, durante um período mínimo de 48 h e máximo de 72 h. Posteriormente, as colónias que crescem na superfície do agar foram contadas e identificadas, em função das suas características morfológicas (cor, brilho, forma do rebordo da colónia e tipo de crescimento na superfície do agar).

As colónias que apresentavam características morfológicas distintas foram isoladas em placas de Petri, contendo meio PCA solidificado. As colónias isoladas foram posteriormente armazenadas em tubos de ensaio, com meio PCA inclinado, e conservadas numa câmara frigorífica, a $4\pm 1^\circ\text{C}$. Este armazenamento permitiu reduzir a actividade metabólica das colónias, sem inviabilizar a sua integridade biológica.

Previamente à identificação das colónias, estas foram transferidas do meio de armazenamento para placas contendo meio PCA fresco. Estas placas foram incubadas a $22\pm 2^\circ\text{C}$, durante pelo menos 48 horas.

A estratégia para identificar os grupos mais importantes de microrganismos, isolados a partir de cada um dos biolixiviados, teve por base o facto de cerca de 95% dos microrganismos, que se desenvolvem em sistemas de tratamento por lamas activadas, serem bactérias pertencentes às famílias *Micrococcaceae*, *Pseudomonadaceae*, *Enterobacteriaceae* e *Vibrionaceae* (Santos Oliveira, 1982; Richard, 1989; Prescott *et al.*, 1996). Dentro destas famílias de bactérias, as bactérias dos géneros *Staphylococci*, *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Salmonella*, *Serratia*, *Proteus*, *Enterobacter*, *Vibrio*, *Photobacterium* e *Aeromonas* são, habitualmente, as mais representadas neste tipo de inóculo.

A identificação das colónias foi realizada através da sua inoculação em meios de cultura selectivos, destinados à identificação dos géneros de bactérias acima referidos, em particular, dos géneros *Staphylococci*, *Pseudomonas*, *Escherichia* e *Enterobacter*. Relativamente às bactérias da família *Vibrionaceae*, o meio selectivo utilizado (água peptonada alcalina) é particularmente indicado para o crescimento das bactérias pertencentes a esta família, não sendo específico para nenhum género em particular.

O crescimento das colónias, em meios selectivos, foi antecedido de um teste da aminopeptidase, destinado à diferenciação de bactérias Gram negativas e Gram positivas. O esquema da identificação das colónias, em meios selectivos, utilizado no presente trabalho, encontra-se resumido na Fig. 7.3.

O teste da aminopeptidase baseia-se na hidrólise do composto L-alanina-4-nitroanilida pelo enzima alanina-aminopeptidase, que se encontra presente na membrana das bactérias Gram negativas. Desta hidrólise resulta o composto 4-nitroanilina, que tem cor amarela e não é metabolizável pelas bactérias, sendo assim possível identificar as colónias de bactérias Gram negativas.

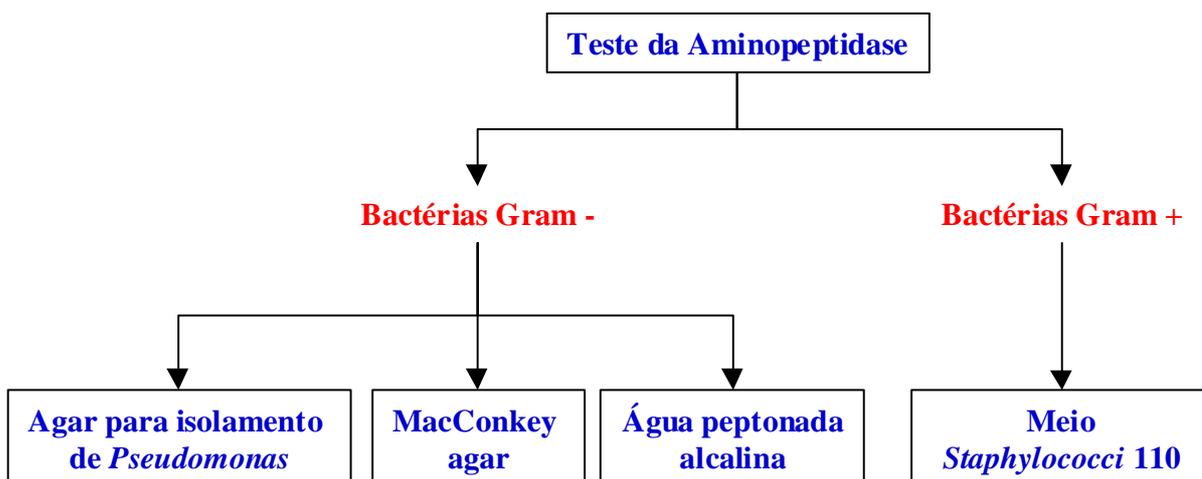


Figura 7.3 Diagrama da identificação das colónias de bactérias, isoladas a partir dos biolixiviados, por recurso a meios selectivos

As bactérias Gram positivas não possuem aquele enzima na sua membrana, pelo que não se desenvolve o composto 4-nitroanilina. Assim, o meio de suporte do composto L-alanina-4-nitroanilida mantém a sua cor original.

O teste da aminopeptidase, utilizado no presente trabalho, era da marca “BioLife”, tendo sido fornecido pela empresa “Immuno-Diagnóstica Analítica”. Neste teste, o composto L-alanina-4-nitroanilida encontrava-se embebido num suporte sólido, tendo sido necessário efectuar uma suspensão prévia das bactérias a identificar, no meio líquido nutritivo indicado no Quadro 7.2.

O agar destinado ao isolamento de *Pseudomonas* (“*Pseudomonas* isolation agar”) é vulgarmente utilizado na identificação laboratorial deste género de bactérias, visto conter substâncias que fomentam a produção de pigmentos, combinando as propriedades estimulantes da síntese de pigmentos com a acção do agente selectivo “irgasan” (éter 2,4,4-tricloro-2-hidroxifenílico) (Collee *et al.*, 1993).

O agar de MacConkey é um meio selectivo lactosado, que permite diferenciar as bactérias que realizam a fermentação da lactose (colónias rosadas), das bactérias que não dispõem desta via metabólica (colónias brancas). Este meio de cultura é particularmente adequado para a detecção de *Escherichia coli* e de outras bactérias da família das *Enterobacteriaceae*. O agar de MacConkey contém compostos corados activos responsáveis pela inibição do crescimento de bactérias Gram positivas (Prescott *et al.*, 1996).

Os meios “*Pseudomonas* isolation agar” e “MacConkey agar”, utilizados no presente trabalho, eram da marca “Difco”.

A água peptonada alcalina é uma meio de cultura enriquecido em macro e micro-nutrientes, necessários ao crescimento das bactérias da família das *Vibrionaceae*. A natureza alcalina deste meio favorece o desenvolvimento daquelas bactérias.

A água peptonada alcalina, utilizada na identificação da bactérias *Vibrionaceae*, era da marca “BioMedics”, tendo sido fornecida pela empresa “Normax”.

O meio *Staphylococci* 110 facilita o crescimento de colónias isoladas de bactérias do género *Staphylococci*, inibindo o desenvolvimento de outras bactérias Gram positivas e de um grande número de bactérias Gram negativas. Este crescimento selectivo é conseguido pelo teor relativamente elevado de cloreto de sódio (75 g.L^{-1}) incorporado no meio de cultura. Uma vez que as bactérias do género *Staphylococci* são halotolerantes, o seu crescimento é beneficiado neste meio selectivo, podendo surgir, por exemplo, colónias amarelas de estirpes de *Staphylococcus aureus*, ou colónias não pigmentadas de estirpes de *Staphylococcus epidermidis* ou de *Staphylococcus saprophyticus*.

O meio *Staphylococci* 110, usado na identificação da bactérias do género *Staphylococci*, era da marca “Biomedics”, tendo sido fornecido pela empresa “Immuno-Diagnóstica Analítica”.

Dado que a identificação de algumas das colónias isoladas foi de difícil concretização nos meios selectivos acima indicados, uma vez que não apresentavam as características de crescimento consideradas como típicas para aqueles meios, decidiu-se também usar meios de identificação suplementares. Estes meios suplementares eram constituídos por testes bioquímicos, que tinham por base algumas das respostas metabólicas próprias de cada uma das famílias de bactérias que se procurava identificar. Algumas dessas respostas metabólicas são apresentadas no Quadro 7.5.

Estes meios suplementares de identificação foram constituídos pelos testes bioquímicos API 20 E, API 20 NE, API Z e API Staph, os quais são produzidos e comercializados pela empresa “BioMérieux”.

Os testes API são sistemas miniaturizados de identificação de microrganismos, que se baseiam nas respostas metabólicas específicas de famílias, géneros, espécies ou sub-espécies

de microrganismos, face a um conjunto, mais ou menos numeroso, de ensaios bioquímicos conhecidos, que constituem cada um desses testes API.

Quadro 7.5 Algumas respostas metabólicas típicas das famílias de bactérias *Micrococcaceae*, *Pseudomonadaceae*, *Enterobacteriaceae* e *Vibrionaceae*

Ensaio Bioquímico	Famílias de bactérias			
	<i>Micrococcaceae</i>	<i>Pseudomonadaceae</i>	<i>Enterobacteriaceae</i>	<i>Vibrionaceae</i>
Oxidase	Oxidase -	Oxidase +	Oxidase -	Oxidase +
Catalase	Catalase +	Catalase +	-	Catalase +
Meio de "Litmus"	redução	-	-	-
Metabolismo dos açúcares	-	oxidação	fermentação	fermentação
Metabolismo dos nitratos	-	-	-	redução

(-) sem significado metabólico

Nos testes API, as colónias isoladas são colocadas em contacto com substratos conhecidos e a acção metabólica dos microrganismos, sobre esses substratos, conduz ao desenvolvimento de características típicas nos meios de cultura.

Numa parte considerável dos substratos ensaiados, as respostas metabólicas dos microrganismos são avaliadas pelas alterações das cores dos meios de cultura, quer por via espontânea, quer por via da revelação, através da adição de reagentes específicos. A primeira via está habitualmente associada à produção directa, durante os processos metabólicos, de sub-produtos corados, enquanto que a segunda via está normalmente associada ao facto de alguns desses sub-produtos não terem cor e necessitarem de ser identificados através de reacções químicas complementares.

Noutros ensaios metabólicos, como, por exemplo, os de assimilação da glucose, da arabinose ou do citrato, a característica que se avalia, nos meios de cultura respectivos, é apenas a presença ou ausência de opacidade, o que indica, necessariamente, a possibilidade ou a impossibilidade dos microrganismos ensaiados poderem metabolizar estes substratos específicos.

A identificação dos microrganismos é posteriormente realizada pelo conjunto de respostas positivas e negativas obtidas num teste API, comparativamente a uma chave de identificação.

Os testes API, anteriormente indicados, destinam-se à identificação dos seguintes grupos de microrganismos:

- a) API 20 E – Bactérias da família das *Enterobacteriaceae* e outras bactérias Gram negativas comuns, ou seja, que não requerem meios nutritivos com maior especificidade e que não exigem técnicas de manuseamento destinadas a organismos com elevado risco de patogenicidade;
- b) API 20 NE – Bactérias Gram negativas não entéricas comuns;
- c) API Z – Bactérias dos géneros *Salmonella* e *Shigella*, e da espécie *Yersinia enterocolitica*;
- d) API Staph – Bactérias Gram positivas do género *Staphylococci*.

Muito embora os testes API tenham permitido, em muitos casos, efectuar a identificação da espécie a que as colónias isoladas pertenciam, o objectivo principal da utilização destes ensaios bioquímicos, no presente trabalho, foi o de permitir a identificação do género a que as colónias pertenciam. Assim, os resultados obtidos, na caracterização biológica dos biolixiviados, serão apresentados em função do género ou da família de bactérias a que pertenciam as colónias isoladas.

Os testes API foram fornecidos pela empresa “BioMérieux Portuguesa”.

7.5.7 Materiais submetidos ao ensaio de biolixiviação

Os materiais submetidos ao ensaio de biolixiviação foram os seleccionados na fase de caracterização dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos (capítulo 6):

- a) **Novos materiais destinados à recuperação de antigas minas e pedreiras:** B2/1 e B2/2;
- b) **Novo material destinado à construção, no sub-solo, de paredes diafragma:** B3/1.

Para além destes materiais, foram ainda submetidos aos ensaios de biolixiviação os materiais de referência Ref_1 e Ref_2.

As composições destes seis materiais eram iguais às apresentadas no Quadro 5.1, do capítulo 5, do presente trabalho. Os novos materiais, bem como os materiais de referência, foram preparados pela empresa Inertec.

Todos os materiais foram fornecidos sob a forma de cilindros solidificados, com uma dimensão de 4 cm de diâmetro, por 4 cm de altura.

7.5.8 Transporte e armazenamento dos materiais

Os materiais foram transportados, por via aérea, em moldes de PP, os quais foram colocados em recipientes herméticos.

Os cilindros solidificados foram mantidos nos seus moldes originais, no interior dos recipientes herméticos, a uma temperatura constante de $4\pm 1^\circ\text{C}$, até ao início dos ensaios de biolixiviação.

7.6 Resultados e Discussão

7.6.1 Caracterização química dos biolixiviados

7.6.1.1 Parâmetros não metálicos

Nas Figuras 7.4 a 7.9 apresentam-se as variações dos valores dos parâmetros pH e condutividade, bem como das concentrações de Cl^- , SO_4^{2-} , N-NH_4^+ e COD, em função do tempo de incubação. Os resultados apresentados são referentes às amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, bem como aos materiais de referência Ref_1 e Ref_2.

Nas Figuras 7.4 a 7.8 apresentam-se os resultados obtidos para as situações experimentais nas quais foram ensaiadas as amostras dos novos materiais e as dos materiais de referência (A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN). Foi excluída, destas figuras, a situação experimental MN+C+I, uma vez que esta foi utilizada somente como ensaio de controlo da actividade biológica dos inóculos.

Os resultados relativos à degradação do COD, na situação experimental MN+C+I, são apresentados na Fig. 7.9.

Todos os pontos apresentados nas Figuras 7.4 a 7.9 correspondem a valores médios obtidos nos duplicados das diferentes condições experimentais ensaiadas.

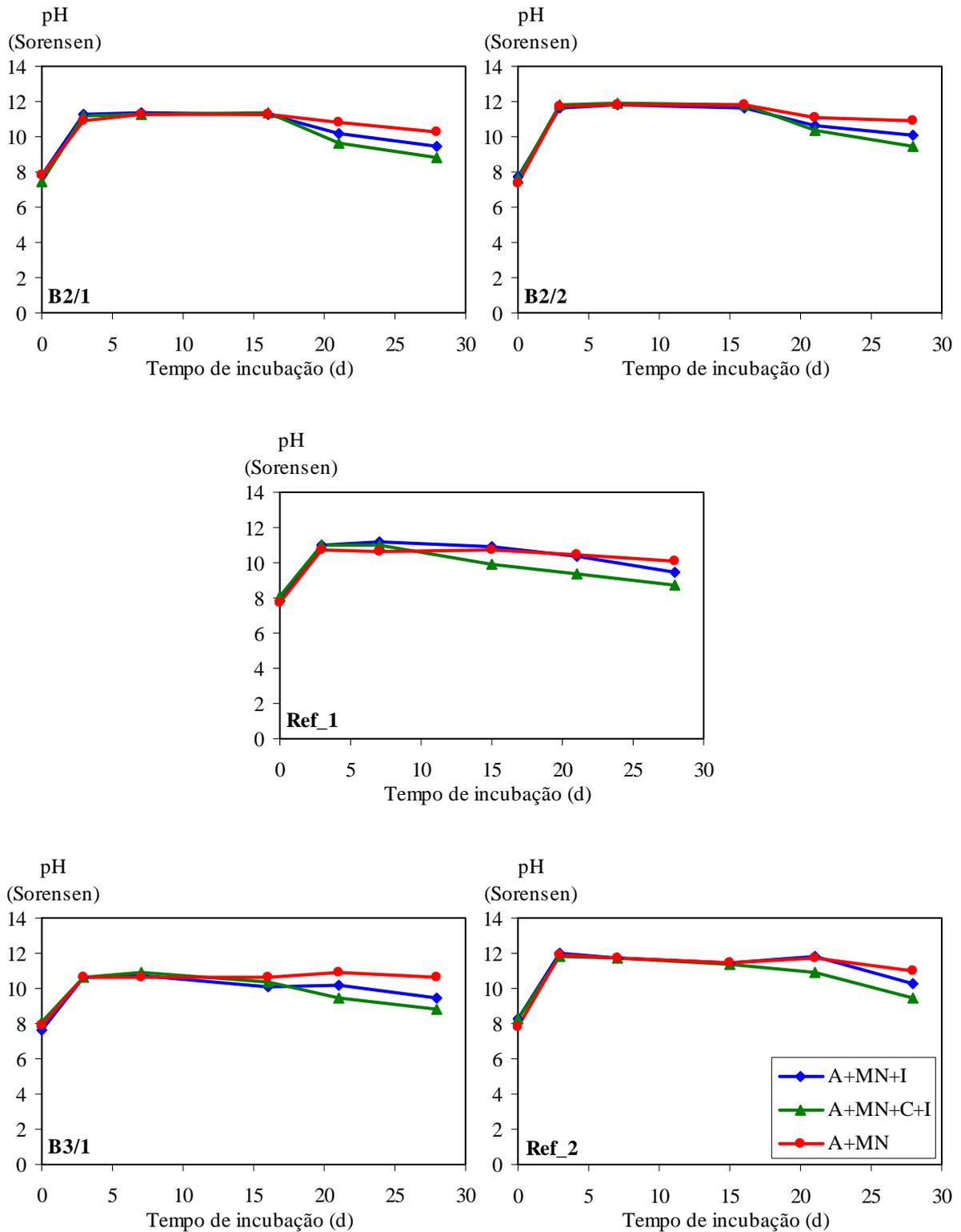


Figura 7.4 Variação dos valores médios do pH, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN (A = amostra monolítica; MN = meio nutritivo mineral sem fonte de carbono; C = fonte de carbono facilmente assimilável; I = inóculo)

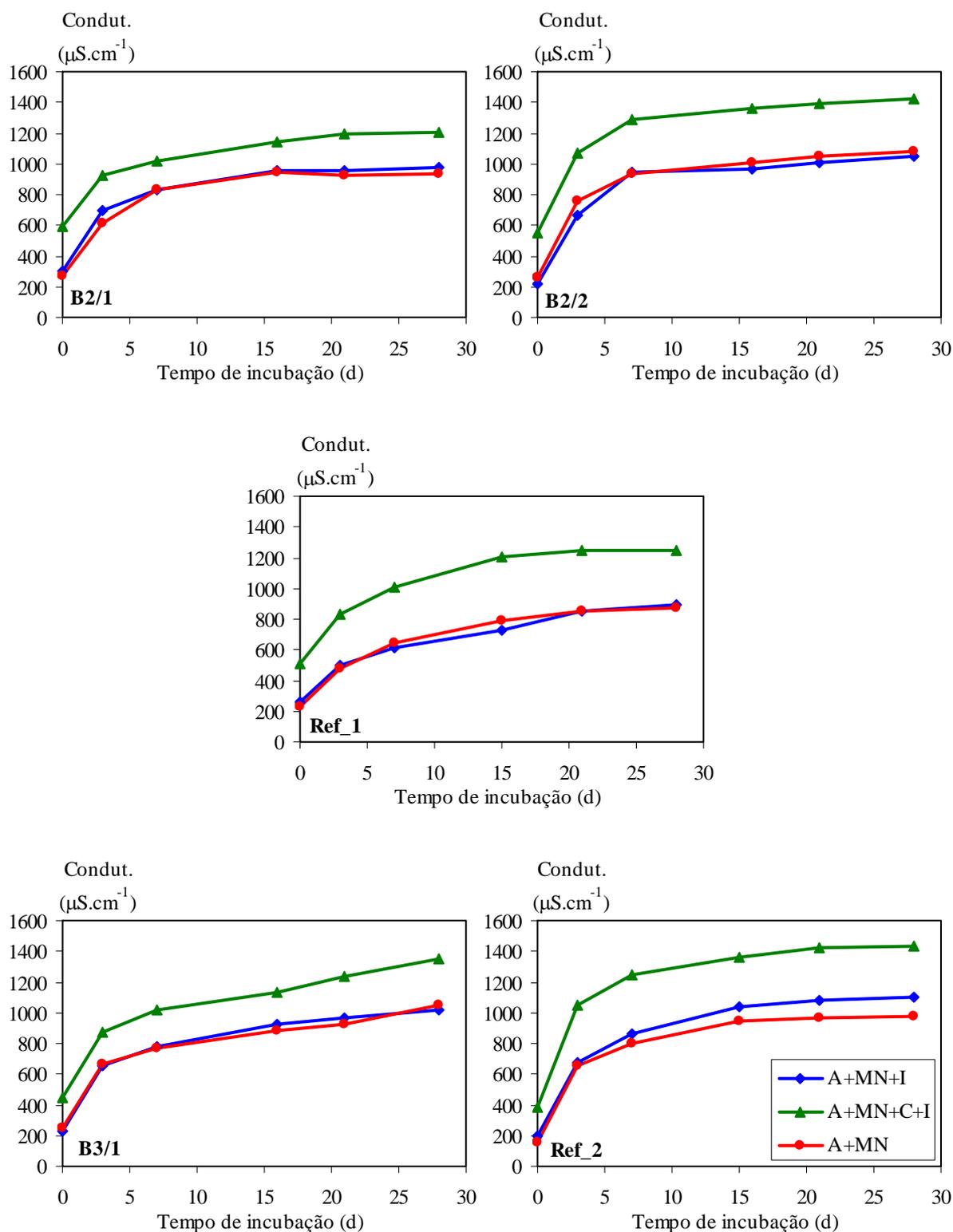


Figura 7.5 Variação dos valores médios da condutividade, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN (A = amostra monolítica; MN = meio nutritivo mineral sem fonte de carbono; C = fonte de carbono facilmente assimilável; I = inóculo)

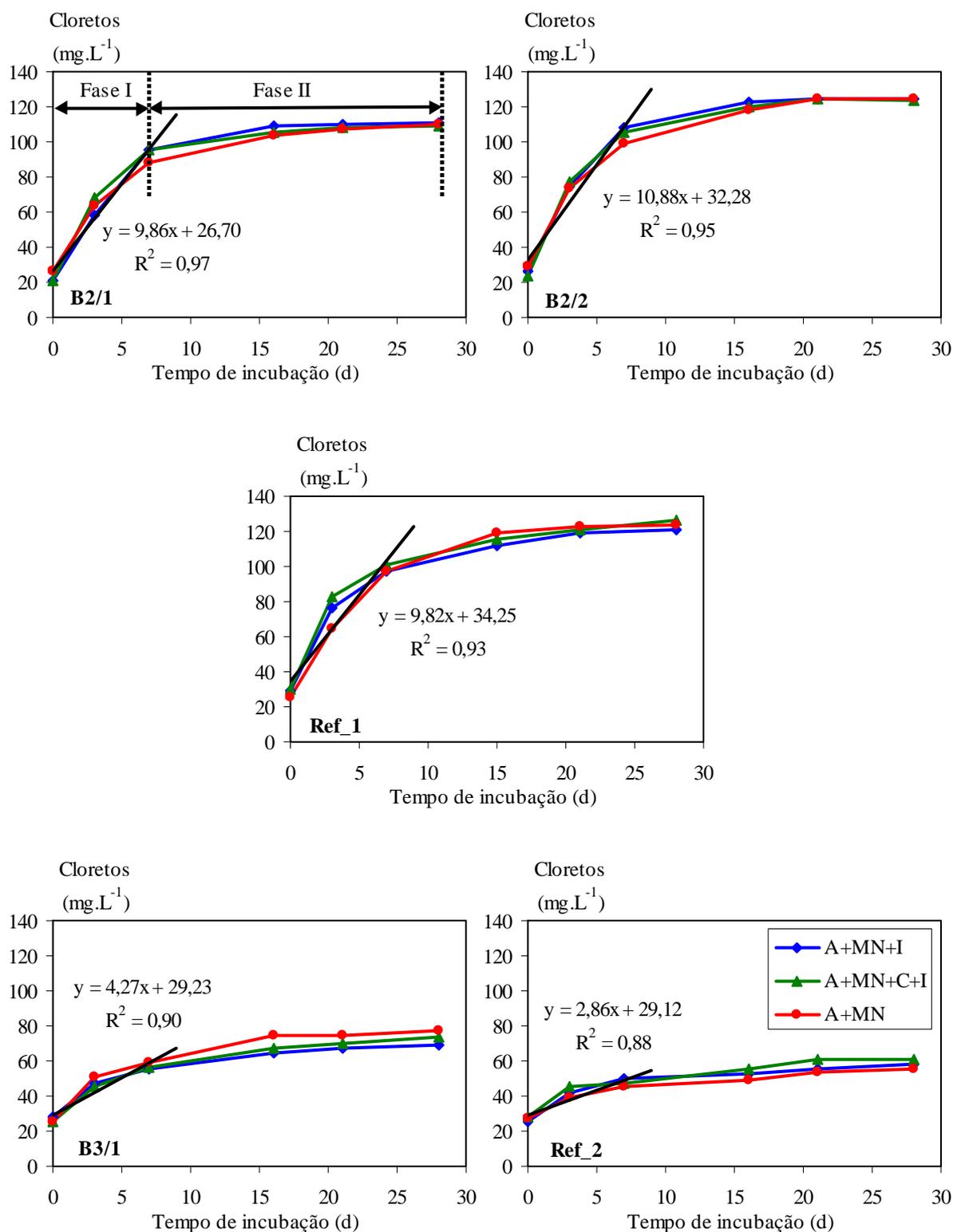


Figura 7.6 Variação dos valores médios de cloretos, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN (A = amostra monolítica; MN = meio nutritivo mineral sem fonte de carbono; C = fonte de carbono facilmente assimilável; I = inóculo)

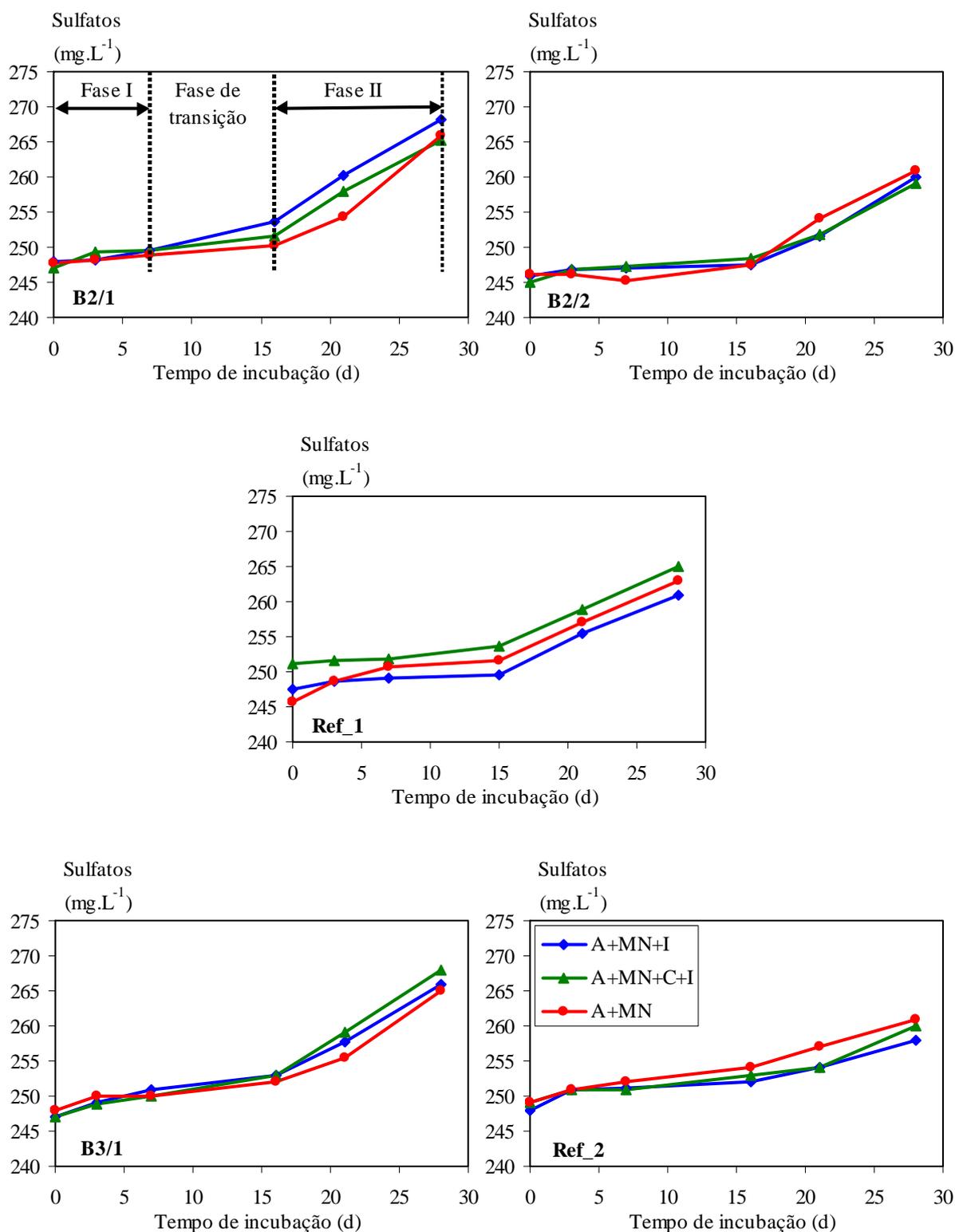


Figura 7.7 Variação dos valores médios de sulfatos, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN (A = amostra monolítica; MN = meio nutritivo mineral sem fonte de carbono; C = fonte de carbono facilmente assimilável; I = inóculo)

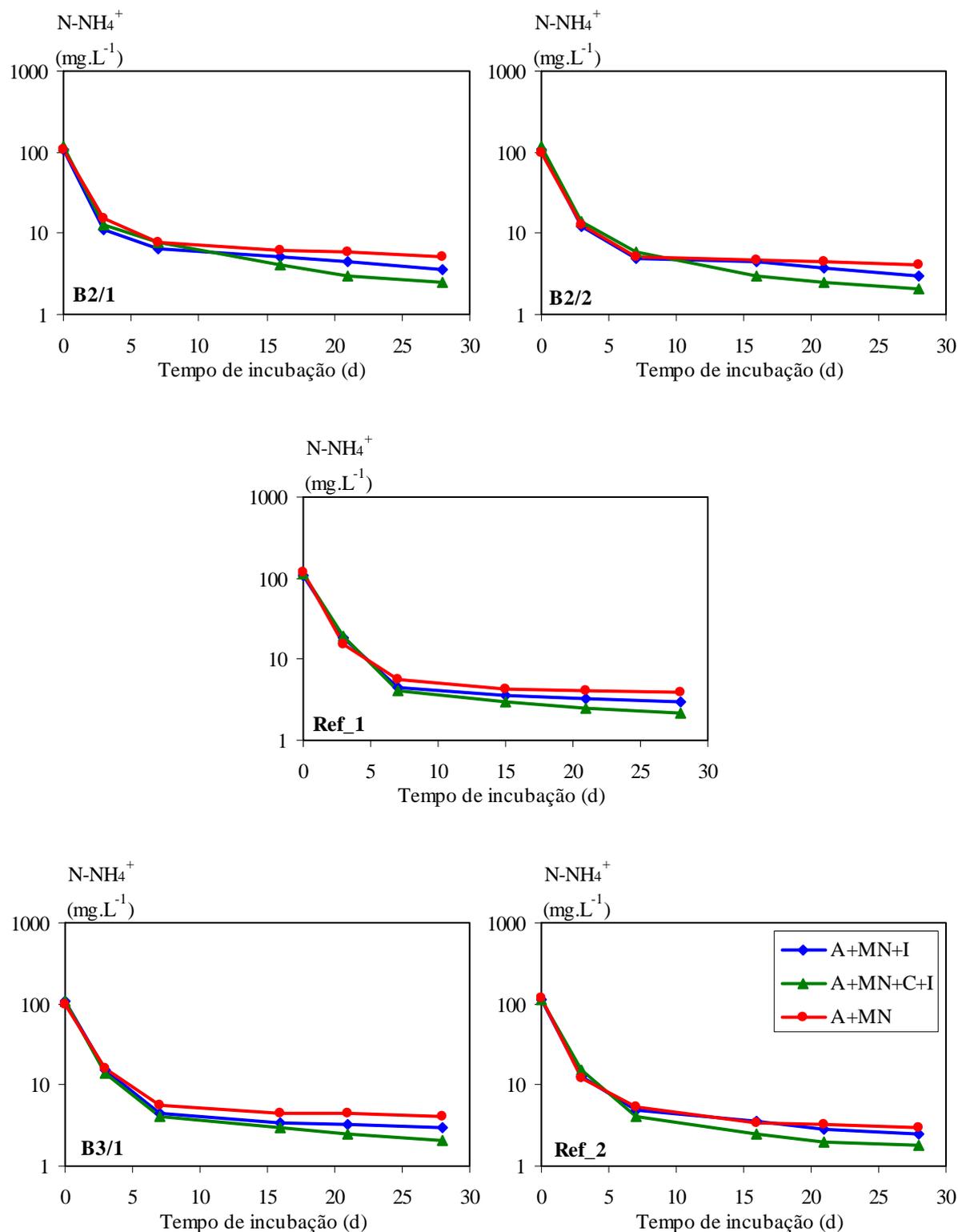


Figura 7.8 Variação dos valores médios do azoto amoniacal, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN (A = amostra monolítica; MN = meio nutritivo mineral sem fonte de carbono; C = fonte de carbono facilmente assimilável; I = inóculo)

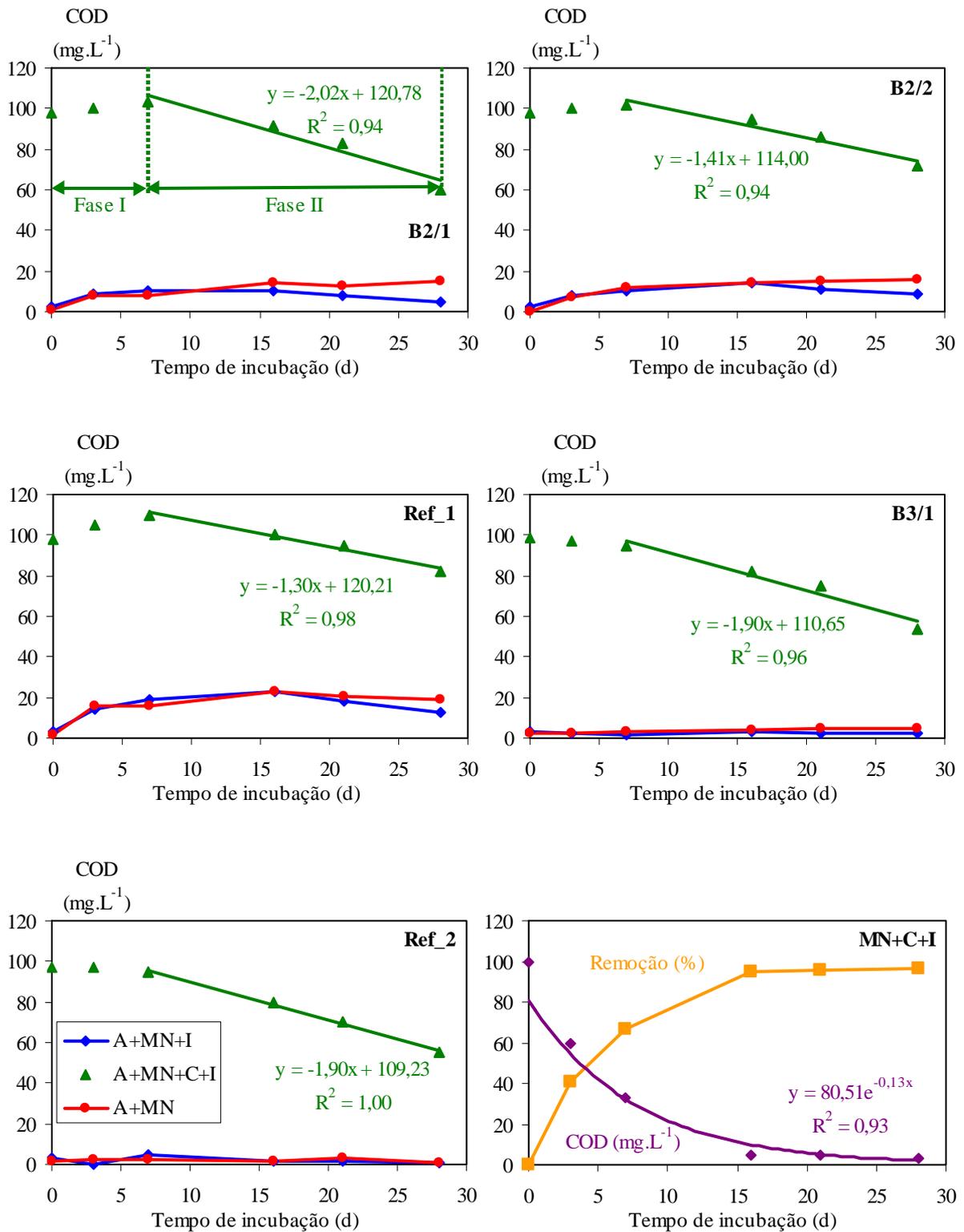


Figura 7.9 Variação dos valores médios do COD (expressos em C), em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I, A+MN e MN+C+I (A = amostra monolítica; MN = meio nutritivo min. sem fonte de C; C = fonte de carbono facilmente assimil.; I = inóculo)

O valor inicial do pH, registado para todas as situações experimentais, variou entre 7,5 e 8,0, correspondendo ao valor médio do pH do meio nutritivo mineral utilizado neste ensaio. Em todas as condições experimentais e para todos os materiais ensaiados, registou-se um aumento acentuado dos valores do pH dos biolixiviados, após o início do processo de incubação.

O aumento do pH, nos primeiros dias de incubação, pode ser explicado pela solubilização de óxidos e hidróxidos, a partir das matrizes solidificadas dos materiais monolíticos. De modo semelhante ao que foi observado nos capítulos anteriores (capítulos 5 e 6), estes materiais condicionam significativamente o valor do pH dos agentes lixiviantes com os quais entram em contacto, provocando um aumento muito acentuado deste parâmetro. Os valores de pH, atingidos nos ensaios de biolixiviação, variaram entre 11 e 12, para todas as condições de ensaio e para todos os materiais ensaiados.

O aumento do pH, apresentado na Fig. 7.4, apenas foi perceptível ao fim do terceiro dia de incubação, uma vez que este foi o tempo de ensaio ao fim do qual se efectuou a primeira caracterização dos biolixiviados. É provável, contudo, que esse aumento tenha ocorrido poucas horas após a introdução das amostras monolíticas nos recipientes de ensaio. Este efeito é devido ao reduzido poder tampão do meio nutritivo mineral, face às elevadas taxas de libertação de óxidos e hidróxidos que caracterizam as matrizes dos materiais ensaiados.

No que concerne ao efeito do aumento do pH sobre a actividade microbológica, é de salientar que um conjunto relativamente restrito de microrganismos tolera meios de crescimento com valores de pH tão elevados como os registados para os biolixiviados analisados. Deste modo, é provável que o pH, induzido pelos materiais estabilizados/solidificados, possa ter desempenhado um efeito selectivo sobre as populações de microrganismos presentes no inóculo utilizado, as quais se encontravam adaptadas a valores de pH situados entre 6,5 e 8,5.

Relativamente ao parâmetro pH é ainda de salientar que os valores situados entre 11 e 12 se mantiveram aproximadamente constantes até ao décimo sexto dia de incubação. Após este tempo de ensaio, observou-se, de uma maneira geral, para todos os materiais ensaiados, uma redução dos valores do pH dos biolixiviados. Uma vez que os ensaios foram realizados em condições aeróbias, não se tendo impedido o contacto da atmosfera do laboratório com o agente lixiviante, esta redução pode ser explicada pela dissolução progressiva do dióxido de carbono atmosférico no meio nutritivo mineral.

A reacção do CO₂ com os óxidos e hidróxidos de cálcio e magnésio, libertados pelas matrizes dos materiais estabilizados/solidificados, ou nelas presentes, poderá ter dado origem à

formação de carbonatos e bicarbonatos. A formação dos carbonatos e bicarbonatos teria conduzido à redução do pH do agente lixiviante, no qual predominavam, inicialmente, óxidos e hidróxidos.

É de notar, todavia, que a diminuição do pH, após o décimo sexto dia de incubação, foi mais acentuada para os meios sujeitos a inoculação (A+MN+I e A+MN+C+I), e, entre estes, a redução foi mais acentuada no caso do meio que apresentava uma suplementação de acetato de sódio (A+MN+C+I). Estas observações deixam antever que, apesar dos valores extremos de pH que foram atingidos no meio nutritivo mineral, se verificou actividade microbiológica nos meios que foram inoculados. O metabolismo desta biomassa terá sido responsável pelo fornecimento de teores adicionais de dióxido de carbono ao agente lixiviante, aumentando a taxa de carbonatação dos óxidos e hidróxidos presentes, comparativamente ao meio que não foi submetido a inoculação (A+MN).

A suplementação de carbono com uma fonte facilmente biodegradável parece ter desempenhado um efeito estimulante da actividade microbiológica, uma vez que o decréscimo do pH, nos meios em que essa suplementação foi efectuada, se verificou de um modo mais acentuado. O efeito estimulante da suplementação de carbono poderá estar relacionado com o facto das amostras monolíticas estudadas terem apresentado reduzidas taxas de libertação de carbono.

Com efeito, tal como se pode observar na Fig. 7.9, relativamente à curva da evolução do COD nos meios A+MN, os materiais destinados ao enchimento de antigas minas e pedreiras (B2/1 e B2/2) terão contribuído para o aumento do teor de carbono, nos lixiviados daqueles meios, desde concentrações iniciais inferiores a 1 mg C.L^{-1} , até concentrações inferiores a 20 mg C.L^{-1} , ao fim dos 28 dias de incubação. O resultado obtido para o material de referência Ref_1 foi semelhante a este. Para o caso do material destinado à construção, no sub-solo, de paredes diafragma (B3/1), bem como para o material de referência correspondente (Ref_2), a libertação de carbono foi residual, tendo-se atingido concentrações de COD inferiores a $4,6 \text{ mg C.L}^{-1}$, ao fim de 28 dias de incubação.

Um facto adicional, que comprova a importância da suplementação de carbono para a actividade microbiológica, relaciona-se com a acentuada diminuição de carbono que ocorreu nos meios A+MN+C+I, para todos os materiais monolíticos estudados. A diminuição do COD, entre o terceiro e o vigésimo oitavo dias de incubação, foi superior a 35 mg C.L^{-1} , tendo atingido remoções superiores a 40 mg C.L^{-1} para os materiais B2/1, B3/1 e Ref_2. Em

nenhuma das outras situações de ensaio foram observadas remoções de COD tão acentuadas, à exceção do ensaio de controlo MN+C+I (Fig. 7.9).

As curvas da evolução do COD, para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas e pedreiras, relativamente à situação experimental A+MN+I (nomeadamente no que se refere ao período de ensaio compreendido entre os tempos de incubação 16 e 28 dias), demonstram, a existência de actividade microbiológica significativa que contribuiu para a alteração das características químicas do agente lixiviante. Neste caso, a inoculação do meio mineral provocou, nos últimos 12 dias de ensaio, uma redução dos teores de COD nos biolixiviados, os quais haviam acompanhado, no período inicial de incubação, a tendência de aumento deste parâmetro observada no meio A+MN.

Relativamente ao ensaio de controlo da actividade biológica dos inóculos (Fig. 7.9, meio de cultura MN+C+I), é de salientar que todos os inóculos utilizados apresentaram uma actividade biológica que poderá ser considerada como adequada, tendo em conta o princípio enunciado no Ensaio OECD Alterado (“OECD modified screening test”) (Directiva da Comissão 84/449/CEE de 1984). De acordo com a curva da percentagem de remoção de COD, a qual foi traçada a partir dos valores experimentais médios deste parâmetro, estima-se que a sua percentagem de remoção, equivalente a um valor de 10%, tenha sido atingida, aproximadamente, ao fim de 24 horas de incubação. Dez dias após este tempo do ensaio, isto é, no tempo de incubação de 11 dias, estima-se que a percentagem de remoção de COD fosse de cerca de 80%. Esta percentagem de remoção foi superior ao limite mínimo imposto pelo protocolo do Ensaio OECD Alterado, o qual é de 70%.

Comparando a evolução das concentrações de COD, em função do tempo de incubação, no ensaio de controlo da actividade biológica do inóculo (MN+C+I), com a evolução observada nos meios A+MN+C+I, verifica-se que as cinéticas de remoção do carbono foram diferentes.

No ensaio MN+C+I, a remoção do carbono pode ser explicada, desde o tempo inicial de incubação, por uma cinética de primeira ordem, com uma constante de $0,13 \text{ d}^{-1}$ ($r^2=0,93$). Nos meios submetidos à condição experimental A+MN+C+I foram observadas duas fases distintas na evolução das concentrações do COD, tal como se exemplifica no primeiro gráfico da Fig. 7.9. Para todas as amostras monolíticas, destinadas à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, a evolução dos teores de carbono, nos biolixiviados, apresentou um ligeiro aumento, entre os tempos de incubação $t=0$ e $t=7 \text{ d}$ (Fase I). Esta fase pode ser explicada pela

libertação de substâncias carbonadas a partir das matrizes solidificadas, bem como a uma reduzida actividade microbiana, devido ao efeito do aumento do pH dos meios de cultura.

A segunda fase da evolução do COD (Fase II) prolongou-se entre os tempos de incubação $t=7$ e $t=28$ d, tendo sido caracterizada pela remoção do carbono segundo cinéticas de ordem zero. Estas cinéticas apresentaram velocidades de remoção idênticas entre si, variando entre 1,30 e 2,02 mg C.L⁻¹.d⁻¹. Nesta fase, a remoção do carbono pode ser explicada pelo consumo do acetato de sódio pela população de microrganismos em desenvolvimento nos meios de cultura. Tal como é reconhecido por Santos Oliveira (1982) e Eckenfelder (1989), a presença de uma fonte simples de carbono, nos meios de cultura, traduz-se, habitualmente, por cinéticas de remoção de ordem zero, devido ao facto da sua remoção ser realizada em função de velocidade de oxidação que o caracteriza.

Para a amostra destinada à construção de paredes diafragma, a evolução da concentração do COD foi idêntica à observada para os materiais B2/1 e B2/2. A única diferença foi registada na Fase I, onde o teor de COD se manteve praticamente constante, devido à menor taxa de libertação de substratos carbonados a partir do material B3/1.

As evoluções do COD, observadas para os biolixiviados dos novos materiais, foram semelhantes às observadas para os materiais de referência, Ref_1 e Ref_2, tanto no que se refere às duas fases de evolução, como no que diz respeito às amplitudes e às velocidades de remoção do carbono.

A diferença observada entre as cinéticas de remoção do carbono, no meio de controlo da actividade biológica do inóculo (MN+C+I) e nos meios contendo amostras monolíticas, pode ser explicada pelo efeito selectivo que o pH exerceu sobre as populações de microrganismos presentes nos inóculos. Esse efeito selectivo ter-se-á traduzido pela selecção de um número reduzido de microrganismos tolerantes a elevados valores de pH, caracterizados por taxas de crescimento inferiores às dos microrganismos inicialmente dominantes.

No que concerne à evolução da condutividade (Fig. 7.5), este parâmetro apresentou incrementos mais acentuados no início dos períodos de incubação, sendo posteriormente o seu aumento mais lento. Esta evolução parece estar claramente associada à libertação dos cloretos, a partir das matrizes solidificadas dos materiais monolíticos. A evolução da variação da condutividade, ao longo do tempo de incubação, foi, aliás, muito semelhante à evolução observada para os teores de cloretos, analisados nos biolixiviados de todas as amostras monolíticas, para todas as situações experimentais estudadas.

Um outro aspecto que deve ser destacado na evolução da condutividade relaciona-se com o facto de terem sido registados valores mais elevados para a situação de ensaio A+MN+C+I, o qual poderá estar associado à condutividade devida à presença do acetato de sódio.

É ainda importante afirmar que a evolução dos valores da condutividade foi semelhante entre as amostras dos novos materiais e as dos materiais de referência.

A presença ou a ausência de inóculo, nos meios de cultura, não afectou significativamente a evolução da condutividade dos biolixiviados.

As curvas da evolução das concentrações de cloretos são características de uma espécie química caracterizada por uma elevada solubilidade num solvente aquoso, em situação de sub-saturação naquela espécie química. A libertação destas espécies químicas é caracterizada por uma rápida emissão a partir das matrizes solidificadas, registando-se um rápido aumento da sua concentração no agente lixiviante (Fase I). Como consequência da exaustão da fracção solúvel, na matriz solidificada, a concentração destas espécies químicas apresenta, posteriormente, incrementos pouco acentuados ou mesmo nulos (Fase II).

No caso dos materiais monolíticos analisados, a libertação dos cloretos foi muito acentuada nos primeiros sete dias de incubação (Fase I), em especial nos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras. Para as formulações B2/1 e B2/2, foram registadas, respectivamente, velocidades médias de libertação de cloretos iguais a 9,9 ($r^2=0,97$) e 10,9 mg Cl.L⁻¹.d⁻¹ ($r^2=0,95$).

O material B3/1, destinado à construção de paredes diafragma, apresentou uma velocidade média de libertação de cloretos inferior às daqueles materiais e aproximadamente igual a 4,3 mg Cl.L⁻¹.d⁻¹ ($r^2=0,90$).

A segunda fase da evolução da concentração dos cloretos (Fase II) prolongou-se desde o tempo de incubação $t=7$ d até ao final dos ensaios. Nesta fase, a qual teve a mesma duração para todas as amostras monolíticas estudadas, as taxas de libertação dos cloretos foram muito inferiores às anteriormente referidas e praticamente desprezáveis em relação às aquelas.

Não foram observadas diferenças entre as evoluções das concentrações de cloretos registadas para os novos materiais e para os materiais de referência. Não foram também observadas diferenças entre as evoluções das concentrações de cloretos nos meios com e sem inoculação.

Os sulfatos (Fig. 7.7) apresentaram uma evolução característica das espécies químicas cuja solubilização no solvente é retardada pela presença de, pelo menos, uma segunda espécie química que com ela interfere. Enquanto esta segunda espécie química estiver presente na matriz solidificada, a libertação da primeira é lenta (Fase I). Quando se tiver atingido a exaustão da segunda espécie química na matriz solidificada (Fase II), a libertação da primeira é acelerada, apresentando taxas de emissão mais elevadas do que na Fase I.

As curvas da variação das concentrações de sulfatos (Fig. 7.7) mostram claramente a existência destas duas fases na emissão destes iões, a partir das matrizes solidificadas de todos os materiais ensaiados. A primeira fase (Fase I) prolongou-se desde o início do ensaio de biolixiviação até ao sétimo dia de incubação. Esta fase foi caracterizada por velocidades reduzidas na emissão de sulfatos.

A Fase II ficou compreendida entre o décimo sexto dia de incubação e o fim do ensaio de biolixiviação, tendo-se caracterizado por incrementos aproximadamente lineares nas concentrações dos sulfatos, os quais foram superiores aos registados na Fase I.

Entre os tempos de incubação $t=7$ e $t=16$ d, uma vez que não foi efectuada nenhuma medição do teor de sulfatos nos biolixiviados, considerou-se que este período correspondeu à fase de transição entre as Fases I e II.

De modo semelhante ao que foi observado para os cloretos, não foram observadas diferenças entre as curvas de emissão de sulfatos registadas para os novos materiais e para os materiais de referência, nem entre as curvas registadas para os meios com e sem inoculação.

Finalmente, no que se refere ao azoto amoniacal (Fig. 7.8), este composto azotado apresentou um decréscimo acentuado nos primeiros sete dias de incubação, para todos os materiais analisados e para todas as situações experimentais ensaiadas. O decréscimo registado, nesta fase, foi superior a uma unidade logarítmica, pelo que os gráficos da Fig. 7.8 foram traçados com uma escala logarítmica no eixo das ordenadas.

Considerando que o período inicial de incubação (0 aos 7 dias) terá sido caracterizado por uma actividade microbiológica reduzida, devido ao processo de adaptação da população às condições extremas de pH, a acentuada redução das concentrações de azoto amoniacal, registada naquele período, não poderá ser explicada pela actividade biológica, mas sim pelo efeito do aumento do pH. O aumento do pH do solvente aquoso, induzido pelos materiais monolíticos, para valores próximos de 12, poderá ter promovido a conversão do azoto

amoniacoal (N-NH_4^+) a amoníaco (NH_3), o qual se terá libertado do meio nutritivo mineral para a atmosfera existente no interior dos recipientes de ensaio, que, por sua vez, se encontrava em contacto indirecto com a atmosfera do laboratório.

Após o sétimo dia de incubação, o azoto amoniacoal foi removido a velocidades consideravelmente inferiores às registadas na fase anterior da incubação. Foi registada também uma tendência de remoção mais elevada nos meios que foram previamente inoculados (A+MN+I e A+MN+C+I), comparativamente ao meio que não sofreu inoculação (A+MN). De entre os meios que foram inoculados, as maiores remoções de azoto amoniacoal foram registadas no meio A+MN+C+I, demonstrando-se, uma vez mais, a importância da suplementação do carbono, proveniente de uma fonte facilmente biodegradável, na maior actividade biológica dos inóculos colocados em contacto com as amostras monolíticas.

7.6.1.2 Parâmetros metálicos

Na Fig. 7.10 apresenta-se a variação das concentrações de alumínio, em função do tempo de incubação, para todas as amostras monolíticas ensaiadas e para as condições experimentais A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN. De modo semelhante ao que foi indicado para as Figuras 7.4 a 7.9, todos os pontos experimentais, representados nos gráficos da Fig. 7.10, correspondem a valores médios, calculados com base nos duplicados de cada uma das condições experimentais.

Nos gráficos da Fig. 7.10 encontram-se também representadas, a negro, as linhas de tendência de emissão do Al, para cada uma das amostras monolíticas. Estas linhas de tendência foram traçadas em função das médias das concentrações do Al, determinadas para cada uma das situações experimentais e para cada um dos tempos de incubação.

A primeira conclusão que ressalta da Fig. 7.10 relaciona-se com as diferenças observadas entre a emissão do Al a partir dos novos materiais e a emissão a partir dos materiais de referência. Os dois materiais de referência, Ref_1 e Ref_2, apresentaram velocidades de emissão do Al muito inferiores às determinadas para os novos materiais e idênticas entre si ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e $0,01 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para os materiais Ref_1 e Ref_2, respectivamente). As velocidades de emissão do Al, a partir das matrizes dos novos materiais, destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral ($0,46 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e $0,48 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, para os materiais B2/1 e B2/2, respectivamente), foram mais de 20 vezes superiores à registada para o material de referência Ref_1.

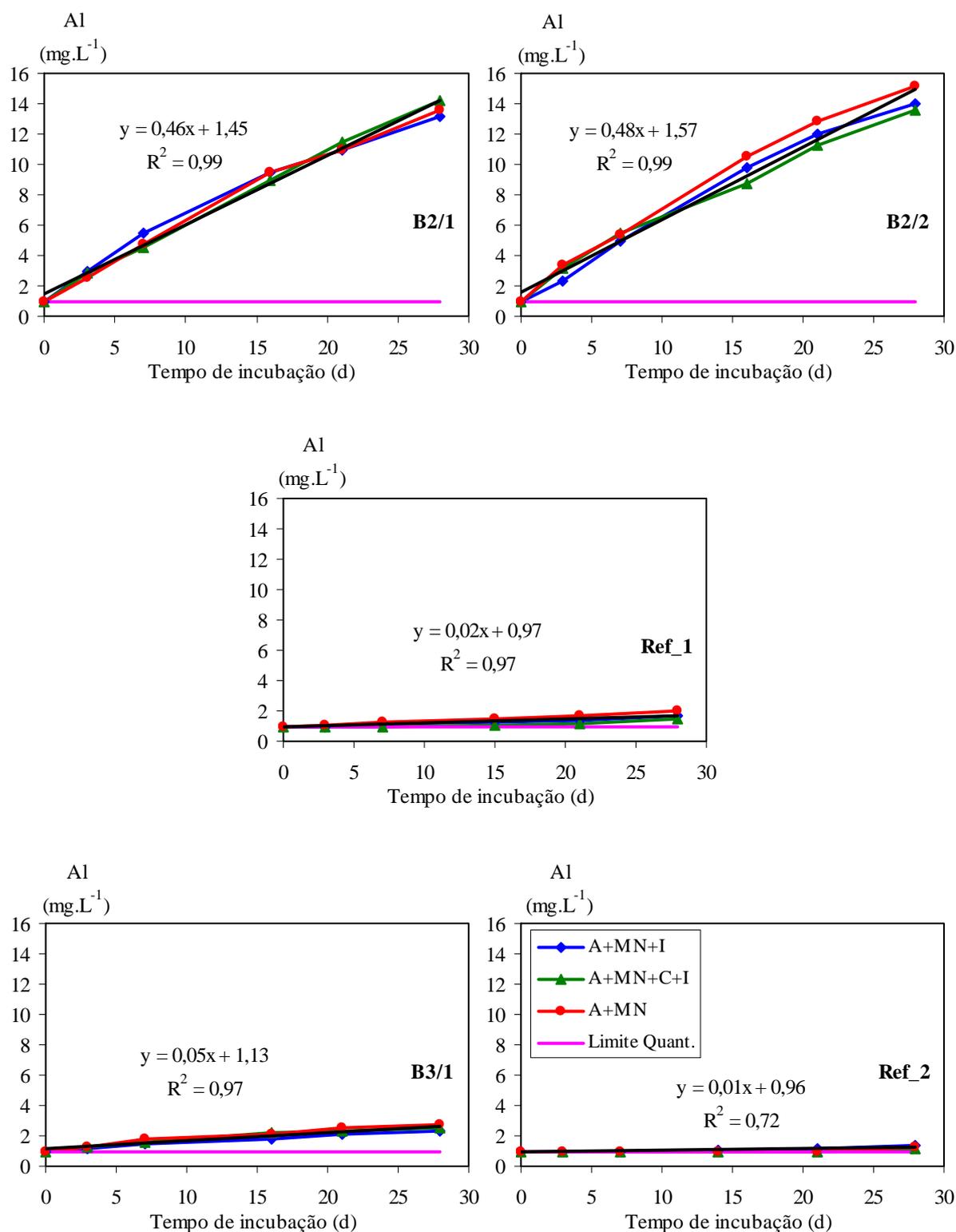


Figura 7.10 Variação dos valores médios do Al, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I e A+MN (A = amostra monolítica; MN = meio nutritivo min. sem fonte de C; C = fonte de carbono facilmente assimil.; I = inóculo)

O material B3/1, embora tenha apresentado uma velocidade de emissão do Al superior à do material de referência Ref_2, a diferença observada entre estas velocidades foi inferior à registada entre os materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral e o respectivo material de referência. A velocidade de emissão do Al, a partir da matriz do material B3/1 ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), foi cinco vezes superior à calculada para o material Ref_2.

A tendência de emissão de teores mais elevados de Al, a partir das amostras destinadas à recuperação de antigas minas ou pedreiras, comparativamente à amostra destinada à construção de paredes diafragma, já havia sido observada na avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos destes materiais (capítulo 6, do presente trabalho), em particular no que diz respeito ao material B2/1. No ensaio de biolixiviação, verificou-se igualmente que um maior tempo de exposição do material B2/2 ao agente lixiviante conduziu também à emissão de teores de Al mais elevados a partir deste material, do que a partir do respectivo material de referência (Ref_1).

A emissão de teores mais elevados de Al, a partir das matrizes dos novos materiais, em particular, a partir das matrizes dos materiais B2/1 e B2/2, comparativamente aos materiais de referência, poderá estar associada a vários factores:

- a) Utilização das escórias nas formulações destes materiais monolíticos, por oposição à ausência destes materiais residuais nas matrizes dos materiais de referência;
- b) Diferentes concentrações, nas matrizes dos materiais monolíticos, de compostos que controlam a solubilidade do Al, para valores elevados de pH, tais como a gibsite, a etringite e os aluminossilicatos. A este respeito é de salientar que os dados mineralógicos qualitativos, obtidos pelo Ibac (Universidade Técnica de Aachen), através da técnica de difracção por raios X, indicam que alguns dos compostos que controlam a solubilidade do Al, em especial a etringite, estavam mais representados nos materiais de referência, Ref_1 e Ref_2, e no material B3/1, do que nos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras (B2/1 e B2/2). Esta observação poderá explicar, pelo menos em parte, a maior retenção do Al nas matrizes dos materiais B3/1, Ref_1 e Ref_2;
- c) Utilização de substâncias, na estabilização química das escórias, compostas por alumínio. Relativamente a este aspecto, dada a necessidade de manutenção do segredo industrial associado às formulações dos novos materiais, não será possível divulgar qualquer informação adicional sobre estas substâncias.

É ainda importante referir que a libertação do Al, a partir das matrizes de todos os materiais monolíticos estudados, se processou através de incrementos praticamente constantes, ao longo do tempo de incubação. Para além disso, não foram observadas diferenças significativas entre as concentrações verificadas nos biolixiviados das situações experimentais com inoculação (A+MN+I e A+MN+C+I) e sem inoculação (A+MN). Foi assim possível traçar linhas de tendência lineares de emissão do Al, para todas as amostras monolíticas, com base nas médias das concentrações das três situações experimentais, para cada um dos tempos de incubação testados.

A evolução linear das concentrações do Al é característica dos elementos químicos cuja solubilidade no lixiviante é controlada pela presença de substâncias com as quais esses elementos se encontram combinados. A dissociação, progressiva e constante, desses complexos químicos conduz à libertação dos elementos que entram na sua composição e à sua emissão, a velocidades constantes, para o meio aquoso.

No caso do Al, tal como se referiu anteriormente, a gibsita, a etringite e os aluminossilicatos são os compostos químicos que mais contribuem para a complexação daquele elemento metálico, em especial para valores de pH elevados. Consequentemente, estes minerais controlam a velocidade de libertação do Al, a partir das matrizes dos materiais estabilizados/solidificados.

De modo semelhante ao que já havia sido observado na avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico efectivos dos novos materiais, nos biolixiviados dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, assim como nos biolixiviados dos materiais de referência, Ref_1 e Ref_2, não foram detectados outros elementos metálicos, em concentrações superiores aos respectivos limites de quantificação dos métodos analíticos. Por isso, não são apresentados quaisquer outros resultados experimentais, relativamente à quantificação de elementos metálicos nos biolixiviados dos materiais monolíticos.

7.6.2 Caracterização microbiológica dos biolixiviados

Na Fig. 7.11 é apresentada a variação do número de células (expresso em unidades formadoras de colónias, UFC), em função do tempo de incubação, para as situações experimentais A+MN+I e A+MN+C+I, relativamente às amostras monolíticas estudadas no ensaio de biolixiviação. As UFC, determinadas na situação experimental A+MN, não são apresentadas na Fig 7.11, pelo facto de não ter ocorrido crescimento microbiano nas placas de Petri que foram cultivadas com extractos dos meios relativos a esta situação experimental.

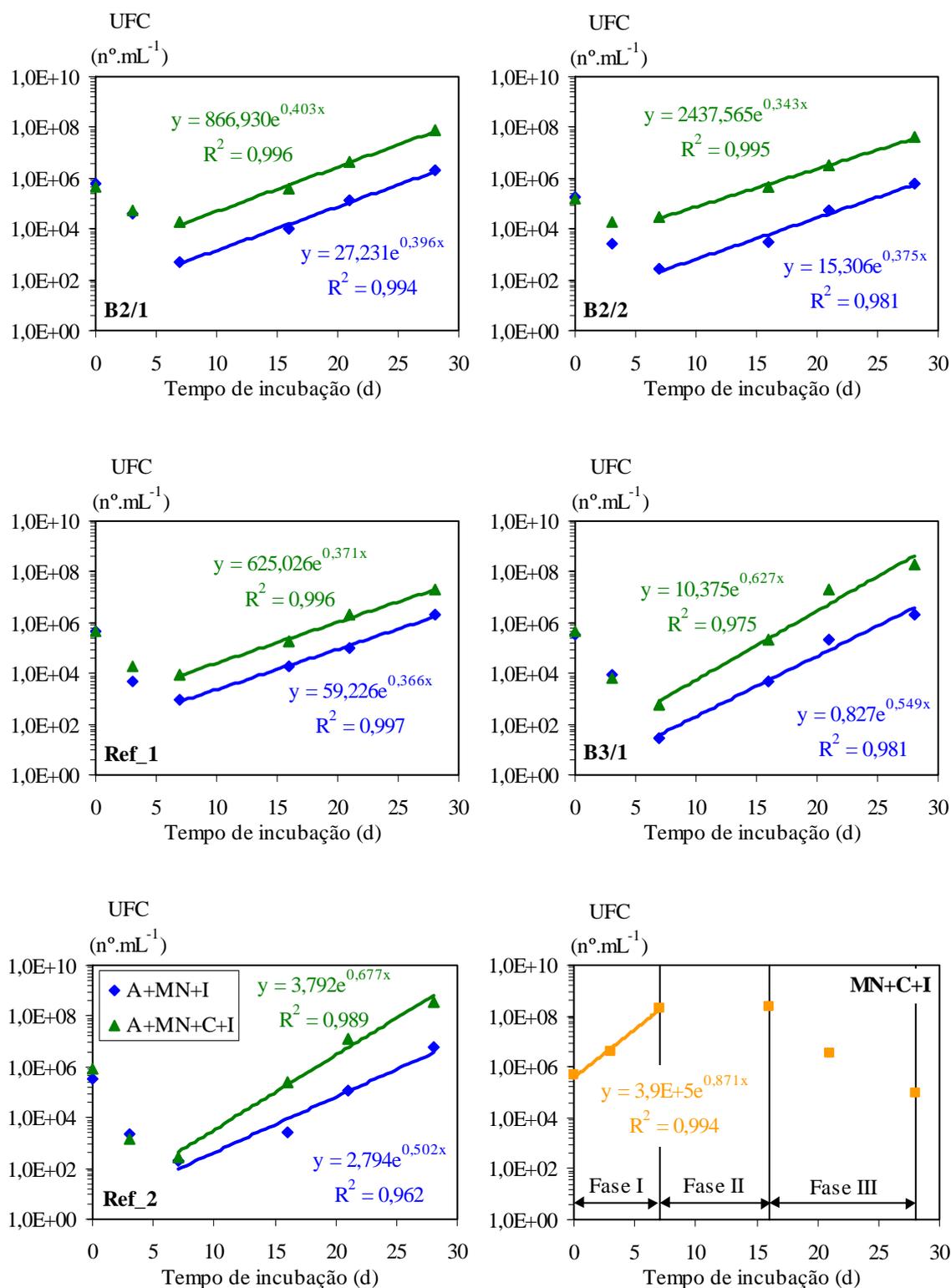


Figura 7.11 Variação dos valores médios das UFC, em função do tempo de incubação, nos biolixiviados das amostras dos novos materiais, B2/1, B2/2 e B3/1, e das amostras dos materiais de referência, Ref_1, e Ref_2, para as situações de ensaio A+MN+I, A+MN+C+I, A+MN e MN+C+I (A = amostra monolítica; MN = meio nutritivo min. sem fonte de C; C = fonte de carbono facilmente assimil.; I = inóculo)

A não ocorrência de crescimento microbiano, nos meios relativos à situação experimental A+MN, permite concluir que, por um lado, os materiais monolíticos ensaiados não possuíam populações microbianas endógenas e que, por outro lado, as condições de assepsia, utilizadas neste ensaio, foram adequadas para evitar a contaminação dos meios com populações exógenas.

Na Fig. 7.11 é ainda apresentada a evolução do número de UFC no ensaio de controlo da actividade biológica dos inóculos (MN+C+I). Os pontos experimentais, registados neste gráfico, correspondem à média dos números de UFC determinados nos três ensaios de controlo que foram realizados.

Os ensaios realizados nas condições experimentais MN+C+I permitiram traçar uma curva de crescimento, caracterizada por três das seis fases, que podem ser identificadas numa curva de crescimento obtida em cultura descontínua. No gráfico associado aos ensaios MN+C+I (Fig. 7.11) é possível identificar as seguintes fases do crescimento:

- a) Fase de crescimento exponencial, que se estendeu desde o tempo de incubação $t=0$ até ao tempo $t=7$ d (Fase I);
- b) Fase estacionária, que, embora não estando claramente definida, devido ao lapso de tempo relativamente alargado em que não foram analisados biolixiviados, se estima que se tenha prolongado entre o tempo $t=7$ e $t=16$ d (Fase II);
- c) Fase de declínio ou morte, que se terá prolongado entre o tempo $t=16$ e $t=28$ d (Fase III).

As restantes fases, classicamente definidas para as culturas descontínuas, nomeadamente, as fases de adaptação, de aceleração e de desaceleração do crescimento, não foram passíveis de serem identificadas, devido ao facto dos intervalos de tempo, entre as colheitas dos biolixiviados, terem sido relativamente longos.

É ainda de assinalar que a fase de crescimento exponencial, relativa às condições de ensaio MN+C+I, foi definida com três pontos médios, aos quais foi possível ajustar uma curva exponencial com um coeficiente de ajustamento elevado ($r^2=0,994$). A taxa específica de crescimento, calculada para as populações microbianas submetidas a estas condições de ensaio, foi de $0,871 \text{ d}^{-1}$.

Comparando a curva média de crescimento obtida para os meios MN+C+I, com as curvas médias de crescimento obtidas para os meios A+MN+I e A+MN+C+I, verifica-se que, em

todos os meios em que foram introduzidas as amostras dos materiais monolíticos, foi possível observar o aparecimento das fases de crescimento exponencial mais tarde do que na curva média dos ensaios de controlo. Na verdade, para todas as amostras monolíticas e para as condições experimentais A+MN+I e A+MN+C+I, a fase exponencial do crescimento iniciou-se no tempo de incubação $t=7$ d, o qual correspondeu ao fim da fase de crescimento exponencial na curva média dos ensaios de controlo (MN+C+I).

Esta diferença no aparecimento da fase de crescimento exponencial, entre os meios de controlo e os meios em que foram testadas as amostras monolíticas, é significativo, sob o ponto de vista do efeito selectivo das amostras monolíticas sobre as populações de microrganismos presentes no inóculo. Na realidade, o retardamento do aparecimento da fase de crescimento exponencial, em pelo menos sete dias, poderá significar que as amostras monolíticas apresentaram um efeito selectivo significativo sobre as populações endógenas de microrganismos dos inóculos. Deste modo, o atraso no aparecimento da fase de crescimento exponencial pode ter estado associado quer a um período de alteração da dominância das populações de microrganismos, a favor das populações mais adaptadas às novas condições de cultura, quer à adaptação fisiológica das populações a essas novas condições.

É importante lembrar, neste ponto, que a introdução das amostras monolíticas no meio nutritivo mineral, induziu um aumento muito acentuado do pH do meio, bem como o aumento da sua condutividade, acompanhada pelo aumento das concentrações de cloretos.

Estas condições de ensaio foram claramente diferentes das condições de crescimento da população de microrganismos na estação de tratamento, por lamas activadas, à escala laboratorial, de onde os inóculos provieram. Deste modo, seria previsível que, sem se ter efectuado um período prévio de adaptação dos inóculos, a condições de cultura semelhantes às que foram criadas pelos materiais monolíticos, ocorresse, nos meios de cultura, um período de adaptação longo dos microrganismos.

Este período de adaptação é claramente visível em todas as condições experimentais e, para além de ter apresentado a mesma duração em todos os meios (7 d), foi caracterizado por uma decréscimo acentuado do número de UFC, em cerca de duas a três unidades logarítmicas. Este decréscimo evidencia a existência de um efeito selectivo muito acentuado dos materiais monolíticos sobre as populações de microrganismos presentes nos inóculos.

A adição de uma fonte de carbono, facilmente assimilável, foi determinante para a quantidade de biomassa produzida nos meios de cultura. Nos meios aos quais foi adicionado acetato de

sódio (A+MN+C+I), os números médios de UFC foram superiores aos registados para os meios em que não se procedeu a tal adição (A+MN+I). Todavia, as taxas específicas de crescimento não foram significativamente diferentes entre estes meios experimentais.

Contudo, é importante salientar que todas as taxas específicas de crescimento, calculadas para os meios experimentais onde foram introduzidas as amostras monolíticas (A+MN+I e A+MN+C+I), foram inferiores às taxas calculadas para os ensaios de controlo dos inóculos (MN+C+I). Daqui se poderá concluir que as condições extremas de cultura, induzidas pelos materiais estabilizados/solidificados, poderão ter conduzido a uma alteração das populações de microrganismos dominantes, tendo sido beneficiadas as populações com taxas específicas de crescimento inferiores às que se desenvolveram nos ensaios de controlo dos inóculos.

Comparando as taxas específicas de crescimento, calculadas para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras (B2/1 e B2/2), com as determinadas para o material destinado à construção de paredes diafragma (B3/1), verifica-se que as primeiras foram inferiores às segundas. Esta observação sugere que as condições químicas dos meios de cultura, nos quais foram introduzidos os materiais B2/1 e B2/2, poderão ter sido mais adversas para as populações de microrganismos, do que as condições induzidas pelo material B3/1.

No Quadro 7.6 apresentam-se os números absolutos e as percentagens relativas das colónias identificadas nos ensaios de biolixiviação, as quais apresentaram características físicas de crescimento distintas no meio PCA, tal como foi indicado no sub-capítulo 7.5.6.

Os resultados indicados no Quadro 7.6 permitem constatar que a diversidade microbiológica dos inóculos foi significativamente reduzida pela introdução das amostras monolíticas nos meios de biolixiviação.

Ao nível dos grupos de microrganismos representados em cada um dos meios, registou-se uma alteração entre o ensaio de controlo e os ensaios de biolixiviação, contendo as amostras dos materiais estabilizados/solidificados. A presença, nos meios de biolixiviação, dos materiais monolíticos, conduziu, de um modo geral, ao aumento das percentagens relativas de organismos do género *Pseudomonas*, por redução das percentagens relativas de organismos da família das *Enterobacteriaceae* e, em especial, de organismos do género *Staphylococci*.

Quadro 7.6 Números absolutos e percentagens relativas de colónias identificadas nos ensaios de biolixiviação das amostras B2/1, B2/2, B3/1, Ref_1 e Ref_2, no conjunto dos 28 dias de incubação

Condição experimental	Colónias identificadas com características de crescimento diferentes no meio PCA (n°)	Grupos de microrganismos (n° e grupo)	Percentagem relativa (%)
MN+C+I	101 colónias	60 colónias de <i>Pseudomonas</i> 35 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 6 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	59,4% 34,7% 5,9% 0,0%
Amostra B2/1			
A+MN+I	31 colónias	23 colónias de <i>Pseudomonas</i> 8 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 0 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	74,2% 25,8% 0,0% 0,0%
A+MN+C+I	35 colónias	24 colónias de <i>Pseudomonas</i> 9 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 2 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	68,6% 25,7% 5,7% 0,0%
A+MN	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento
Amostra B2/2			
A+MN+I	23 colónias	19 colónias de <i>Pseudomonas</i> 4 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 0 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	82,6% 17,4% 0,0% 0,0%
A+MN+C+I	27 colónias	21 colónias de <i>Pseudomonas</i> 6 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 0 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	77,8% 22,2% 0,0% 0,0%
A+MN	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento
Amostra Ref_1			
A+MN+I	32 colónias	24 colónias de <i>Pseudomonas</i> 8 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 0 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	75,0% 25,0% 0,0% 0,0%
A+MN+C+I	38 colónias	27 colónias de <i>Pseudomonas</i> 8 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 3 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	71,0% 21,0% 8,0% 0,0%
A+MN	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento
Amostra B3/1			
A+MN+I	36 colónias	26 colónias de <i>Pseudomonas</i> 5 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 5 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	72,2% 13,9% 13,9% 0,0%
A+MN+C+I	41 colónias	28 colónias de <i>Pseudomonas</i> 10 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 3 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	68,3% 24,4% 7,3% 0,0%
A+MN	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento

(continua)

Quadro 7.6 (continuação)

Condição experimental	Colónias identificadas com características de crescimento diferentes no meio PCA (n°)	Grupos de microrganismos (n° e grupo)	Percentagem relativa (%)
Amostra Ref_2			
A+MN+I	36 colónias	27 colónias de <i>Pseudomonas</i> 9 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 0 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	75,0% 25,0% 0,0% 0,0%
A+MN+C+I	45 colónias	31 colónias de <i>Pseudomonas</i> 10 colónias de <i>Enterobacteriaceae</i> 4 colónias de <i>Staphylococci</i> 0 colónias de <i>Vibrionaceae</i>	68,9% 22,2% 8,9% 0,0%
A+MN	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento	Não foi observado crescimento

É importante ainda referir que o género *Pseudomonas* inclui um número relativamente vasto de espécies de bactérias, muitas das quais com intervalos de tolerância relativamente alargados para parâmetros limitantes como o pH, a fonte de carbono e a concentração de cloretos.

Estes organismos encontram-se largamente representados nos sistemas de tratamento de águas residuais, por lamas activadas, como, aliás, demonstram os resultados obtidos nos ensaios de controlo dos inóculos (MN+C+I). Assim, não é surpreendente que estes microrganismos tenham sido representados por maiores percentagens relativas, nos biolixiviados caracterizados por valores elevados de pH e teores relativamente elevados de cloretos.

Capítulo 8

AVALIAÇÃO DOS POTENCIAIS TÓXICO E ECOTÓXICO DOS NOVOS MATERIAIS EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DE LONGO PRAZO

8.1 Resumo

No presente capítulo discute-se a importância dos ensaios de lixiviação de longo prazo, como meios de avaliação do comportamento tóxico e ecotóxico de resíduos ou de materiais contendo resíduos, sob condições de exposição ambiental ou sob condições que as permitam simular. Neste âmbito, é apresentada, de uma forma pormenorizada, a norma europeia ENV 12920, que serviu como base metodológica para o trabalho apresentado neste capítulo. Em seguida, apresentam-se os três cenários (C1, C2 e C3) de utilização e exposição ambiental dos materiais seleccionados no capítulo 6, da presente dissertação.

Os três cenários considerados foram simulados sob condições laboratoriais e sob condições de exposição a factores climáticos reais. A simulação envolveu a construção de dez lisímetros, à escala piloto, nos quais os materiais B2/1, B2/2 e B3/1 foram colocados em contacto com diferentes agentes lixiviantes: água de abastecimento sem cloro (aplicada em fluxo contínuo), água de percolação resultante da queda directa de precipitação sobre um solo (aplicada em fluxo intermitente) e água resultante da precipitação directa sobre os materiais estabilizados/solidificados (aplicada também em fluxo intermitente).

Os ensaios de lixiviação tiveram uma duração mínima de 138 dias (cenário C3) e máxima de 380 dias (cenários C1 e C2). Durante estes períodos, os lixiviados foram recolhidos e analisados em função de diferentes parâmetros químicos e ecotoxicológicos.

Os níveis tóxicos e ecotóxicos dos lixiviados foram relativamente reduzidos, para os três cenários de exposição ambiental. Todavia, o comportamento químico dos materiais B2/1 e B2/2 foi mais estável quando estes foram colocados em contacto com água de percolação através de um solo (cenário C2). Sob o ponto de vista ecotoxicológico, estes materiais apresentaram um maior nível de estabilidade quando foram submetidos a estas mesmas condições do cenário C2 e também às condições do cenário C3 (precipitação directa sobre as suas matrizes carbonatadas). Os piores comportamentos químico e ecotoxicológico dos materiais B2/1 e B2/2 foram obtidos quando estes foram imersos em água sem cloro (cenário C1).

Relativamente ao cenário C1, o material B3/1 foi o que apresentou os níveis ecotóxicos mais reduzidos, o que pode estar associado ao seu maior conteúdo em ligantes hidráulicos e à menor percentagem de escórias, comparativamente aos materiais B2/1 e B2/2.

8.2 Avaliação do Comportamento, à Lixiviação, de Resíduos ou Materiais Contendo Resíduos, Sob Condições Específicas

8.2.1 Ensaios de lixiviação de curta e longa duração

Foi já referido, no sub-capítulo 3.3, que a valorização das escórias das centrais de incineração de RSU é tecnicamente possível na área da construção civil. Foram indicados, nesse sub-capítulo, os usos potenciais destes materiais residuais, em áreas específicas da produção de materiais para a construção civil, nomeadamente, para a construção de estradas, ciclovias ou estradas não asfaltadas.

Referiu-se, também, que o maior desafio que actualmente se coloca se relaciona com a identificação de novas áreas da construção civil que possam servir como destino para a valorização destes materiais residuais. Neste âmbito, foram identificados os sub-sectores da recuperação de antigas zonas de extracção mineral e da construção de barreiras de contenção de poluentes, em solos contaminados, como sendo os mais promissores para a valorização das escórias das centrais de incineração de RSU. Com base neste enquadramento, quer o projecto europeu VALOMAT, quer o presente trabalho, foram desenvolvidos em torno do objectivo central do desenvolvimento de novos materiais para estes sub-sectores específicos da construção civil.

Contudo, se os aspectos técnicos e económicos associados à produção dos novos materiais, baseados na valorização daquele tipo de escórias, são importantes para o sucesso do desenvolvimento de novas tecnologias de valorização destes materiais, não menos importantes são os aspectos relacionados com a protecção do ambiente em que estes materiais serão utilizados.

Tal como se referiu no sub-capítulo 3.3.4, a colocação de resíduos, ou de materiais contendo resíduos, em condições de exposição ambiental requer que sejam rigorosamente avaliadas as propriedades desses materiais, que se destinam à aplicação em condições reais de utilização. Esta avaliação deverá incluir as propriedades reológicas, mecânicas e químicas de curto termo, bem como a durabilidade e o comportamento químico e mecânico, a longo prazo.

A necessidade de serem avaliadas as propriedades de curto termo fundamenta-se nas seguintes justificações:

- a) **Necessidade de avaliação dos critérios mínimos de qualidade reológica e mecânica, definidos para uma determinada utilização** – Os materiais resultantes de processos de valorização de escórias, ou de outros resíduos, devem respeitar critérios de qualidade, que asseguram a sua trabalhabilidade, nos locais de aplicação, e que garantem a sua adequabilidade mecânica, em relação aos usos a que se destinam;
- b) **Necessidade de avaliação dos níveis de emissão de poluentes** – Os materiais resultantes de processos de valorização de escórias, ou de outros resíduos, devem ser caracterizados por taxas de emissão de poluentes que não comprometam a qualidade dos compartimentos ambientais e não ponham em risco a saúde pública. Para este tipo de avaliação existem, em diversos países, critérios de qualidade para a emissão de poluentes, a partir de materiais residuais, ou materiais contendo resíduos, destinados à construção civil. Alguns desses critérios foram já apresentados e discutidos no sub-capítulo 3.3.4.

No que se refere à necessidade de avaliação do comportamento químico e mecânico, a longo prazo, ela fundamenta-se no facto da generalidade dos materiais residuais e, em particular, das escórias, serem caracterizados por taxas de interacção química, com os meios envolventes, muito superiores às que podem ser observadas para os agregados naturais. Esta interacção química tanto decorre directamente com aos meios naturais, como poderá, também, ser observada no interior das próprias matrizes utilizadas para a estabilização química e solidificação desses resíduos. Alguns destes aspectos foram já discutidos no sub-capítulo 3.3.1.

Um dos aspectos negativos da reactividade química dos materiais residuais e, em particular, das escórias, no interior das matrizes de cimento, relaciona-se com a possível degradação da matriz solidificada. A degradação da matriz, que confere estabilidade química e mecânica a estes materiais residuais, pode conduzir, a longo prazo, à redução da resistência mecânica dos materiais e ao aumento da emissão de poluentes, diminuindo o nível global da sua qualidade.

Deste modo, torna-se fundamental garantir, em ensaios de longo prazo, que, para um determinado material estabilizado/solidificado, o nível de reactividade dos materiais residuais com as matrizes de cimento é negligenciável.

Para além disso, os ensaios de longo prazo devem também demonstrar o nível de interacção dos materiais residuais, ou dos materiais contendo resíduos, com o meio envolvente. A estabilidade química e mecânica, destes materiais, depende, igualmente, das interacções químicas e biológicas que eles estabelecem com os meios em que são colocados. A

agressividade dos meios sobre a estabilidade química dos materiais pode ser muito variável e estar dependente de diversos factores extrínsecos (pH, períodos de humedecimento e secagem, ciclos de congelação e descongelação, variações diárias e anuais da temperatura, actividade biológica na envolvente, concentrações de sais, teores de dióxido de carbono no meio exterior, duração dos períodos de contacto com a atmosfera, potenciais redox e sua variação, volumes de água com os quais os materiais estão em contacto, entre outros).

Naturalmente que as condições ambientais, às quais os materiais estão expostos, variam de local para local. Por isso, os ensaios de avaliação do comportamento químico e mecânico devem obedecer à seguinte lógica:

- a) Os ensaios de curta duração, uma vez que são realizados sob amostras de pequena dimensão dos materiais resultantes da tecnologias de valorização dos resíduos, deverão compreender o estudo do comportamento químico e mecânico, submetendo-os a condições diversificadas dos factores que poderão condicionar aquele comportamento (pH, razão L/S, potenciais redox, entre outros);
- b) Os ensaios de longa duração, uma vez que são realizados sobre amostras de maiores dimensões, deverão simular situações de exposição ambiental, tão próximas das condições reais quanto possível. O comportamento químico e mecânico deverá ser avaliado, sob estas condições, durante um período de exposição suficientemente longo, para que se possa considerar como representativo do período de utilização dos materiais.

Os ensaios apresentados nos capítulos 5 a 7 fazem parte do conjunto de ensaios de curta duração, aos quais os novos materiais foram submetidos. O ensaio que é apresentado neste capítulo enquadra-se no conjunto de ensaios de longa duração, aos quais os novos materiais foram submetidos.

8.2.2 A norma europeia ENV 12920

Ao nível europeu, os ensaios em que se procura simular o comportamento, a longo prazo, dos materiais residuais ou dos materiais contendo resíduos, são enquadrados pela norma europeia ENV 12920 (1997). Esta norma estabelece uma metodologia para a avaliação do comportamento à lixiviação, de resíduos ou de materiais contendo resíduos, sob condições específicas. As condições específicas enunciadas nesta norma dizem respeito à deposição final ou à utilização daqueles materiais, as quais são genericamente referidas como cenários de deposição e cenários de utilização.

A metodologia definida nesta norma europeia implica que o comportamento dos materiais, à lixiviação, seja avaliado com base não apenas nas suas propriedades específicas, mas também nas condições do cenário em que estes serão depositados ou utilizados. A noção de cenário é entendida como o conjunto de condições (físicas, químicas e biológicas), inerentes aos materiais e aos locais de deposição ou utilização, que poderão condicionar o comportamento à lixiviação, numa determinada escala temporal. As condições físicas, químicas e biológicas, que deverão ser consideradas, terão, obrigatoriamente, que incluir as condições médias de exposição ambiental, no decurso da deposição ou utilização (designadas por condições normais), e também as condições extremas (designadas por condições excepcionais).

A metodologia da norma ENV 12920 desenvolve-se em sete passos sucessivos, compreendendo os seguintes procedimentos:

- a) **Passo 1 – Definição do problema e da solução pesquisada:** Neste passo, deverão ser definidos a natureza e o tipo de material (resíduo ou material contendo resíduos), o tipo de cenário, bem como a natureza da solução pesquisada;
- b) **Passo 2 – Descrição do cenário:** Este passo deverá compreender a descrição das condições, normais e excepcionais, do cenário de deposição ou utilização, que poderão afectar o comportamento do material à lixiviação, num período de tempo significativo.
- c) **Passo 3 – Descrição do material (resíduo ou material contendo resíduos):** Neste passo da metodologia, deverão ser indicadas as propriedades físicas, geotécnicas, mineralógicas, químicas e biológicas do material em estudo, nomeadamente, a densidade, a porosidade, a dimensão das partículas e a sua distribuição, o conteúdo em água, a resistência mecânica, a permeabilidade, a composição em minerais, a capacidade de neutralização de ácidos ou bases, entre outros.

A caracterização das propriedades intrínsecas do material é incluída neste passo, fazendo também parte dela a caracterização dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos;

- d) **Passo 4 – Avaliação do efeito de parâmetros sobre o comportamento à lixiviação:** Este passo da metodologia deverá incluir a identificação dos parâmetros químicos, físicos, geotécnicos, mecânicos e biológicos que podem afectar o comportamento à lixiviação do material em estudo. Esses parâmetros poderão incluir, por exemplo, a natureza do lixiviante, o pH, o potencial redox, a salinidade, o teor de sais, a temperatura, as razões L/S ou L/A, a biodegradação, a biodeterioração, entre outros.

Após a identificação dos parâmetros que, potencialmente poderão condicionar o comportamento à lixiviação, torna-se necessário seleccionar os ensaios mais adequados à avaliação do efeito concreto desses parâmetros na emissão dos poluentes. Esses ensaios deverão permitir simular a variação desses parâmetros, e/ou eventualmente conjugar a sua acção simultânea, pelo que se designam por ensaios de simulação.

Os ensaios de simulação poderão ser ensaios acelerados, ou seja, de curto termo, ou ensaios de longo termo. Contudo, é indicado na norma ENV 12920 que, para fins de validação dos modelos de lixiviação, os ensaios de curto termo devem ser usados com cuidado, uma vez que, em geral, eles não permitem avaliar, com rigor, o efeito dos parâmetros em estudo sobre a emissão dos poluentes, em função do tempo de lixiviação.

Na realidade, o factor tempo não é determinante neste tipo de ensaios, mas sim as razões L/S ou L/A. Estas, de facto, tendem a aumentar com o tempo de exposição dos materiais aos factores ambientais. Assim, as suas alterações físicas e químicas, que são observadas ao longo do tempo de exposição a factores ambientais, devem ser relacionadas com o aumento daquelas razões e não com o aumento da variável tempo (Kosson *et al.*, 1996; Sanchez, 1996; Meima e Comans, 1997; Dugenest e Grenier-Loustalot, 1999; Johnson, 2000).

Os ensaios de simulação indicados como os mais adequados para a avaliação do efeito de um dado parâmetro, sobre o comportamento à lixiviação, são os testes em lisímetros, à escala piloto, e os ensaios em coluna, à escala laboratorial.

Os ensaios escolhidos deverão ser seguidamente executados e deverá ser recolhida informação analítica sobre a emissão dos poluentes, a partir das matrizes dos materiais em estudo;

- e) **Passo 5 – Modelação do comportamento à lixiviação:** Neste passo da metodologia, deverá ser desenvolvido um modelo comportamental que relacione os diferentes parâmetros (químicos, físicos, geotécnicos, mecânicos e biológicos), identificados como condicionantes do comportamento à lixiviação (passo 4).

O modelo deverá permitir simular a emissão de poluentes, a partir da matriz do material em estudo, para o período de tempo definido no passo 2;

f) **Passo 6 – Validação do modelo comportamental:** No passo 6 da norma ENV 12920, o modelo comportamental, desenvolvido no passo 5, deverá ser validado através de pelo menos um dos seguintes procedimentos:

1. Verificação da consistência dos resultados obtidos nos ensaios de parâmetros específicos com os resultados obtidos nos ensaios de simulação – Na norma ENV 12920, os ensaios de parâmetros específicos são definidos como os ensaios de lixiviação nos quais se avalia, por cada um dos ensaios realizados, o efeito individual de parâmetros químicos, físicos ou biológicos sobre o comportamento à lixiviação. Estes ensaios poderão ser de curta ou média duração, isto é, poderão ter durações compreendidas entre 24 horas e seis meses.

Os ensaios de simulação correspondem aos ensaios de lixiviação nos quais se estuda o efeito simultâneo de múltiplos parâmetros químicos, físicos ou biológicos sobre o comportamento à lixiviação. Como se referiu anteriormente, muito embora estes ensaios possam ser acelerados em função do factor temporal, os ensaios de simulação acelerados dificilmente podem ser usados na validação do modelo comportamental. Dado que estes ensaios procuram simular a emissão de poluentes em condições similares às que serão observadas na fase de deposição ou de utilização dos materiais em estudo, é preferível o recurso a ensaios de simulação de longo termo, nos quais se avalia o efeito conjugado de diversos factores sobre a lixiviação de poluentes;

2. Verificação, no terreno, do comportamento previsto à lixiviação – Este tipo de verificação envolve o estudo do comportamento à lixiviação em ensaios de larga escala (ensaios de demonstração), sob condições reais de deposição ou utilização dos materiais. Tal como é reconhecido na norma ENV 12920, muito embora estes ensaios sejam pouco utilizados devido aos elevados custos associados, eles são de extrema importância para comparar os resultados do modelo comportamental com os resultados obtidos em condições de deposição ou utilização mais próximas das condições reais;
3. Comparação do comportamento à lixiviação dos materiais residuais ou contendo resíduos com o comportamento de materiais padrão (materiais naturais ou classicamente utilizados) – A utilização de materiais residuais como materiais de construção é baseada, na generalidade dos casos, na substituição, parcial ou total, de alguns materiais naturais, habitualmente utilizados na engenharia civil. Esta

substituição pode ser antecedida de uma maior ou menor complexidade no pré-tratamento dos resíduos, em função da sua natureza e das aplicações a que se destinam.

Todavia, independentemente do tipo de pré-tratamento realizado, é importante comparar o comportamento à lixiviação dos materiais alternativos, isto é, dos materiais resultantes da valorização de resíduos, com o comportamento dos materiais classicamente utilizados nas aplicações em estudo. Esta comparação permitirá determinar o grau de analogia entre os comportamentos à lixiviação dos dois tipos de materiais, o qual poderá ser útil na avaliação da adequabilidade dos materiais alternativos.

A avaliação da adequabilidade dos materiais alternativos deverá incluir, necessariamente, a determinação da diferença entre os níveis de contaminação ambiental associados aos dois tipos de materiais. Esta diferença constitui um dos factores mais importantes na tomada de decisão sobre a substituição dos materiais naturais pelos materiais resultantes da valorização de resíduos.

g) **Passo 7 – Conclusão:** A análise dos resultados obtidos nos seis passos anteriores deverá permitir optar por uma das seguintes conclusões:

1. A solução estudada, para o problema em análise, é adequada;
2. Os resultados obtidos não permitem concluir sobre a adequabilidade da solução em estudo para o problema enunciado, sendo necessário repetir algum ou alguns dos passos anteriores;
3. Os resultados podem indicar que é impossível atingir uma solução adequada, com base no conhecimento técnico e na informação existentes no momento da realização do estudo.

Na Fig. 8.1 resume-se a norma europeia ENV 12920 sob a forma de um fluxograma.

8.2.3 Relação entre o trabalho desenvolvido e a norma europeia ENV 12920

O trabalho desenvolvido, na presente dissertação, foi orientado no sentido de cumprir a maioria dos passos técnicos descritos na norma ENV 12920.

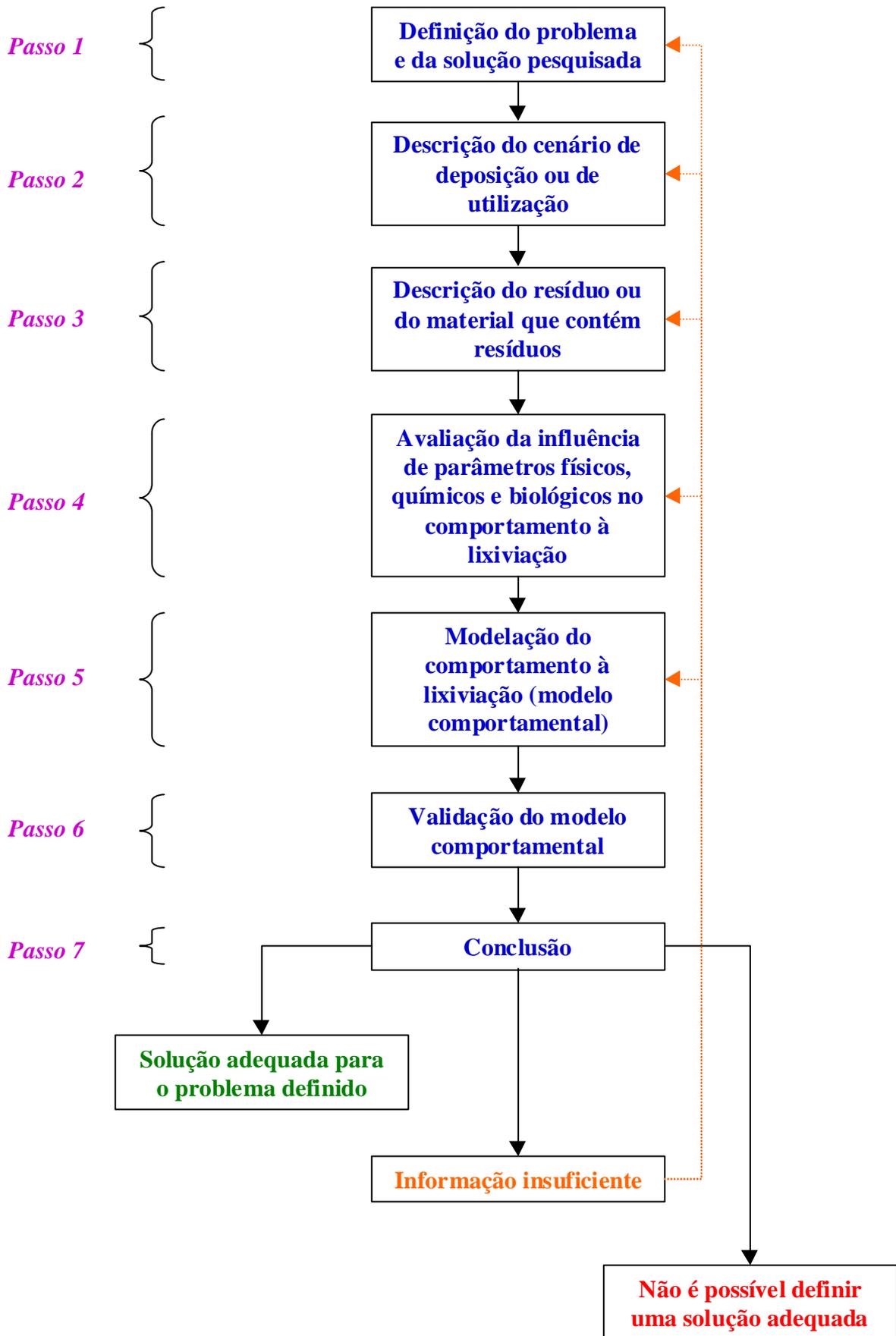


Figura 8.1 Fluxograma da metodologia da norma europeia EN 12920 (1997)

Assim, as discussões apresentadas nos capítulos 2 e 3 fazem parte da definição do problema analisado no projecto VALOMAT e da solução equacionada para as escórias das centrais de incineração de RSU (passo 1 da norma ENV 12920).

Uma vez que os parceiros do projecto VALOMAT consideraram que o desenvolvimento das formulações dos novos materiais devia depender, primeiramente, das características reológicas, mineralógicas e mecânicas necessárias para as aplicações seleccionadas (enchimento de antigas minas ou pedreiras e construções, no sub-solo, de paredes diafragma), as caracterizações físicas, químicas e mecânicas das escórias e dos novos materiais (passo 3 da norma ENV 12920) foram antecipadas relativamente ao passo da caracterização dos cenários de utilização (passo 2). Deste modo, as avaliações dos potenciais tóxico e ecotóxico, intrínsecos e efectivos, das escórias seleccionadas e dos novos materiais (capítulos 4 a 6, da presente dissertação) foram apresentadas nos capítulos seguintes à definição do problema e da solução ensaiada.

No que se refere à avaliação da influência de parâmetros físicos, químicos e biológicos no comportamento à lixiviação dos novos materiais (passo 4 da norma ENV 12920), a equipa da UBiA/FCT/UNL foi responsável pelo estudo do efeito da actividade biológica na lixiviação química dos novos materiais. Os resultados obtidos através da aplicação de uma metodologia laboratorial inovadora, desenvolvida pela equipa da UBiA, foram apresentados no capítulo 7, do presente trabalho.

A modelação do comportamento à lixiviação dos novos materiais foi da inteira responsabilidade da equipa do Insavalor-Polden (INSA de Lyon, França), tendo sido já objecto de uma dissertação de doutoramento realizada por Bröns-Laot (2002). Por isso, não são apresentados quaisquer dados sobre o passo 5 da norma ENV 12920, na presente dissertação.

Relativamente à validação do modelo comportamental (passo 6 da norma ENV 12920), foi necessária a realização de ensaios de lixiviação de longo prazo, de modo a que fosse possível, à equipa do Insavalor-Polden, a comparação dos resultados do modelo matemático comportamental com os resultados obtidos em ensaios com escalas, temporais e de dimensão das amostras dos novos materiais, superiores aos realizados no âmbito dos passos 3 e 4 da norma ENV 12920. Para além disso, estes ensaios em maiores escalas deveriam também reflectir o comportamento dos novos materiais à lixiviação, sob condições próximas das previstas nos cenários de utilização destes materiais.

Assim, foi necessário, nesta fase do trabalho, definir os cenários de utilização dos novos materiais, seleccionados no sub-capítulo 6.4.4, bem como os factores ambientais que foram considerados como determinantes no comportamento à lixiviação. Estes cenários de utilização ou de exposição ambiental são seguidamente descritos.

8.3 Cenários de Utilização e de Exposição Ambiental dos Novos Materiais

Os cenários de utilização dos novos materiais (Fig. 8.2) tiveram em consideração as duas principais aplicações seleccionadas para as formulações desenvolvidas:

- a) Enchimento de antigas zonas de extracção mineral (minas ou pedreiras);
- b) Construção, no sub-solo, de paredes diafragma.

8.3.1 Cenários de exposição ambiental para os novos materiais destinados ao enchimento de antigas zonas de extracção mineral

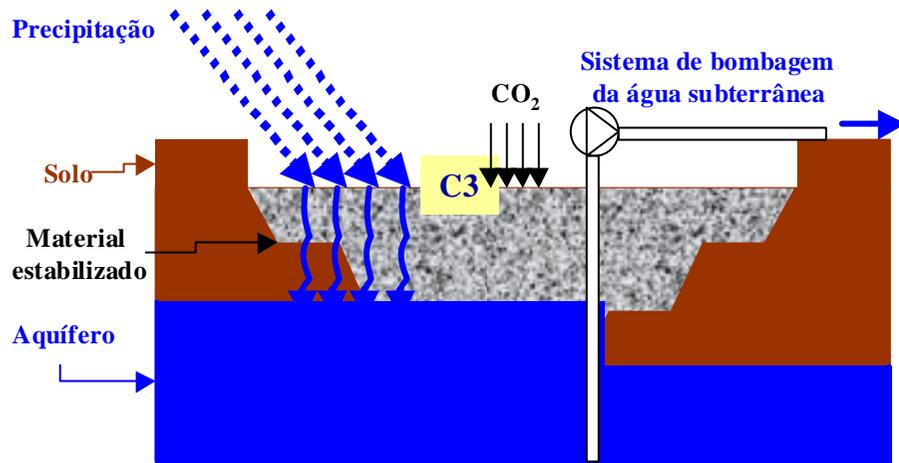
De entre o conjunto de cenários possíveis de utilização dos novos materiais no enchimento de antigas minas ou pedreiras, admitiu-se que o cenário ao qual estava associada uma maior exposição ambiental seria constituído por uma pedreira em fosso, cujo fundo da zona de extracção mineral se encontraria abaixo da cota mínima da superfície de um aquífero livre. Deste modo, a extracção mineral, no fundo da pedreira, durante a sua fase de exploração, só seria possível pela instalação de um sistema de bombagem permanente da água subterrânea, que promoveria, quando em funcionamento, o abaixamento da cota a que se encontraria a superfície do aquífero.

O enchimento do fosso da pedreira seria efectuado pela bombagem dos novos materiais, desenvolvidos especificamente para este fim, desde a unidade industrial de estabilização das escórias, instalada nas proximidades da pedreira, para o fundo do fosso. O enchimento do fosso seria realizado por camadas sobrepostas, uma vez que a colocação de material fresco, no fosso da pedreira, necessitaria que o material anteriormente bombado atingisse um nível de endurecimento adequado.

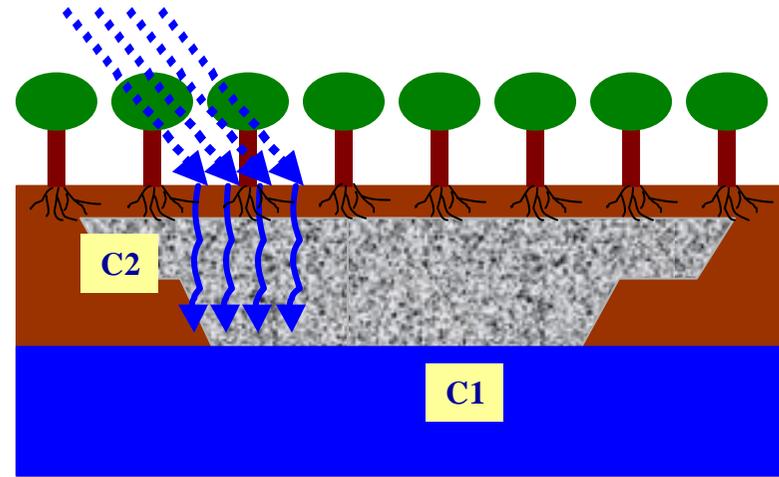
Durante o período de enchimento da pedreira, os materiais bombados para o fosso estariam em contacto directo com a atmosfera circundante.

Aplicação 1: Enchimento de Antigas Zonas de Extracção Mineral

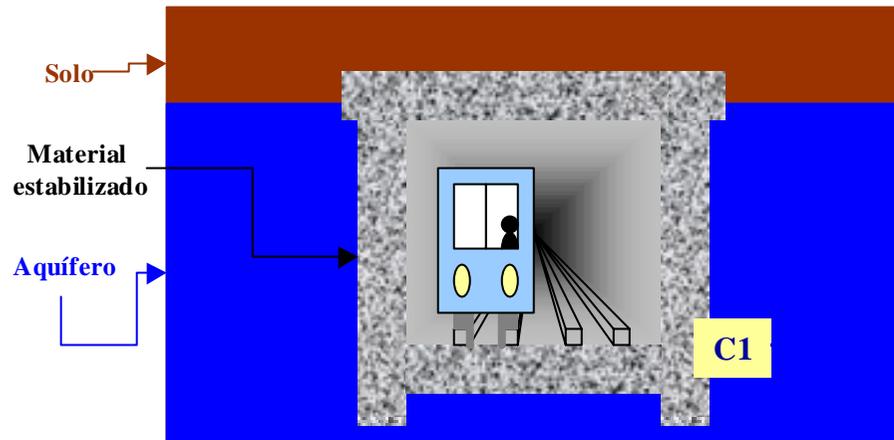
A) Fase de enchimento do fosso



B) Fase de pós-enchimento do fosso



Aplicação 2: Construção, no sub-solo, de paredes em diafragma



Cenários de exposição ambiental considerados:

- C1** Material em contacto directo com água subterrânea
- C2** Material em contacto directo com solo e água de percolação
- C3** Material em contacto directo com ar atmosférico e precipitação

Figura 8.2 Cenários de utilização dos novos materiais considerados para a avaliação do comportamento à lixiviação, a longo prazo (Lapa *et al.*, 2001c)

A presença de dióxido de carbono no compartimento atmosférico seria determinante para o decurso do processo de carbonatação dos materiais, o qual poderia alterar substancialmente o comportamento à lixiviação.

Neste cenário de aplicação dos novos materiais, uma vez que o sistema de bombagem de água subterrânea seria mantido em funcionamento permanente e os materiais estariam em contacto directo com a atmosfera, o principal agente de lixiviação seria a precipitação que ocorreria sobre os materiais bombados para o fosso da pedreira.

Na Fig. 8.2, este cenário de exposição ambiental é designado por C3, na imagem A), relativa à fase de enchimento do fosso da pedreira.

Após o período de enchimento da pedreira, seria colocada uma cobertura de solo de elevada produtividade, na qual seria instalado um coberto vegetal com características semelhantes ao coberto vegetal original e/ou ao envolvente. O sistema de bombagem da água subterrânea seria suspenso e o aquífero atingiria a sua cota normal.

Nesta situação, dois cenários de exposição ambiental foram considerados significativos. O primeiro diz respeito ao contacto directo do aquífero com o material colocado no fosso da pedreira. Neste caso, o principal agente lixiviante é a água do aquífero. Este cenário é designado, na imagem B), da Fig. 8.2, por C1.

O segundo cenário de exposição ambiental relaciona-se com o contacto directo dos materiais, colocados na pedreira, com o solo envolvente. Nesta situação, o agente lixiviante principal é a água que percola através do solo, em direcção ao aquífero (cenário C2, na imagem B), da Fig. 8.2).

8.3.2 Cenário de exposição ambiental para os novos materiais destinados à construção, no sub-solo, de paredes diafragma

Considerando que os novos materiais destinados à construção de paredes diafragma são, em termos práticos, betões de resistência mecânica superior à dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, o pior cenário de exposição ambiental, ao nível do sub-solo, corresponde ao contacto directo e permanente com a água de um aquífero.

Assim, o cenário de exposição, considerado para este tipo de materiais, foi idêntico ao referido para C1, da imagem B), da Fig. 8.2. Por isso, na imagem relativa à construção, no sub-solo, de paredes diafragma (Fig. 8.2, Aplicação 2), o cenário de exposição ambiental foi

designado por C1, de modo idêntico ao que havia sido representado para os materiais destinados ao enchimento de antigas zonas de extracção mineral.

8.4 Material e Métodos

8.4.1 Condições experimentais dos ensaios de lixiviação a longo termo, à escala laboratorial

Os cenários C1, C2 e C3, acima descritos, foram simulados, à escala laboratorial, através da construção de 10 pilotos, com as seguintes características:

- a) **Cenário C1** – Para este cenário foram construídos quatro pilotos (P1 a P4), nos quais os novos materiais B2/1 (piloto P2), B2/2 (piloto P3) e B3/1 (piloto P1) foram imersos em água de consumo, previamente submetida a arejamento forçado, durante 24 horas, de modo a reduzir-se o teor de cloro residual. Estes pilotos foram construídos em PVC e hermeticamente fechados com cola de PVC, de modo a reduzir-se a entrada de CO₂ atmosférico para o seu interior.

No piloto P4 não foi colocada nenhuma amostra dos novos materiais. Este piloto foi utilizado como controlo de eventuais contaminações dos lixiviados dos pilotos P1 a P3, quer pelos materiais utilizados na construção dos pilotos, quer pelo eventual contacto com a atmosfera laboratorial. O volume interno do piloto P4, equivalente ao volume das amostras dos novos materiais, foi ocupado com uma caixa de PVC, hermeticamente fechada com cola de PVC. O interior desta caixa foi preenchido com areia para servir de lastro.

Foi posteriormente imposto, a cada um dos quatro pilotos, um caudal contínuo de água de consumo, previamente submetida ao mesmo procedimento de redução do teor de cloro residual. O caudal definido inicialmente deveria rondar os 500 mL.h⁻¹. Este caudal foi definido com base na velocidade média da água nos aquíferos franceses (10⁻⁶ m.s⁻¹ por metro quadrado da frente do aquífero). Os valores médios dos caudais efectivamente obtidos (Quadro 8.1) foram ligeiramente inferiores a este valor.

A água introduzida nestes quatro pilotos era uniformemente distribuída pela área superficial do fundo, através de um tudo de silicone que circundava todo o perímetro interno dos pilotos. Este tubo foi perfurado de modo diferenciado, entre a extremidade da

entrada de água e a extremidade oposta, de modo a garantir uma distribuição uniforme da água por toda a área superficial dos pilotos.

Quadro 8.1 Dimensões e condições de operação dos pilotos P1 a P4. Características físicas dos materiais colocados no interior de cada um dos pilotos

Parâmetro	Códigos dos Pilotos			
	P1	P2	P3	P4
Dimensões úteis e condições de operação dos pilotos				
Altura (cm)	35	35	35	35
Comprimento (cm)	50	50	50	50
Profundidade (cm)	70	70	70	70
Volume útil do piloto (cm ³)	122500	122500	122500	122500
Volume de água no interior do piloto (cm ³)	69580	71540	69580	69580
Caudais médios do lixiviante (mL.h ⁻¹)	458	459	475	452
σ dos caudais (mL.h ⁻¹)	77	70	78	68
cv dos caudais (%)	16,8	15,3	16,4	15,0
Tempo médio de retenção hidráulica (d)	6,33	6,49	6,10	6,41
Razão L/A inicial (L.m ⁻²)	79,7	83,7	79,7	79,7
Razão L/S inicial (L.kg ⁻¹ ms)	0,69	0,97	1,17	n.a. ⁽¹⁾
Características dos novos materiais ensaiados				
Código do novo material	B3/1	B2/1	B2/2	nenhuma amostra
Aplicação a que se destina o novo material	CS	EMP	EMP	n.a.
Massa húmida (kg)	111,9	89,7	83,5	n.a.
Teor de humidade (% m/m)	10	18	29	n.a.
Massa seca (kg)	100,7	73,6	59,3	n.a.
Altura (cm)	27	26	27	27 ⁽²⁾
Comprimento (cm)	40	40	40	49 ⁽²⁾
Profundidade (cm)	49	49	49	40 ⁽²⁾
Volume (cm ³)	52920	50960	52920	52920 ⁽²⁾
Densidade (g.cm ⁻³)	1,90	1,44	1,12	n.a.
Área superficial (cm ²)	8726	8548	8726	8726 ⁽²⁾
Início e fim dos ensaios de lixiviação				
Data de início (d/mês/ano)	15/3/2000	15/3/2000	15/3/2000	15/3/2000
Data de conclusão (d/mês/ano)	30/3/2001	30/3/2001	30/3/2001	30/3/2001

⁽¹⁾n.a.: não aplicável; ⁽²⁾ Dimensões da caixa hermética de PVC

A distribuição da água no interior dos pilotos foi ensaiada antes da colocação das amostras dos novos materiais no seu interior, recorrendo a um traçador corado. Antes do início do ensaio de lixiviação, a remoção do traçador foi efectuada por lavagens sucessivas dos pilotos, com água de consumo, a uma pressão de aproximadamente 5 bar.

A bombagem da água para o interior dos pilotos foi efectuada por uma bomba peristáltica, da marca “Watson-Marlow”, com quatro cabeças simultâneas de distribuição.

Nos colectores de saída da água do interior dos pilotos foram instalados sifões que permitiram reduzir a entrada do ar atmosférico, reduzindo-se assim o processo de carbonatação por acção do CO₂ atmosférico. Cada um dos reservatórios de recepção dos lixiviados dispunha de uma válvula para trocas gasosas, constituída por um reservatório com NaOH sólido, para absorção do CO₂ atmosférico, de modo a reduzir-se o processo de carbonatação dos óxidos e hidróxidos libertados pelos novos materiais.

Os pilotos P1 a P4 foram instalados num laboratório com reduzida circulação de técnicos de laboratório, com reduzida entrada de luz e com uma temperatura controlada em torno de 20±2°C. Na Fig. 8.3 é apresentado um esquema destes pilotos.

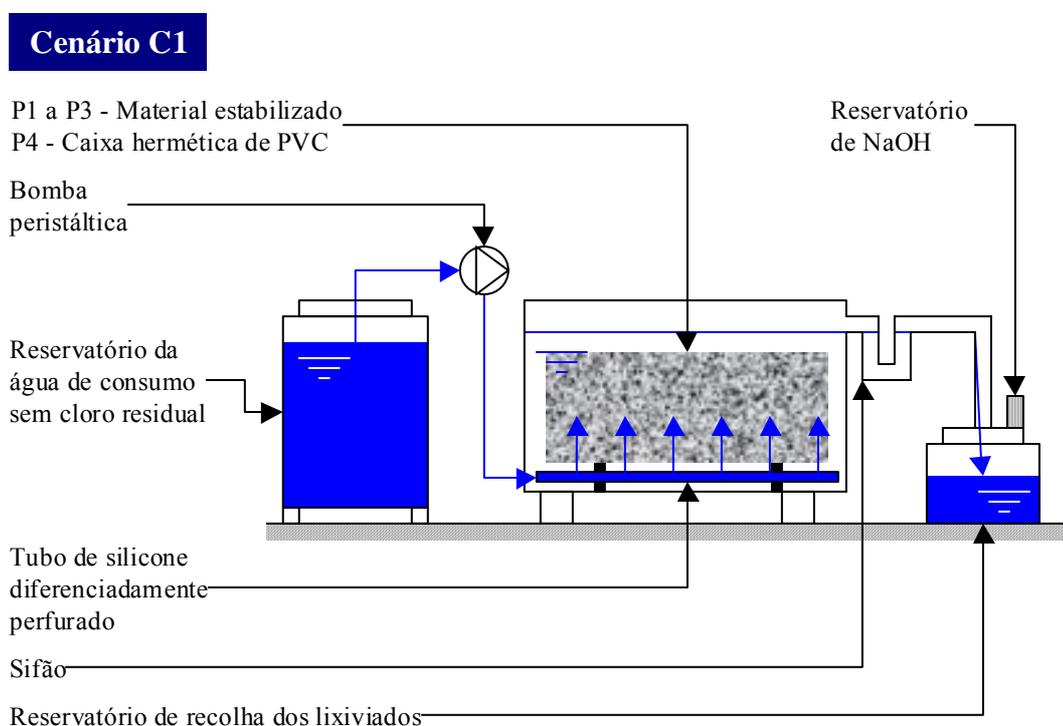


Figura 8.3 Esquematização dos pilotos P1 a P4, destinados ao estudo, a longo prazo, do comportamento à lixiviação dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, para o cenário C1 (Lapa *et al.*, 2001c)

Os pilotos P1 a P4 foram operados nestas condições durante um período ininterrupto de 380 dias. Na Fig. 8.4 apresentam-se alguns pormenores da fase de montagem e do início do ensaio de lixiviação nestes pilotos.

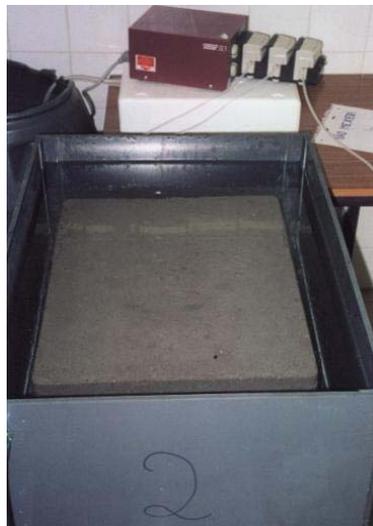


Figura 8.4 Pormenores da montagem dos pilotos P1 a P4 (em cima), da bomba peristáltica e do material B2/1 submerso em água, antes da selagem da tampa do piloto P2 (em baixo)

b) **Cenário C2** – De modo a simular-se este cenário, à escala laboratorial, foram construídos três pilotos (P5 a P7). Os pilotos P5 e P6 continham amostras dos materiais B2/1 e B2/2, respectivamente. O piloto P7 foi utilizado como ensaio de controlo, não contendo assim nenhuma das amostras dos novos materiais. Um volume equivalente ao volume das amostras dos novos materiais foi ocupado, no piloto P7, com uma caixa hermética de PVC.

Os pilotos P5 a P7 foram construídos em PVC, mas, ao contrário dos pilotos P1 a P4, a sua face superficial foi deixada em contacto directo com a atmosfera. Estes pilotos foram previamente lavados com água de consumo, a uma pressão de aproximadamente 5 bar, de

modo a reduzir-se uma possível contaminação dos lixiviados, pelos materiais utilizados na sua construção.

No fundo dos pilotos P5 a P7 foi colocada uma camada drenante de material silicioso (areão silicioso), com 5 cm de espessura, de granulometria fina (Fig. 8.5). O material silicioso foi previamente lavado com ácido nítrico, água de consumo e água destilada. Estes pilotos foram posteriormente preenchidos com um solo natural e com as amostras dos novos materiais (pilotos P5 e P6), ou com a caixa de PVC (piloto P7).



Figura 8.5 Camada drenante de material silicioso colocada no fundo dos pilotos P5 a P7

O solo natural foi colhido no *campus* da FCT, junto a um campo experimental de cultivo de sorgo. A colheita do solo envolveu a remoção da camada superficial de 5 cm e a crivagem, no local, do solo colhido abaixo desta profundidade, por um crivo com uma malha de 4 mm.

A caracterização do solo, relativamente a alguns parâmetros químicos, é apresentada mais adiante, no sub-capítulo dos “Resultados e Discussão”. Todavia, é possível indicar, neste ponto do trabalho, que o solo do *campus* da FCT é caracterizado por um valor de pH alcalino (pH em água = 8,5), um teor de carbono orgânico reduzido (< 1% em massa seca), uma percentagem de carbonatos relativamente elevada (20 a 25% em massa seca), teores de azoto kjeldahl inferiores a 1,0 g.kg⁻¹ e concentrações de fósforo e potássio, extractáveis pelo acetato de amónio, de 0,28 e 0,09 g.kg⁻¹, respectivamente (GDEH, 1992; Morais, 2003). Sob o ponto de vista da classificação e da textura, o solo do *campus* da FCT é um Cambissolo Cálcico (Instituto do Ambiente, 2004), com textura argilosa a franco-argilosa (GDEH, 1992; Morais, 2003).

Sobre a camada drenante foi colocada uma camada de solo com cerca de 4,5 cm de espessura (Fig. 8.6). Foram posteriormente colocadas as amostras dos novos materiais ou a caixa de PVC (Fig. 8.7).



Figura 8.6 Camada de solo crivado colocada sobre a camada drenante do material silicioso



Figura 8.7 Remoção dos materiais monolíticos dos moldes originais para posterior pesagem e colocação nos pilotos (à esquerda) e aspecto dos pilotos P5 e P6 após a colocação da camada superficial de solo crivado (à direita)

Os espaços vazios, entre as paredes dos pilotos e as superfícies das amostras ou da caixa de PVC, foram preenchidos com o solo crivado. As superfícies dos pilotos foram seguidamente cobertas com uma camada de cerca de 4,5 cm de solo crivado (Fig. 8.7). As colunas formadas pelo solo e pelos materiais sólidos, construídas mediante este

procedimento, tinham uma altura de aproximadamente 35 cm, excluindo a espessura do material drenante colocado no fundo dos pilotos.

No Quadro 8.2 apresentam-se as características físicas dos pilotos P5 a P7 e dos materiais colocados no seu interior.

Quadro 8.2 Dimensões dos pilotos P5 a P7 e características físicas dos materiais colocados no interior de cada um dos pilotos

Parâmetro	Códigos dos Pilotos		
	P5	P6	P7
Dimensões úteis dos pilotos			
Altura (cm)	35	35	35
Comprimento (cm)	50	50	50
Profundidade (cm)	70	70	70
Volume útil do piloto (cm ³)	122500	122500	122500
Volume de solo no interior do piloto (cm ³)	71540	71540	71540
Características dos novos materiais ensaiados			
Código do novo material	B2/1	B2/2	nenhuma amostra
Aplicação a que se destina o novo material	EMP	EMP	n.a. ⁽¹⁾
Massa húmida (kg)	93,3	82,0	n.a.
Teor de humidade (% m/m)	18	29	n.a.
Massa seca (kg)	76,5	58,2	n.a.
Altura (cm)	26	26	26 ⁽²⁾
Comprimento (cm)	40	40	40 ⁽²⁾
Profundidade (cm)	49	49	49 ⁽²⁾
Volume (cm ³)	50960	50960	50960 ⁽²⁾
Densidade (g.cm ⁻³)	1,50	1,14	n.a.
Área superficial (cm ²)	8548	8548	8548 ⁽²⁾
Início e fim dos ensaios de lixiviação			
Data de início (d/mês/ano)	15/3/2000	15/3/2000	15/3/2000
Data de conclusão (d/mês/ano)	28/3/2001	28/3/2001	28/3/2001

⁽¹⁾n.a.: não aplicável; ⁽²⁾ Dimensões da caixa hermética de PVC

Na Fig. 8.8 esquematiza-se um dos pilotos relativos ao cenário C2, indicando-se o circuito da água no seu interior.

Cenário C2

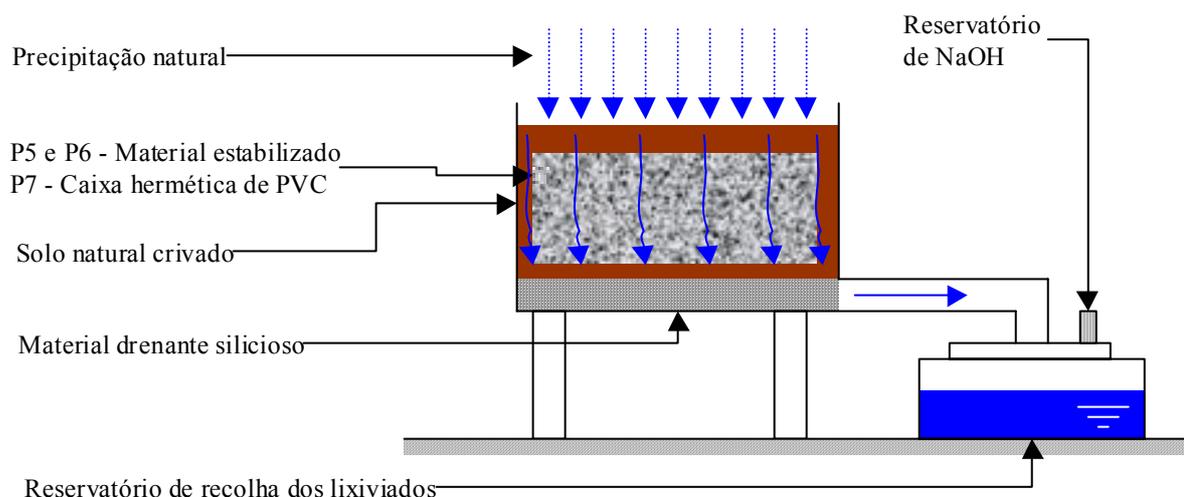


Figura 8.8 Esquematização dos pilotos P5 a P7, destinados ao estudo, a longo prazo, do comportamento à lixiviação dos materiais B2/1 e B2/2, para o cenário C2 (Lapa *et al.*, 2001c)

Os pilotos P5 a P7 foram colocados no exterior dos laboratórios da UBiA, de modo a estarem em contacto directo com uma atmosfera natural e a receberem precipitação natural directa sobre as suas superfícies livres.

Sempre que ocorreu precipitação e que esta gerou lixiviados, estes foram recolhidos em reservatórios que dispunham de uma válvula para trocas gasosas, constituída por um reservatório com NaOH sólido, para absorção do CO₂ atmosférico.

Os pilotos P5 a P7 foram colocados num terraço localizado no topo do edifício departamental, do *campus* da FCT/UNL. A este terraço tinham acesso restrito os técnicos que controlaram os ensaios de lixiviação, realizados nestes pilotos.

Os pilotos P5 a P7 foram operados sob as condições anteriormente referidas durante um período ininterrupto de cerca de 380 dias. A medição da pluviosidade e da sua qualidade foram efectuadas através dos volumes de água recolhidos no piloto P10, o qual é descrito seguidamente, no cenário C3.

- c) **Cenário C3** – A simulação deste cenário, sob condições laboratoriais, foi efectuada através da construção de três pilotos, designados por P8 a P10. De modo semelhante aos anteriores, os pilotos P8 a P10 foram construídos em PVC e, identicamente ao que foi

referido para os pilotos do cenário C2, as suas superfícies superiores não foram seladas, tendo-se permitido o contacto directo com a atmosfera.

No piloto P8 foi introduzida uma amostra monolítica do material B2/2 e no piloto P9, uma amostra monolítica do material B2/1. Os materiais foram directamente colocados sobre a superfície do fundo dos pilotos, a qual apresentava uma ligeira inclinação para o lado direito dos pilotos, de modo a promover o contacto da precipitação, que caía sobre a superfície livre do interior dos pilotos, com as superfícies dos materiais.

No piloto P10 não foi colocado nenhum material, tendo este servido como ensaio de controlo dos volumes de precipitação, que ocorreram durante o ensaio de lixiviação, bem como das características químicas e ecotoxicológicas da precipitação recolhida no reservatório de recolha.

No Quadro 8.3 apresentam-se as características físicas dos pilotos e dos materiais ensaiados em cada um destes pilotos.

Na Fig. 8.9 apresenta-se uma imagem dos materiais B2/2 e B2/1 no interior dos pilotos P8 e P9, respectivamente.

Os pilotos P8 a P10 foram colocados no exterior dos laboratórios da UBiA, em contacto directo com a atmosfera exterior, tendo sido utilizado o mesmo terraço onde foram colocados os pilotos P5 a P7. Na Fig. 8.10 apresenta-se um esquema dos pilotos P8/P9 e P10, indicando-se o circuito da água no seu interior.

Os ensaios de lixiviação, realizados nos pilotos P8 e P9, tiveram uma duração inferior à dos restantes ensaios (138 dias), dado que os materiais monolíticos, ensaiados nestes pilotos, foram previamente submetidos a um processo de carbonatação acelerado, por contacto com ar enriquecido com CO₂.

Os materiais foram produzidos em França, nas instalações da Inertec, tendo sido posteriormente transferidos para os laboratórios do Ibac – Universidade Técnica de Aachen para serem submetidos ao processo acelerado de carbonatação. Foram posteriormente enviados para os laboratórios da UBiA, para serem submetidos aos ensaios de lixiviação acima referidos. Assim, apenas foi possível iniciar a operação dos pilotos P8 e P9 a 10 de Novembro de 2000. A operação do piloto P10 foi iniciada em simultâneo com os pilotos P5 a P7.

Quadro 8.3 Dimensões dos pilotos P8 a P10 e características físicas dos materiais colocados no interior de cada um dos pilotos

Parâmetro	Códigos dos Pilotos		
	P8	P9	P10
Dimensões úteis dos pilotos			
Altura (cm)	35	35	35
Comprimento (cm)	50	50	50
Profundidade (cm)	70	70	70
Volume útil do piloto (cm ³)	122500	122500	122500
Volume vazio (cm ³)	109760	117040	122500
Características dos novos materiais ensaiados			
Código do novo material	B2/2	B2/1	nenhuma amostra
Aplicação a que se destina o novo material	EMP	EMP	n.a. ⁽¹⁾
Massa húmida (kg)	18,8	7,4	n.a.
Teor de humidade (% m/m)	28	18	n.a.
Massa seca (kg)	13,5	6,1	n.a.
Altura (cm)	6,5	6,5	n.a.
Comprimento (cm)	40	21	n.a.
Profundidade (cm)	49	40	n.a.
Volume (cm ³)	12740	5460	n.a.
Densidade (g.cm ⁻³)	1,06	1,12	n.a.
Área superficial (cm ²)	5077	2473	n.a.
Início e fim dos ensaios de lixiviação			
Data de início (d/mês/ano)	10/11/2000	10/11/2000	15/3/2000
Data de conclusão (d/mês/ano)	28/3/2001	28/3/2001	28/3/2001

⁽¹⁾n.a.: não aplicável



Figura 8.9 Amostras monolíticas B2/2 (à esquerda) e B2/1 (à direita) no interior dos pilotos P8 e P9, respectivamente

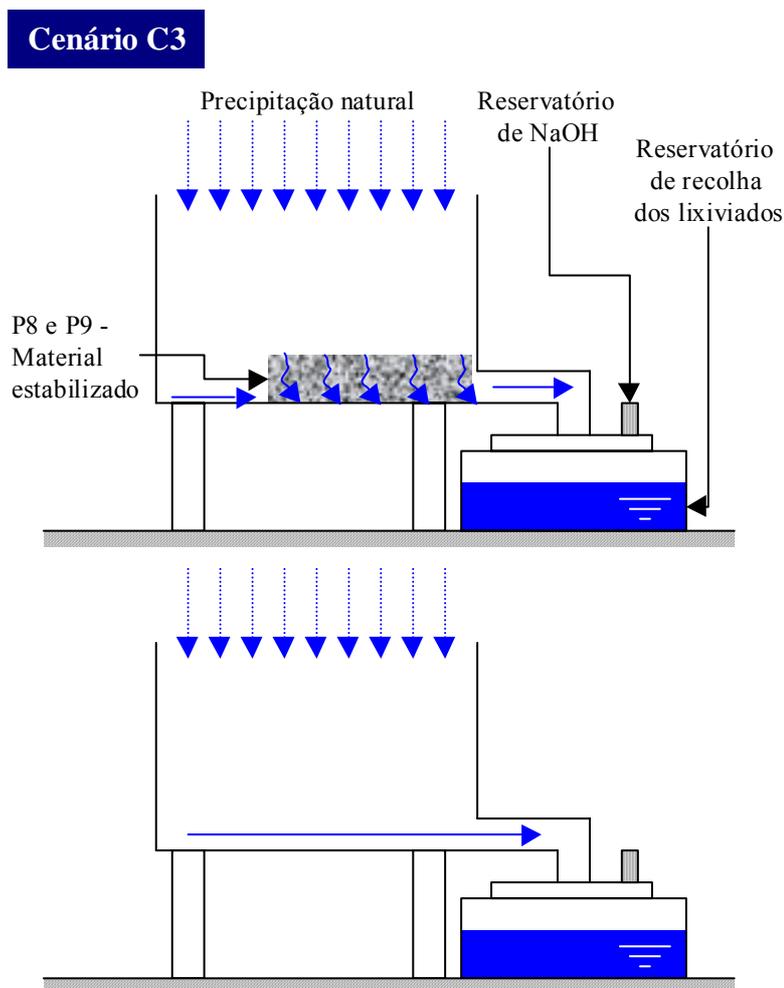


Figura 8.10 Esquematização dos pilotos P8 e P9 (em cima) e P10 (em baixo), destinados ao estudo, a longo prazo, do comportamento à lixiviação dos materiais B2/1 e B2/2, para o cenário C3 (Lapa *et al.*, 2001c)

O processo de carbonatação acelerada foi realizado com o objectivo de simular o processo de carbonatação que é previsível que ocorra, aquando do enchimento dos fossos das pedreiras, devido ao contacto dos materiais de enchimento com a atmosfera.

8.4.2 Medição do teor de humidade nos materiais ensaiados

Os teores de humidade dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, apresentados nos Quadros 8.1 a 8.3, foram determinados em “provetes” cilíndricas, com dimensões de 4 cm de diâmetro por 8 cm de altura. Estas “provetes” acompanhavam os materiais monolíticos, aquando da sua recepção no laboratório da UBiA e foram preparadas nos mesmos ciclos de produção dos materiais monolíticos a que estavam associadas. Assim, é possível considerar que as amostras cilíndricas eram representativas dos materiais monolíticos, pelo que se admitiu que os seus

teores de humidade eram idênticos aos teores das amostras monolíticas submetidas ao ensaio de lixiviação.

As “provetes” cilíndricas foram segmentadas por acção de um martelo manual e, posteriormente, trituradas num moinho triturador, da marca “Komet”. A trituração foi realizada de modo a que mais de 95%, da massa húmida de cada “provete”, atravessasse um peneiro de malha igual a 4 mm.

O teor de humidade das amostras foi determinado por secagem do material segmentado, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, até à obtenção de massa constante. A secagem foi realizada numa estufa da marca “Mettler”, com circulação de ar.

8.4.3 Colheita e colocação do solo nos pilotos P5 a P7

A colheita do solo utilizado nos pilotos P5 a P7 envolveu a remoção da camada orgânica, depositada na sua superfície, e a decapagem do solo até cerca de 5 cm de profundidade. O solo colhido correspondeu à camada situada entre os 5 e os 20 cm de profundidade.

O solo colhido foi crivado no local da colheita, por um crivo de malha igual a 4 mm. A fracção do solo de tamanho superior a 4 mm foi rejeitada, tendo-se aproveitado a fracção com partículas de tamanho inferior àquela.

A colocação do solo nos pilotos envolveu uma nova crivagem pelo mesmo crivo, com malha de 4 mm. O solo foi colocado por camadas sucessivas de 5 cm. Após a colocação de cada uma das camadas, procedeu-se à adição de água desionizada, de modo a conseguir-se a sua saturação e compactação.

Após a colocação da camada superficial do solo sobre os materiais monolíticos (pilotos P5 e P6) e sobre a caixa hermética de PVC (piloto P7), procedeu-se, igualmente, à saturação desta camada com água desionizada. Foi posteriormente adicionada água desionizada na superfície dos três pilotos, a qual foi distribuída de modo uniforme, até se observar escoamento nos colectores de condução aos recipientes de recolha dos lixiviados. Nesse momento, considerou-se que as colunas de solo, nos pilotos, tinham atingido a capacidade de campo, tendo-se dado início ao ensaio de lixiviação.

8.4.4 Caracterização físico-química do solo utilizado nos pilotos P5 a P7

No Quadro 8.4 são apresentados os parâmetros físico-químicos que foram analisados no solo crivado, utilizado nos pilotos P5 a P7, bem como as metodologias analíticas a que se recorreu para a sua quantificação.

8.4.5 Caracterização química dos lixiviados dos pilotos P1 a P10

No decurso dos ensaios de lixiviação, procedeu-se à colheita de amostras dos lixiviados, recolhidos nos reservatórios destinados à sua recepção.

As amostras dos lixiviados foram caracterizadas para o conjunto de parâmetros químicos indicados no Quadro 8.5. Neste quadro são também resumidas as metodologias analíticas utilizadas na quantificação daqueles parâmetros.

Uma explicação mais detalhada dos procedimentos metodológicos, associados a cada um dos métodos analíticos, indicados no Quadro 8.5, foi apresentada no capítulo 4.

8.4.6 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos pilotos P1 a P10

No momento da colheita das amostras dos lixiviados, destinadas à caracterização química, foram também colhidas amostras para a sua caracterização ecotoxicológica. Os parâmetros ecotoxicológicos, analisados nos lixiviados, são indicados no Quadro 8.6, bem como as normas utilizadas para a realização dos bioensaios.

Os detalhes técnicos das metodologias enunciadas no Quadro 8.6 e as formas de cálculo dos valores de CE_{50} e CI_{50} foram descritos no sub-capítulo 4.3.6.

8.4.7 Materiais submetidos aos ensaios de lixiviação de longa duração

Tal como se indicou nos Quadros 8.1 a 8.3, os materiais submetidos aos ensaios de lixiviação, anteriormente descritos, foram os relativos aos códigos B2/1, B2/2 e B3/1. Os dois primeiros destinavam-se ao enchimento de antigas zonas de extracção mineral, enquanto que o segundo se destinava à construção de paredes diafragma.

Estes materiais foram produzidos nas instalações da Inertec (Paris, França), de acordo com as formulações indicadas no Quadro 5.1, da presente dissertação. O material B2/1 correspondeu à formulação 5811, o material B2/2, à formulação 5845, e o material B3/1, à formulação 5934.

Quadro 8.4 Parâmetros físico-químicos analisados no solo crivado e metodologias analíticas utilizadas para a sua quantificação

Parâmetro químico	Norma/Ref. bibliog.	Metodologia	Princípio do método/Principal equipamento utilizado
Carbonatos	NF ISO 10693 (1995)	Volumetria	Um determinado volume de HCl, 4 M, foi adicionado a uma amostra do solo. O volume de CO ₂ formado foi medido pela utilização de um sistema de “Scheibler” e comparado com o volume de dióxido de carbono libertado por carbonato de cálcio de pureza analítica.
Condutividade	NF ISO 11265 (1995)	Electrometria	5 g de uma amostra do solo foram suspensos em 50 mL de água desionizada. A suspensão foi agitada durante 1 hora. A condutividade foi medida nesta suspensão por recurso a um eléctrodo de bancada da marca “ORION”, com correcção de temperatura.
C-orgânico	Walkley e Black (1934)	Volumetria após oxidação prévia com dicromato de potássio	A matéria orgânica do solo foi oxidada por acção do dicromato de potássio (1 N), em meio acidificado com ácido sulfúrico concentrado. O excesso de dicromato de potássio foi titulado com sulfato ferroso amoniacal, na presença de ferroína.
Humidade	NF ISO 11465 (1994)	Gravimetria	Uma determinada massa húmida da amostra do solo crivado foi seca a 103±2°C, até à obtenção de peso constante. A diferença de pesos entre a massa húmida inicial e a massa seca final permitiu determinar a matéria seca do solo e percentagem de humidade, no momento da preparação dos pilotos P5 a P7. As secagens foram efectuadas em estufas “Mettmert”, com circulação de ar, e as pesagens foram realizadas em balanças da marca “Mettler-Toledo”.
N-Kjeldahl	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Volumetria por recurso ao ácido bórico e ao ácido sulfúrico	O azoto amoniacal e o azoto orgânico, presentes numa amostra do solo, foram mineralizados por digestão com ácido sulfúrico concentrado. O azoto amoniacal foi removido do digerido, a pH 10, sob a forma de amoníaco, por uma corrente de vapor quente. O amoníaco foi retido numa solução de ácido bórico, dando origem à formação de iões borato que conferiram uma cor verde à solução de retenção do azoto. A quantificação do azoto amoniacal foi efectuada pela titulação dos iões borato com ácido sulfúrico. A destilação do digerido foi realizada num destilador de corrente de vapor quente, da marca “Tecator”, modelo “Kjeltec 1002”.
pH (em água e em KCl)	NF ISO 10390 (1994)	Potenciometria	5 g de uma amostra do solo foram suspensos em 50 mL de água desionizada ou em 25 mL de KCl 1M. As suspensões foram agitadas durante 1 hora. O pH foi medido em ambas as suspensões por utilização de um eléctrodo de vidro, com eléctrodo de referência incorporado e com correcção de temperatura, da marca “ORION”, modelo “ROSS”.
P-total	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Colorimetria	O fósforo orgânico, presente numa amostra de solo, foi mineralizado por digestão com ácido sulfúrico concentrado. O fósforo inorgânico, presente nos digeridos, foi posteriormente quantificado por colorimetria, a 880 nm, por recurso ao ácido ascórbico e a um agente redutor composto por molibdato de amónio e tartarato de potássio e antimónio.

Quadro 8.5 Parâmetros químicos analisados nos lixiviados dos pilotos P1 a P10, normas utilizadas e resumo das metodologias analíticas (Lapa *et al.*, 2001c)

Parâmetro químico	Norma	Metodologia
Cl ⁻	ISO 9297 (1989)	Volumetria por complexação com nitrato de prata
COD	ISO 8245 (1987) APHA, <i>et al.</i> (1996)	Oxidação por combustão e detecção por IV
Condutividade	ISO 7888 (1985)	Electrometria
N-NH ₄ ⁺	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Volumetria por recurso ao ácido bórico e ao ácido sulfúrico
pH	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Potenciometria
SO ₄ ²⁻	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Turbidimetria
Al	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (8-hidroxiquinolina) e extracção com um solvente orgânico (MIBK)
As	APHA, <i>et al.</i> (1996)	Formação de hidretos e quantificação por EAA
Cd Cu Ni Pb Zn	ISO 8288 (1986)	EAA com chama, após reacção com um agente quelante (APDC) e extracção com um solvente orgânico (MIBK) (método B)
Cr (total)	ISO 9174 (1990)	EAA com chama (método A)
Cr (VI)	NF T90-043 (1988)	Espectrofotometria de absorção molecular
Fe	APHA, <i>et al.</i> (1996)	EAA com chama
Hg	ISO 5666/1 (1983)	EAA sem chama pela técnica do vapor frio

Quadro 8.6 Parâmetros ecotoxicológicos analisados nos lixiviados dos pilotos P1 a P10 e normas utilizadas (Lapa *et al.*, 2001c)

Parâmetro ecotoxicológico	Norma
Ensaio de curto termo ou de toxicidade aguda	
Inibição da luminescência da bactéria <i>V. fischeri</i>	ISO 11348-3 (2003)
Inibição da mobilidade do crustáceo <i>D. magna</i>	ISO 6341 (1989)
Ensaio de longo termo ou de toxicidade crónica	
Inibição do crescimento da microalga <i>P. subcapitata</i>	ISO 8692 (1989)
Inibição da germinação de sementes da espécie <i>L. sativa</i>	NF X31-201 (1982)

Os materiais monolíticos, destinados ao ensaio de lixiviação realizado sob o cenário C3, foram primeiramente enviados para os laboratórios do Ibac – Universidade Técnica de Aachen (Aachen, Alemanha), onde foram submetidos a um processo acelerado de carbonatação. Só depois da realização deste processo, estes materiais foram enviados para os laboratórios da UBiA.

Os materiais foram transportados em caixas de polietileno (PE). Após o período de endurecimento, as superfícies livres destes materiais foram cobertas com uma película de plástico, para reduzir o contacto com a atmosfera exterior e prevenir o processo de carbonatação. Os materiais monolíticos foram enviados sob esta forma, por via aérea, para Portugal.

8.5 Resultados e Discussão

8.5.1 Cenário C1

8.5.1.1 Caracterização química dos lixiviados

Nas Figuras 8.11 e 8.12 apresentam-se as evoluções dos valores dos parâmetros pH e condutividade, bem como das concentrações do COD, cloretos, azoto amoniacal, sulfatos e alumínio, nos lixiviados dos pilotos P1 a P4, ao longo do ensaio de lixiviação de longo termo. O decurso do ensaio de lixiviação foi expresso em função da razão L/A acumulada, a qual é apresentada, nestas figuras, em litros de lixiviante por metro quadrado do material submetido a ensaio.

As concentrações dos parâmetros COD, cloretos, azoto amoniacal, sulfatos e alumínio foram posteriormente expressos em termos da sua emissão por unidade de área dos materiais ensaiados, tendo sido convertidos a massa emitida (mg) por metro quadrado de cada um dos novos materiais. As emissões acumuladas foram seguidamente calculadas e determinados os respectivos logaritmos. As evoluções dos logaritmos das emissões acumuladas, em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas, são apresentadas nas Figuras 8.13 e 8.14.

Os lixiviados dos materiais B2/1 (piloto P2), B2/2 (piloto P3) e B3/1 (piloto P1) apresentaram valores de pH com carácter claramente básico, com valores iniciais de aproximadamente 12. Com o aumento da razão L/A, observou-se uma redução progressiva dos valores do pH dos lixiviados destes materiais.

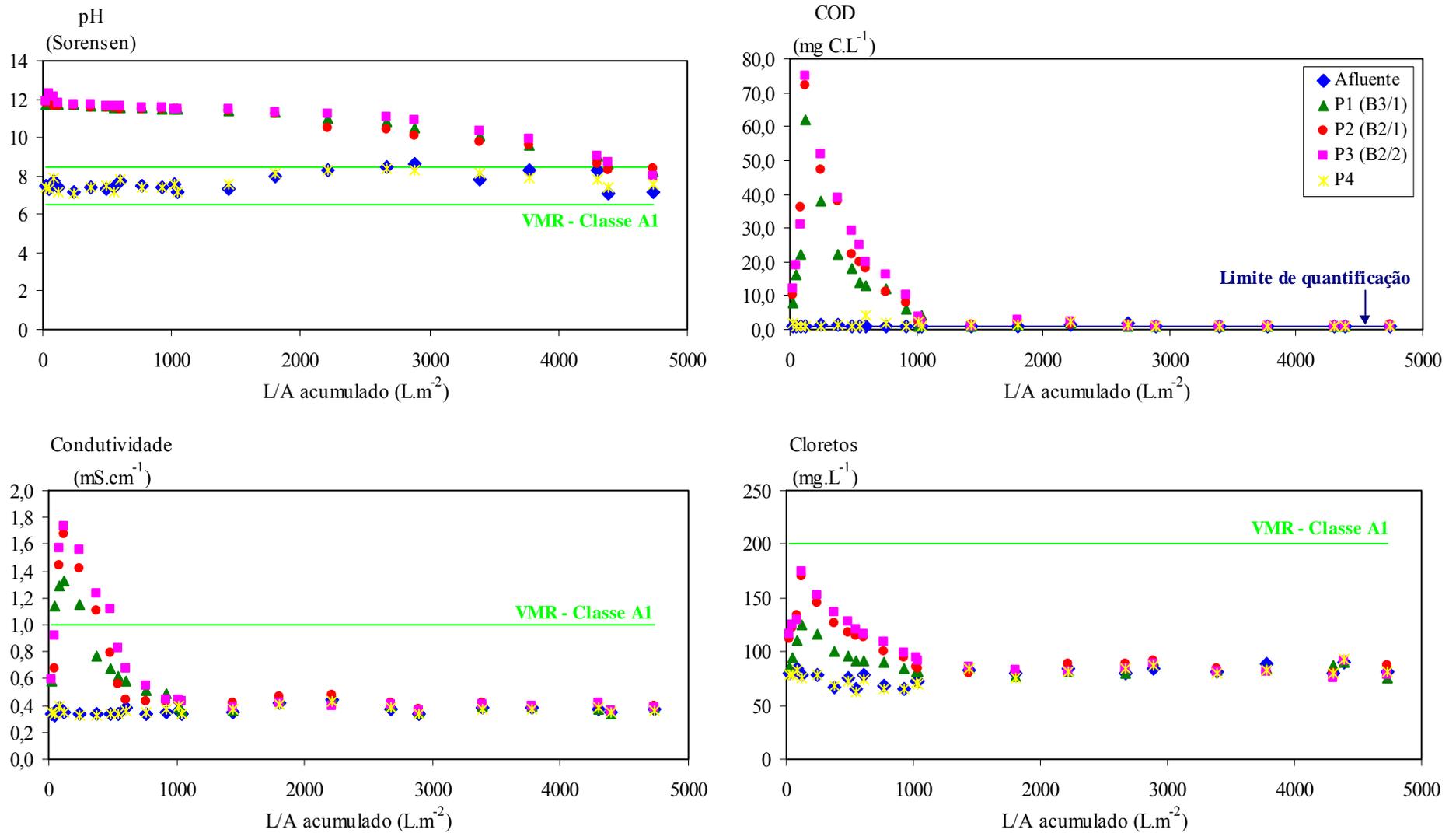


Figura 8.11 Evolução dos valores de pH e condutividade e das concentrações de COD e cloretos no afluente e nos lixiviados dos pilotos P1 a P4, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

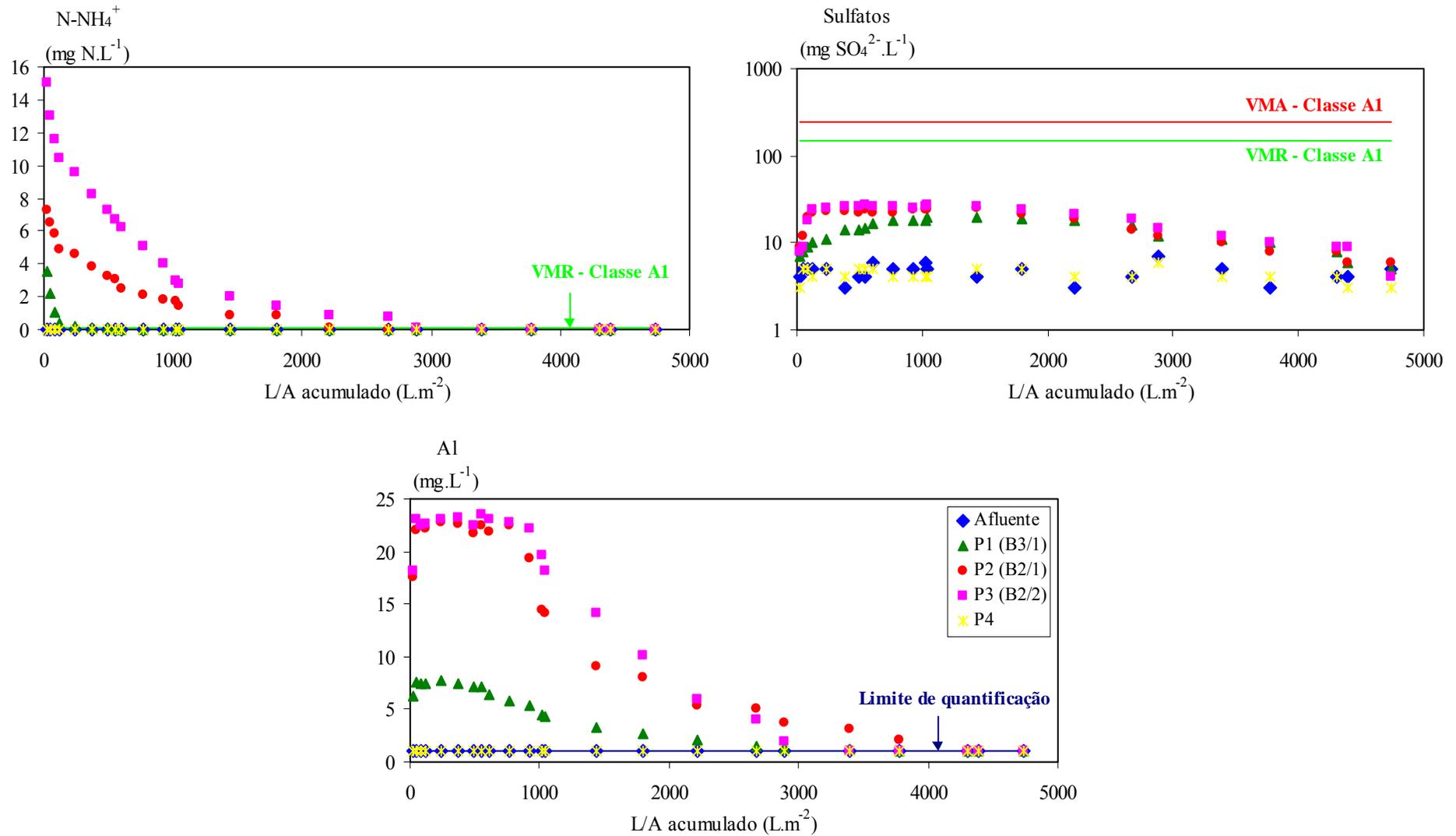


Figura 8.12 Evolução das concentrações de $N-NH_4^+$, SO_4^{2-} e Al no afluente e nos lixiviados dos pilotos P1 a P4, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

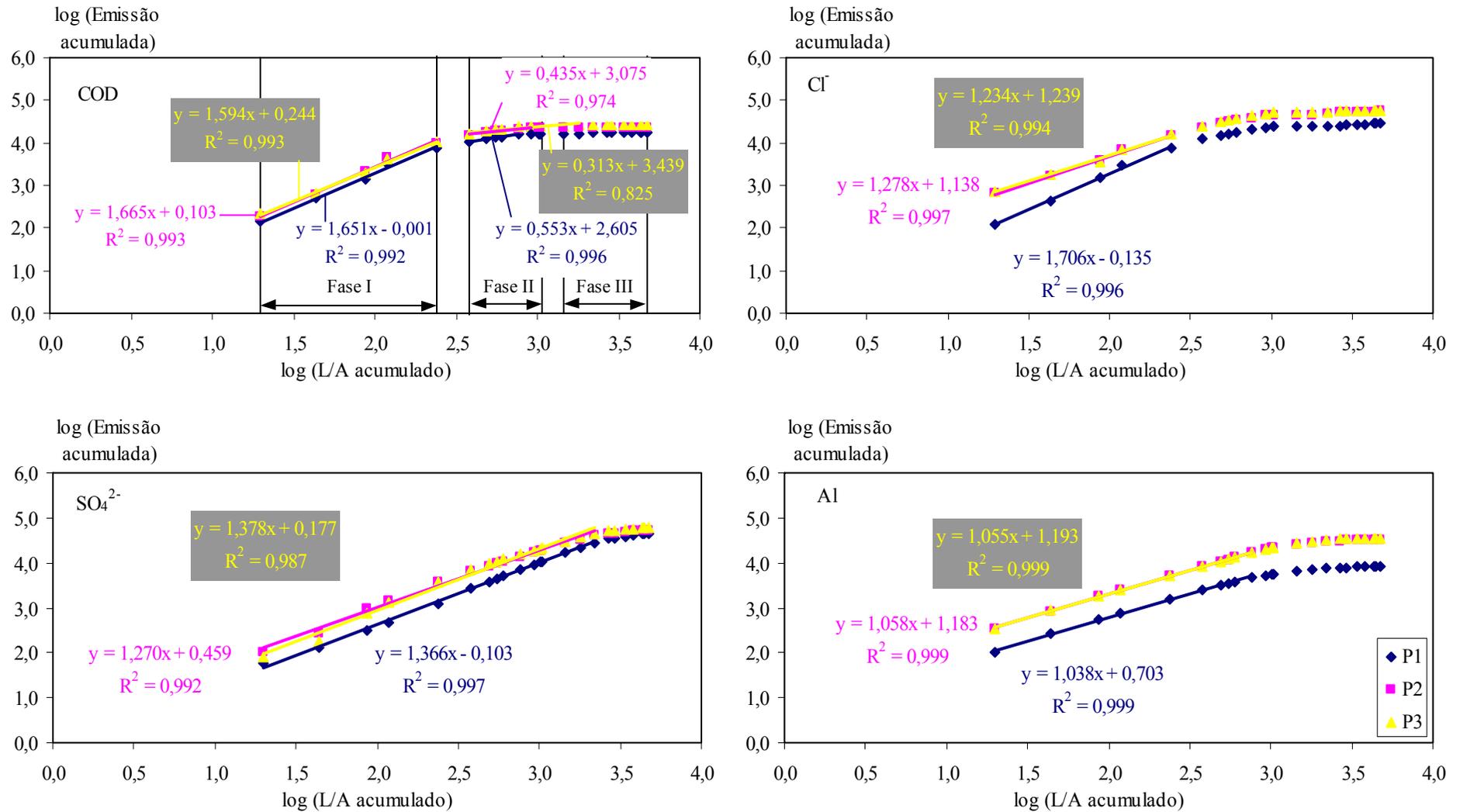


Figura 8.13 Variação dos logaritmos das emissões acumuladas de COD, Cl⁻, SO₄²⁻ e Al em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas, ao longo dos ensaios de lixiviação de longo prazo, nos pilotos P1, P2 e P3

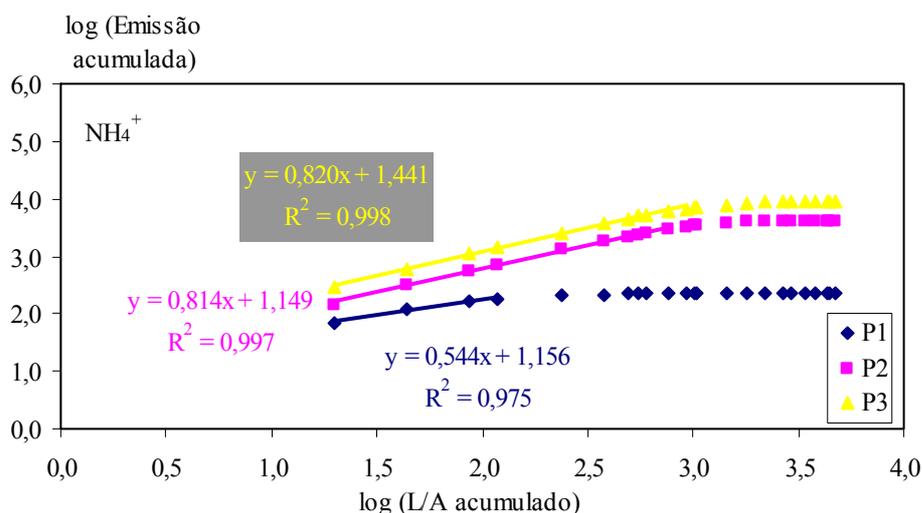


Figura 8.14 Variação dos logaritmos das emissões acumuladas de NH_4^+ em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas, ao longo dos ensaios de lixiviação de longo prazo, nos pilotos P1, P2 e P3

Todavia, essa redução foi pouco acentuada até cerca dos 2000 L.m^{-2} , tendo-se atingido um valor próximo do valor do pH do lixiviante afluente, apenas no final do ensaio ($\text{L/A acumulado} \cong 4700 \text{ L.m}^{-2}$; tempo de ensaio, $t \cong 380 \text{ d}$).

Os valores elevados do pH, registados nos lixiviados destes materiais, são idênticos aos que foram registados nos ensaios de biolixiviação, sendo característicos deste tipo de materiais estabilizados/solidificados, nos quais se utilizam matrizes de cimento como base do processo de estabilização química e de solidificação.

Possivelmente, a redução do pH, ao longo do ensaio, foi devida à redução progressiva da emissão de óxidos e hidróxidos, a partir das matrizes dos novos materiais. A situação na qual os valores do pH dos lixiviados foram semelhantes aos valores do pH do lixiviante equivale à exaustão, nas matrizes solidificadas, da fracção solúvel das espécies químicas responsáveis pelos elevados valores do pH.

Essa exaustão ocorre na fracção de óxidos e hidróxidos solúveis e na camada da matriz sólida que efectivamente é humedecida pela água do lixiviante. Significa isto que existirá, muito provavelmente, uma fracção destes compostos, que devido à sua localização no interior das matrizes ou à sua complexação química com outras substâncias, não será emitida para o lixiviante.

No gráfico da evolução do pH (Fig. 8.11), são também apresentados os valores máximos recomendados (VMR) para o pH, que se encontram definidos no Anexo II da Directiva do Conselho nº 75/440/CEE, de 16 de Junho de 1975, e no Anexo I do Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto, para a classe A1 das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano.

Nos gráficos em que se apresentam os valores máximos recomendados (VMR) e/ou os valores máximos admissíveis (VMA), optou-se por se utilizar o critério de qualidade relativo às águas doces superficiais, por não se encontrar legislado os critérios de qualidade para águas subterrâneas. Deu-se destaque à classe de qualidade A1, por ser esta a classe de água que implica a melhor qualidade do recurso hídrico a ser utilizado na produção de água para consumo humano. Assim, o princípio utilizado foi o da prevenção da protecção da qualidade dos recursos hídricos (subterrâneos e superficiais) que são ou que poderão vir a ser utilizados, como recursos de água bruta, para a produção de água para o consumo humano.

Comparando os valores do pH dos lixiviados, dos pilotos P1 a P3, com os valores máximos recomendados, verifica-se que aqueles foram, durante a quase totalidade do ensaio, superiores a estes. Seria, assim, de admitir que aqueles materiais seriam susceptíveis de induzir uma alteração das condições químicas das águas subterrâneas, com as quais possam vir a estar em contacto directo. Todavia, é necessário salientar que estes valores elevados do pH dos lixiviados dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1 são característicos dos materiais que têm como estrutura base as matrizes de cimento. Tal como se registou no ensaio de biolixiviação, os lixiviados dos novos materiais apresentaram valores idênticos aos registados para os lixiviados dos materiais de referência. Deste modo, não é de prever que o impacto gerado pelo pH dos lixiviados dos novos materiais, na qualidade dos recursos hídricos subterrâneos, seja significativamente diferente do que está associado aos materiais clássicos, habitualmente utilizados nas mesmas aplicações.

Relativamente à condutividade dos lixiviados, observou-se um aumento muito acentuado dos seus valores, nas primeiras quatro razões L/A acumuladas. Estes encontram-se associados à fase de desenvolvimento de um equilíbrio entre as matrizes sólidas dos materiais e o líquido lixiviante. Em termos práticos, a submersão dos materiais estabilizados/solidificados num meio líquido lixiviante, conduz, habitualmente, ao humedecimento progressivo das matrizes sólidas e ao estabelecimento de uma fase de dinâmica instável, entre a fase sólida e a fase líquida. Essa fase é caracterizada pelo avanço progressivo do meio aquoso no interior da

matriz solidificada e pela emissão, para a fase líquida, de concentrações crescentes das espécies químicas facilmente solúveis e fracamente retidas na matriz sólida.

A aplicação de um caudal contínuo aos pilotos gera a renovação do meio líquido, em contacto com as matrizes sólidas, sendo assim possível reduzir o efeito de saturação do meio lixiviante, pelas espécies químicas libertadas pelos materiais. A renovação permanente do meio lixiviante e a sua progressiva penetração nas matrizes solidificadas traduzir-se-ão pelo aumento progressivo das concentrações das espécies químicas, de maior mobilidade, nos lixiviados dos pilotos, em particular para os valores mais baixos da razão L/A.

Esta situação foi claramente observada para o COD, para os cloretos, para os sulfatos e para o alumínio. Em termos globais, observou-se um aumento das concentrações destes parâmetros, para os quatro valores iniciais da razão L/A acumulada. Este aumento das concentrações de cloretos, sulfatos e COD, para os valores mais baixos da razão L/A, justifica claramente o aumento da condutividade, para estes mesmos valores de L/A.

No caso do azoto amoniacal, não foi possível observar esta fase inicial de aumento dos seus teores, nos lixiviados dos pilotos P1 a P3, devido provavelmente a dois factores principais. Por um lado, a elevada solubilidade desta forma de azoto conduz geralmente à sua rápida dissolução no meio lixiviante, observando-se elevadas concentrações nos lixiviados, mesmo para as mais reduzidas razões L/A. Por outro lado, a existência de valores de pH elevados nos lixiviados pode conduzir à sua conversão para NH_3 e à conseqüente passagem para a fase gasosa, registando-se uma diminuição acentuada da sua concentração nos lixiviados dos pilotos.

Após se ter atingido um equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida, isto é, após se ter atingido a profundidade de máxima penetração do lixiviante nas matrizes solidificadas, as concentrações das espécies químicas, nos lixiviados dos pilotos, podem passar a depender de outros processos físicos e químicos. Alguns dos processos mais importantes, que condicionam a emissão de diferentes espécies químicas a partir das matrizes solidificadas, são a sua solubilidade no meio lixiviante e a difusão a partir do interior das matrizes para o meio líquido exterior. A acção destes parâmetros físico-químicos afecta a evolução das concentrações daquelas espécies, ao longo das razões L/A aplicadas.

Para os parâmetros COD e cloretos, a diminuição das suas concentrações foi relativamente acentuada entre as razões L/A de 120 L.m^{-2} e de 1000 L.m^{-2} . Aliás, é possível indicar que, após a razão L/A de 1000 L.m^{-2} , deverá ter ocorrido a depleção destes constituintes nas

matrizes dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, uma vez que as suas concentrações passaram a ser praticamente iguais às concentrações nos lixiviados do piloto de controlo (P4). Já para o caso do azoto amoniacal, a depleção desta forma de azoto, na matriz sólida dos materiais solidificados, deverá ter ocorrido apenas para uma razão L/A de cerca de 2800 L.m⁻².

Comparando os valores da condutividade dos lixiviados dos pilotos P1 a P3, com o VMR para a classe de qualidade A1, verifica-se que, entre as razões L/A de 87 e de 490 L.m⁻², os valores registados nos lixiviados foram superiores àquele VMR. Todavia, tal como foi indicado para o pH, também para o caso da condutividade os valores registados nos lixiviados são característicos dos materiais cujas matrizes são constituídas por cimento. Foram aliás registados, nos ensaios de biolixiviação, valores de condutividade para os materiais B2/1, B2/2 e B3/1 idênticos aos registados para os materiais de referência. Deste modo, não é previsível que o impacto gerado pela condutividade dos lixiviados dos novos materiais, na qualidade dos recursos subterrâneos, seja significativamente diferente do que se encontra associado aos materiais classicamente utilizados na recuperação de antigas zonas de extracção mineral e na construção de paredes diafragma.

Uma conclusão idêntica a esta é possível ser apresentada para o caso do azoto amoniacal.

Relativamente aos cloretos, é possível concluir que todos os teores determinados, nos lixiviados dos pilotos P1 a P3, foram inferiores ao VMR daquela classe de qualidade de água.

No que concerne aos sulfatos e ao alumínio, estes parâmetros apresentaram uma evolução diferente dos parâmetros anteriormente discutidos. Após se ter registado um aumento das suas concentrações para as primeiras razões L/A, a sua emissão, a partir das matrizes sólidas dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, gerou uma fase caracterizada por concentrações praticamente constantes, com o aumento da razão L/A. Para o caso dos sulfatos essa fase prolongou-se até à razão L/A de 2200 L.m⁻², enquanto que para o Al essa fase não ultrapassou a razão L/A de 1000 L.m⁻².

Após a ocorrência desta fase, a aplicação contínua de lixiviante, sobre a matriz dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, deverá ter conduzido à redução progressiva das concentrações dos sulfatos e do Al nas matrizes solidificadas, tendo-se observado uma redução acentuada das suas concentrações nos lixiviados dos pilotos P1 a P3. Essa redução ocorreu até à depleção completa das fracções disponíveis dos sulfatos e do Al, nas matrizes daqueles materiais. A depleção completa da fracção disponível dos sulfatos terá coincido com a última razão L/A aplicada. No caso do Al esta situação terá ocorrido a partir da razão L/A de 3780 L.m⁻².

A comparação das concentrações de sulfatos, nos lixiviados dos pilotos P1 a P3, com os VMR e VMA, para a classe A1 das águas doces superficiais, destinadas à produção de água para consumo humano, permite concluir que os teores obtidos foram inferiores a ambos os valores limite, para todos os L/A aplicados.

Os gráficos das evoluções dos logaritmos das emissões acumuladas, em função dos logaritmos da razão L/A acumulada (Figuras 8.13 e 8.14), permitem avaliar o tipo de emissões que ocorreram a partir das matrizes sólidas dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1. Para todos os parâmetros, com excepção dos sulfatos e do azoto amoniacal, são claramente visíveis três fases distintas na sua emissão, a partir das matrizes solidificadas. Essas fases são evidenciadas nas curvas de emissão do COD, a partir dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1 (Fig. 8.13). Para os restantes parâmetros apresentam-se apenas as regressões lineares correspondentes à primeira fase da emissão.

A primeira fase (designada por Fase I) caracteriza-se por um aumento acentuado do valor do logaritmo da emissão acumulada, em função do aumento do logaritmo da razão L/A. Esta fase é devida à rápida dissolução destes compostos e elementos químicos, na fase inicial do ensaio de lixiviação, aquando do estabelecimento do equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida. Neste situação, a emissão das substâncias químicas é superior à sua difusão, a partir da matriz sólida, e deve-se, fundamentalmente, à rápida dissolução dos constituintes da camada superficial dos materiais, com a qual o lixiviante contacta directamente.

A Fase I é caracterizada por declives da recta log (emissão acumulada) vs log (L/A acumulado) superiores a 1. Segundo Chandler *et al.* (1997) e Schreurs (2003), estes declives estão efectivamente associados à rápida dissolução dos componentes da superfície do material.

Após ter sido atingido o equilíbrio dinâmico, entre a fase sólida e a fase líquida, e após os constituintes livres, da camada superficial, terem sido libertados para o exterior das matrizes, a emissão prosseguiu em função da difusão dos constituintes que se encontravam nas camadas mais internas das matrizes sólidas (Fase II). Esta fase, designada habitualmente por emissão controlada por difusão, caracteriza-se por declives da recta log (emissão acumulada) vs log (L/A acumulado) inferiores aos da fase anterior, atingindo, em termos médios, valores próximos de 0,5.

Considera-se, todavia, que os valores dos declive compreendidos entre 0,35 e 0,60 podem ser considerados como sendo representativos de uma fase de emissão controlada por difusão (Schreurs, 2003).

A última fase (Fase III) corresponde à depleção completa das substâncias em estudo, nas matrizes dos materiais estabilizados/solidificados, apresentando o declive da recta \log (emissão acumulada) vs \log (L/A acumulado) um valor praticamente nulo.

No caso dos teores de sulfatos, determinados nos lixiviados dos pilotos P1 a P3, são apenas visíveis as Fases I e II, uma vez que estes compostos apresentaram uma emissão significativamente prolongada no tempo de ensaio.

No que se refere ao azoto amoniacal, a emissão deste parâmetro caracterizou-se apenas pela presença das Fases II e III, o que significa, em termos práticos, que a sua emissão foi fundamentalmente controlada por processos difusivos.

Não são apresentados quaisquer outros resultados de concentrações de elementos metálicos nos lixiviados dos pilotos P1 a P4, uma vez que os restantes elementos analisados apresentaram teores inferiores aos respectivos limites de quantificação das metodologias utilizadas, para todas as razões L/A aplicadas.

Os gráficos das Figuras 8.11 e 8.12 permitem ainda concluir que os padrões de emissão de COD, cloretos, azoto amoniacal, sulfatos e alumínio foram muito semelhantes para os três materiais em estudo (B2/1, B2/2 e B3/1). Para além disso, as evoluções do pH e da condutividade foram também idênticas entre eles.

A diferença fundamental, observada na caracterização química dos lixiviados dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, residiu no facto dos lixiviados dos materiais B2/1 e B2/2 terem apresentado teores de COD, cloretos, azoto amoniacal, sulfatos e alumínio superiores aos determinados nos lixiviados do material B3/1. Esta diferença pode ser explicada pelo menor conteúdo de escórias e pela maior massa de ligantes hidráulicos utilizada no material B3/1.

8.5.1.2 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados

Nos Quadros 8.7 a 8.11 apresentam-se os resultados ecotoxicológicos obtidos no afluente e nos lixiviados dos pilotos P1 a P4.

De modo semelhante ao que foi indicado na caracterização ecotoxicológica das escórias brutas e na avaliação do potencial ecotóxico intrínseco dos novos materiais (capítulos 4 a 6), o bioindicador *L. sativa* não apresentou sensibilidade para os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados analisados, tendo-se registado, para todas as razões L/A, valores de CI₅₀ superiores a 100%.

O afluente dos pilotos P1 a P4 e o lixiviado do piloto P4 não apresentaram, para todas as razões L/A estudadas, qualquer nível de ecotoxicidade relativamente aos bioindicadores utilizados. É possível concluir, portanto, que os níveis de ecotoxicidade, determinados nos lixiviados dos pilotos P1 a P3, foram devidos aos materiais B2/1, B2/2 e B3/1 e não a qualquer contaminação presente na água utilizada como agente lixivante, nem mesmo a uma contaminação provocada pelos materiais utilizados na construção dos pilotos.

Para todos os novos materiais ensaiados e para os bioindicadores *V. fisheri*, *P. subcapitata* e *D. magna*, foi possível observar um aumento progressivo dos níveis de ecotoxicidade dos lixiviados, para as quatro primeiras razões L/A analisadas (20, 44, 87 e 119 L.m⁻²). Este acréscimo da ecotoxicidade dos lixiviados é concordante com o padrão de emissão das substâncias químicas a partir das matrizes solidificadas. Tal como foi observado nos gráficos das Figuras 8.11 e 8.12, os parâmetros cloretos, COD, condutividade, sulfatos e Al apresentaram um acréscimo acentuado dos seus valores, nos lixiviados dos pilotos P1 a P3, para as primeiras quatro razões L/A analisadas. Durante esta fase dos ensaios de lixiviação, apenas o azoto amoniacal apresentou um decréscimo significativo, com o aumento da razão L/A.

Os valores mais elevados de ecotoxicidade para os três materiais estabilizados/solidificados, relativamente aos bioindicadores *V. fisheri*, *P. subcapitata* e *D. magna*, foram observados para a razão L/A de cerca de 199 L.m⁻². Relativamente a esta razão L/A, os níveis de ecotoxicidade, determinados nos lixiviados do material B3/1, para os mesmos bioindicadores, foram inferiores aos obtidos para os lixiviados dos materiais destinados à recuperação de antigas minas ou pedreiras (B2/1 e B2/2).

Esta conclusão foi idêntica à registada aquando da avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos e efectivos, podendo estar associada aos menores quantitativos de escórias utilizados no material B3/1.

Quadro 8.7 Caracterização ecotoxicológica do lixiviante afluyente aos pilotos P1 a P4, em função da razão L/A aplicada aos materiais (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)											
				20	44	87	119	239	378	490	549	607	764	924	1023
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)											
				1041	1439	1800	2217	2671	2889	3392	3779	4302	4391	4737	
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Quadro 8.8 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P1, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)												
				20	44	87	119	239	378	490	549	607	764	924	1023	
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	72	56	37	33	42	45	50	61	78	>99	>99	>99	
		CE ₅₀ – 30 min	%	68	53	37	31	41	44	47	58	78	>99	>99	>99	
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		pH	Sorensen	7,4	7,5	7,2	7,4	7,1	7,5	7,6	7,3	7,3	7,4	7,3	7,2	
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	45	31	28	20	35	42	58	64	73	>85	>85	81	
		CE ₅₀ – 72 h	%	68	54	41	39	57	69	79	72	>85	>85	>85	>85	
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	55	48	32	20	22	38	49	64	76	>90	>90	>90	
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	
Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)												
				1041	1439	1800	2217	2671	2889	3392	3779	4302	4391	4737		
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
		pH	Sorensen	7,3	7,4	7,2	7,4	7,2	7,4	7,3	7,4	7,4	7,2	7,0		
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	

Quadro 8.9 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P2, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)												
				20	44	87	119	239	378	490	549	607	764	924	1023	
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	31	27	23	12	26	31	36	44	50	67	75	>99	
		CE ₅₀ – 30 min	%	31	25	23	10	22	30	36	43	49	66	73	>99	
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		pH	Sorensen	7,0	7,0	6,6	7,3	7,0	6,8	7,5	7,4	7,2	7,0	7,1	7,0	
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	34	22	16	13	18	29	33	42	59	>85	>85	>85	
		CE ₅₀ – 72 h	%	51	41	37	25	39	49	53	61	78	>85	>85	>85	
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	46	42	27	15	17	21	39	52	64	82	>90	>90	
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	
Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)												
				1041	1439	1800	2217	2671	2889	3392	3779	4302	4391	4737		
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
		pH	Sorensen	7,0	7,2	7,4	7,0	7,0	6,9	7,5	7,1	7,1	7,0	6,8		
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	

Quadro 8.10 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P3, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)												
				20	44	87	119	239	378	490	549	607	764	924	1023	
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	25	12	8	6	9	15	22	37	42	49	64	79	
		CE ₅₀ – 30 min	%	23	10	8	5	7	10	22	36	41	45	63	71	
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		pH	Sorensen	6,8	7,2	7,1	7,6	6,9	6,9	6,6	7,2	7,4	7,3	7,3	7,1	
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	51	41	22	10	25	32	45	47	59	74	77	>85	
		CE ₅₀ – 72 h	%	69	58	41	21	51	49	62	68	73	>85	>85	>85	
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	35	31	18	8	11	16	30	47	53	69	81	>90	
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	
Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)												
				1041	1439	1800	2217	2671	2889	3392	3779	4302	4391	4737		
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	88	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
		CE ₅₀ – 30 min	%	75	87	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	
		pH	Sorensen	7,3	6,8	7,6	6,9	7,0	7,2	7,4	7,1	7,0	7,0	7,4		
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	

Quadro 8.11 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P4, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)											
				20	44	87	119	239	378	490	549	607	764	924	1023
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)											
				1041	1439	1800	2217	2671	2889	3392	3779	4302	4391	4737	
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Relativamente aos níveis de ecotoxicidade dos materiais B2/1 e B2/2, foram globalmente registados valores mais elevados para os lixiviados do material B2/2. Esta observação é concordante com a avaliação do potencial ecotóxico efectivo destes materiais (capítulo 6), na qual já se havia registado uma tendência geral para o material B2/2 apresentar níveis ecotóxicos mais elevados do que o material B2/1.

Para além disso, os lixiviados do material B2/2 apresentaram níveis de ecotoxicidade biologicamente quantificáveis, para razões L/A acumuladas superiores às razões L/A para as quais se detectou ecotoxicidade no material B2/1. Para o indicador *V. fischeri* foi possível quantificar o parâmetro $CE_{50} - 30$ min, sem correcção do pH inicial, até ao valor acumulado de L/A de 1439 L.m^{-2} do material B2/2. Para o material B2/1, aquele parâmetro foi quantificado apenas até ao valor de L/A de 924 L.m^{-2} . É ainda de salientar que nenhum outro bioindicador apresentou níveis de ecotoxicidade quantificáveis para valores de L/A superiores a estes.

A explicação para estas observações poderá residir no facto do material B2/2 ter apresentado empolamentos e fissuras na sua superfície, as quais eram particularmente evidentes por observação visual simples da superfície solidificada. Estas alterações da estrutura física do material B2/2 poderão estar associadas à formação de etringite secundária, tal como foi detectado pela equipa do Ibac – Universidade Técnica de Aachen, ou pela oxidação de metais ferrosos não removidos durante o pré-tratamento das escórias.

Com o aumento da razão L/A, em particular para valores superiores a 119 L.m^{-2} , registou-se uma redução dos níveis de ecotoxicidade dos três materiais ensaiados, a qual poderá estar relacionada com a redução progressiva da emissão de substâncias químicas a partir das matrizes solidificadas.

Um aspecto importante que deve ser realçado diz respeito à redução significativa dos níveis de ecotoxicidade para a bactéria *V. fischeri*, aquando da correcção do valor inicial do pH dos lixiviados, para o intervalo óptimo de actividade desta bactéria ([6,5; 8,5]). À semelhança do que foi referido nas avaliações dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos e efectivos (capítulos 5 e 6), esta observação volta a levantar a questão de se saber se esta redução está directamente associada à diminuição do efeito fisiológico negativo dos valores elevados do pH, ou ao efeito da indução da precipitação de alguns elementos metálicos, ocorrendo conseqüentemente, uma redução da sua toxicidade.

Os resultados dos ensaios de lixiviação, a longo termo, apontam para uma possível resposta para este problema. Se se confrontar o gráfico da evolução do pH, nos lixiviados dos pilotos P1 a P3 (Fig. 8.11), com os níveis ecotoxicológicos apresentados nos Quadros 8.7 a 8.11, para o bioindicador *V. fischeri*, verifica-se que a redução dos níveis ecotoxicológicos foram registados para razões L/A nas quais os valores do pH eram elevados. Aliás, os níveis de ecotoxicidade deixaram de ser biologicamente quantificáveis em lixiviados cujos valores de pH eram superiores a 11.

Sendo estes valores de pH muito superiores ao valor máximo do intervalo óptimo de actividade da bactéria *V. fischeri* e, apesar disso, tendo sido observados níveis de ecotoxicidade reduzidos ou praticamente nulos, é possível concluir que o pH não terá desempenhado isoladamente um papel directo no nível de ecotoxicidade dos lixiviados. Admite-se, por isso, que a redução da ecotoxicidade dos lixiviados, motivada pela correcção do pH, possa ter estado associada, de um modo significativo, ao aumento da precipitação de metais com um potencial tóxico efectivo sobre a actividade metabólica da bactéria.

Contudo, uma resposta concludente àquela questão necessita de ensaios adicionais que permitam avaliar quais os elementos metálicos que são directamente afectados pela alteração do pH dos lixiviados e em que medida a sua precipitação altera o nível ecotóxico desses lixiviados.

De um modo global, é possível verificar que os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados dos materiais B3/1 e B2/1, relativamente a todos os bioindicadores, foram relativamente reduzidos, situando-se na classe 2 de ecotoxicidade do sistema TCS. Para esta classe, os valores de CE₅₀ ou CI₅₀ estão compreendidos no intervalo]10%; 100%] e são classificados como “pouco significativos” (Persoone, 1999).

Apenas o material B2/2 apresentou níveis de ecotoxicidade inferiores a 10%, situando-se na classe 3 de ecotoxicidade, na qual os níveis ecotoxicológicos são classificados como “significativos” (Persoone, 1999).

8.5.2 Cenário C2

8.5.2.1 Factores de exposição ambiental e caracterização química dos lixiviados

No Quadro 8.12 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização físico-química do solo crivado, utilizado no enchimento dos pilotos P5 a P7.

Quadro 8.12 Caracterização físico-química do solo crivado que foi introduzido nos pilotos P5 a P7

Parâmetro químico	Resultado Analítico
Carbonatos (% ms)	24
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	0,109
C-orgânico (% ms)	0,2
Humidade (% m/m)	19
N-Kjeldahl (g.kg ⁻¹ ms)	0,89
pH (em água)	8,8
pH (em KCl)	8,4
P-total (g.kg ⁻¹ ms)	0,55

Os resultados obtidos são concordantes com o relatório técnico que o GDEH (1992) preparou para a rede europeia “Sweet Sorghum”, bem como com a informação apresentada nas provas de Morais (2003). O solo introduzido nos pilotos P5 a P7 apresentava características alcalinas, teores reduzidos de N-Kjeldahl, P-total e carbono orgânico, bem como um teor relativamente elevado de carbonatos. A característica alcalina deste solo, com um pH em água de 8,8 e um teor elevado em carbonatos, pode ser um factor condicionante do processo de lixiviação dos materiais estabilizados/solidificados.

Por um lado, no que se refere aos elementos metálicos cuja lixiviação é manifestamente afectada pelo pH do meio (como, por exemplo, o Al, o Fe o Pb e o Zn), a sua libertação, a partir das matrizes dos materiais B2/1 e B2/2, pode ser reduzida pelo pH do solo. Por outro lado, a presença de carbonatos, neste solo, pode afectar a especiação química de alguns elementos metálicos, diminuindo a sua solubilidade e, consequentemente, a sua mobilidade.

Uma vez que os pilotos P5 a P7 foram implantados e operados no exterior dos laboratórios da UBIA, sob condições naturais de exposição aos factores climáticos, observados no *campus* da FCT/UNL, tornou-se fundamental acompanhar, ao longo dos ensaios de lixiviação dos materiais B2/1 e B2/2, dois parâmetros climáticos que assumem particular relevo na lixiviação química: a temperatura atmosférica e a precipitação.

No que se refere à temperatura atmosférica, esta condiciona a temperatura do solo e dos materiais estabilizados/solidificados presentes no interior dos pilotos. A alteração das temperaturas a que estes materiais estão expostos pode afectar as cinéticas das reacções químicas, no interior das matrizes solidificadas, bem como das reacções entre o agente

lixivante e as matrizes sólidas. Estas, por sua vez, condicionam a emissão das substâncias químicas a partir dos materiais estabilizados/solidificados.

No decurso dos ensaios de lixiviação nos pilotos P5 a P7, foram medidas as temperaturas atmosféricas, na superfície do solo e a 15 cm de profundidade, em cada um dos pilotos. As temperaturas foram medidas diariamente, entre as 14 e as 16 horas. Por isso, os valores das temperaturas registadas aproximam-se das temperaturas máximas observadas nesses dias.

As variações das temperaturas atmosféricas, da superfície do solo e a 15 cm de profundidade, em cada um dos pilotos P5 a P7, são apresentadas na Fig. 8.15.

As temperaturas registadas, durante o ensaio de lixiviação, permitem verificar que, entre o fim da Primavera e o início do Outono do ano 2000, as temperaturas nas superfícies do solo dos pilotos e a 15 cm de profundidade foram semelhantes. Todavia, estas foram, em média e para este mesmo período do ensaio de lixiviação, superiores às temperaturas atmosféricas em cerca de 10°C. A temperatura atmosférica média rondou os 25°C, enquanto que as temperaturas na superfície do solo e a 15 cm de profundidade atingiram valores médios próximos de 35°C. É ainda de salientar que, em Junho e Setembro do ano de 2000, foram registadas temperaturas, na superfície do solo e a 15 cm de profundidade, próximas dos 45°C, nos três pilotos submetidos a ensaio.

Muito embora estas temperaturas tivessem atingido valores extremamente elevados, elas podem não ter condicionado directamente as cinéticas da lixiviação química, uma vez que os meses em que foram registadas as temperaturas mais elevadas são tipicamente secos na região climática em que se insere o *campus* da FCT/UNL. Assim, durante o período em que os materiais B2/1 e B2/2 tiveram submetidos a temperaturas elevadas, eles não foram sujeitos ao contacto com o agente lixivante (água de percolação). A demonstração destes acontecimentos é apresentada na Fig. 8.16, na qual se apresenta a variação das temperaturas no piloto P5 e os dias em que ocorreu precipitação, bem como a sua intensidade.

É de referir, todavia, que a exposição dos materiais estabilizados/solidificados a temperaturas elevadas poderá provocar a alteração da estrutura dos microporos, devido à dilatação dos seus componentes físicos. Caso os materiais não apresentem um nível de elasticidade adequado que lhes permita resistir à dilatação dos seus componentes, aquando do abaixamento da temperatura os microporos poderão apresentar alterações em relação à sua estrutura original. Estas alterações da estrutura interna dos microporos, no caso de ser irreversível, poderá condicionar a lixiviação química no período de exposição a agentes lixiviantes.

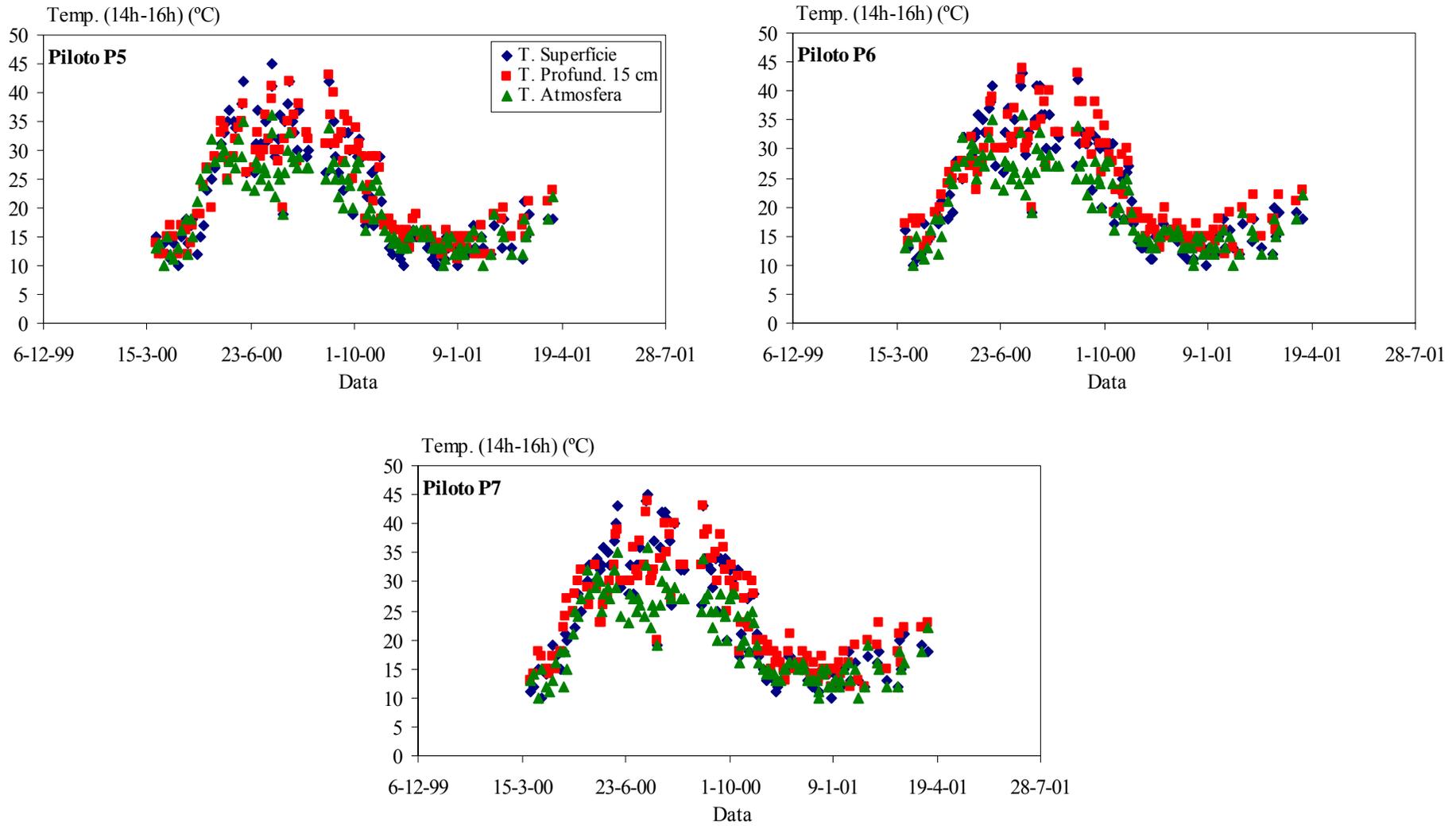


Figura 8.15 Variação das temperaturas atmosféricas (medidas entre as 14 e as 16 horas), da superfície do solo e a 15 cm de profundidade, no decurso dos ensaios de lixiviação nos pilotos P5 a P7 (Lapa *et al.*, 2001c)

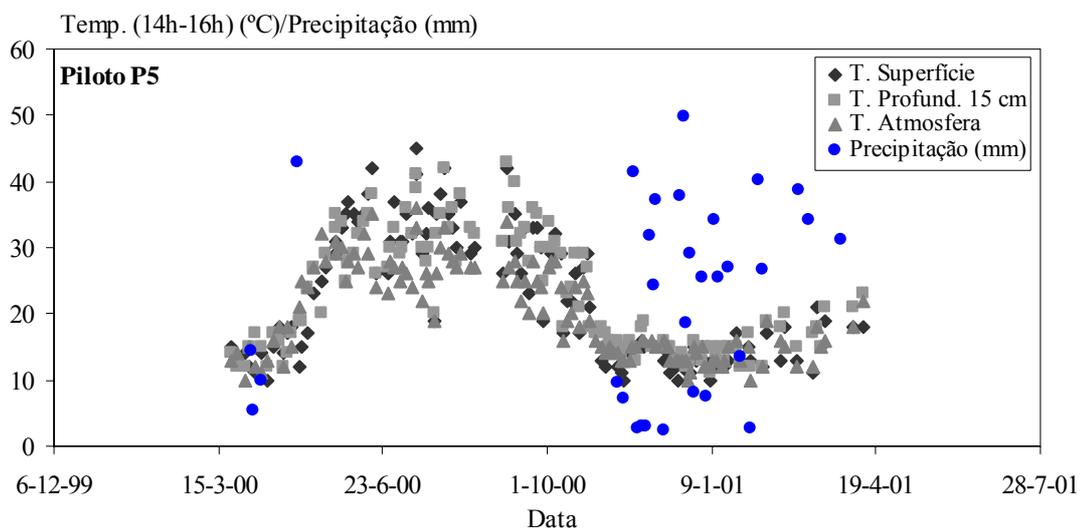


Figura 8.16 Variação de temperaturas ao longo do ensaio de lixiviação no piloto P5 e dias em que foi registada precipitação e sua intensidade (Lapa *et al.*, 2001c)

Relativamente aos períodos de Primavera e Outono do ano 2000, bem como aos períodos de Inverno e Primavera do ano 2001, verificou-se que as temperaturas atmosféricas foram inferiores às registadas durante o Verão de 2000, com a conseqüente diminuição das temperaturas da superfície do solo e a 15 cm de profundidade, nos pilotos P5 a P7. Para além disso, a redução das temperaturas atmosféricas provocou também a aproximação entre as temperaturas da superfície do solo e as registadas a 15 cm de profundidade, assim como a aproximação entre estas e as temperaturas atmosféricas. Em termos médios, durante o período de Inverno do ano 2001, os materiais B2/1 e B2/2 estiveram submetidos a uma temperatura de aproximadamente 15°C.

Como se pode constatar na Fig. 8.16, a precipitação incidindo sobre os pilotos ocorreu, fundamentalmente, na época mais fria do ciclo anual, no qual se realizou o ensaio de lixiviação (Inverno e Primavera de 2001). Foi também registada alguma precipitação na Primavera de 2000, embora com menor intensidade do que a registada em 2001, à excepção da ocorrida no dia 2 de Maio de 2000, que atingiu um valor de 43 mm.

Nem todos os episódios de precipitação, que ocorreram sobre os pilotos P5 a P7, deram origem à ocorrência de lixiviados. Procedeu-se à colheita de amostras dos lixiviados, para caracterização química e ecotoxicológica, sempre que ocorreu a sua formação nos recipientes de recolha e sempre que o volume recolhido permitia efectuar a caracterização de todos os parâmetros indicados nos Quadros 8.5 e 8.6. Nos casos em que os volumes dos lixiviados recolhidos foram inferiores aos volumes mínimos necessários para os procedimentos

analíticos de caracterização química e ecotoxicológica, procedeu-se à mistura destes volumes com os lixiviados obtidos posteriormente.

Na Fig. 8.17 apresentam-se, com círculos azuis, todos os valores de precipitação que ocorreram na superfície dos pilotos P5 a P7 e, com triângulos vermelhos, os momentos em que se procedeu à colheita de amostras dos lixiviados para caracterização química e ecotoxicológica.

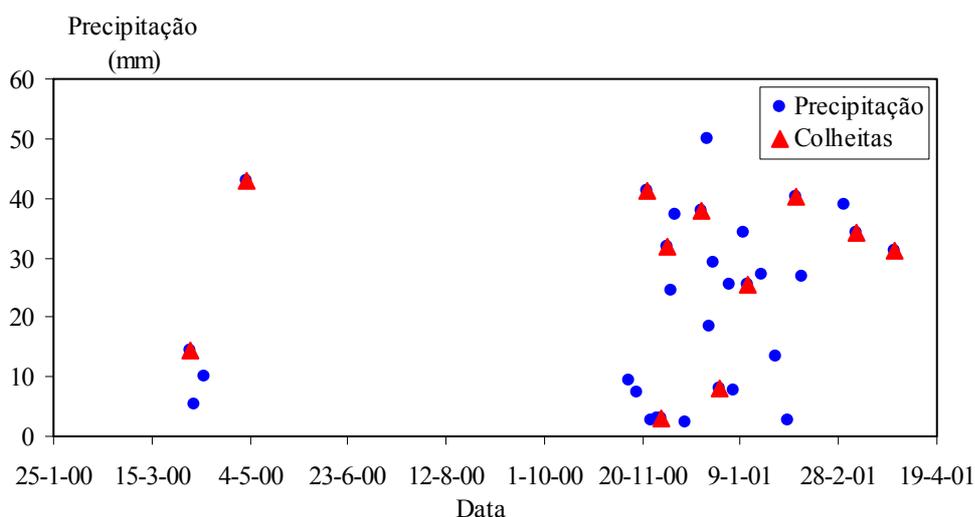


Figura 8.17 Intensidade de toda a precipitação que ocorreu sobre os pilotos P5 a P7, durante o ensaio de lixiviação de longo termo relativo ao cenário C2, e momentos das colheitas de amostras dos lixiviados dos pilotos, destinadas às caracterizações química e ecotoxicológica (Lapa *et al.*, 2001c)

Nas Figuras 8.18 e 8.19 apresenta-se a evolução dos valores do pH e da condutividade, assim como das concentrações dos cloretos, do COD e dos sulfatos, nos lixiviados dos pilotos P5 a P7 e no piloto P10, em função do aumento da razão L/A aplicada aos materiais B2/1 e B2/2. Os resultados obtidos nos lixiviados do piloto P10 representam a qualidade da precipitação que ocorreu sobre os pilotos P5 a P7.

É importante salientar, como primeiro ponto resultante da observação dos gráficos das Figuras 8.18 e 8.19, que os padrões de emissão de cloretos, COD e sulfatos, pelos materiais B2/1 e B2/2 (pilotos P5 e P6, respectivamente), foram similares aos padrões observados para os mesmos materiais nos pilotos P2 e P3. A emissão destes parâmetros foi caracterizada pela ocorrência de picos de concentração, para razões L/A relativamente reduzidas e situadas no intervalo entre 40 e 50 L.m⁻².

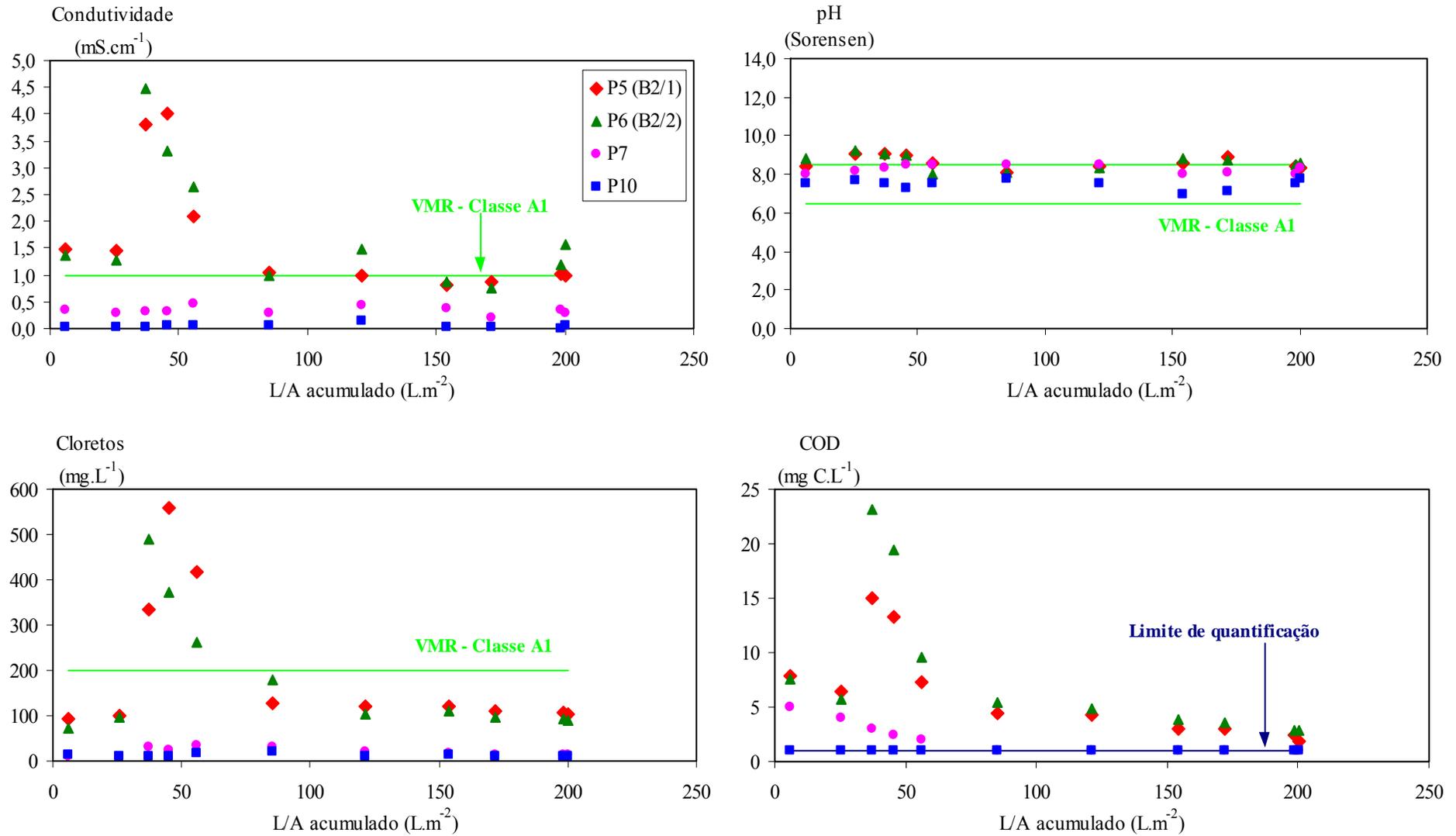


Figura 8.18 Evolução dos valores de condutividade e pH e das concentrações de cloretos e COD nos lixiviados dos pilotos P5 a P7 e P10, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

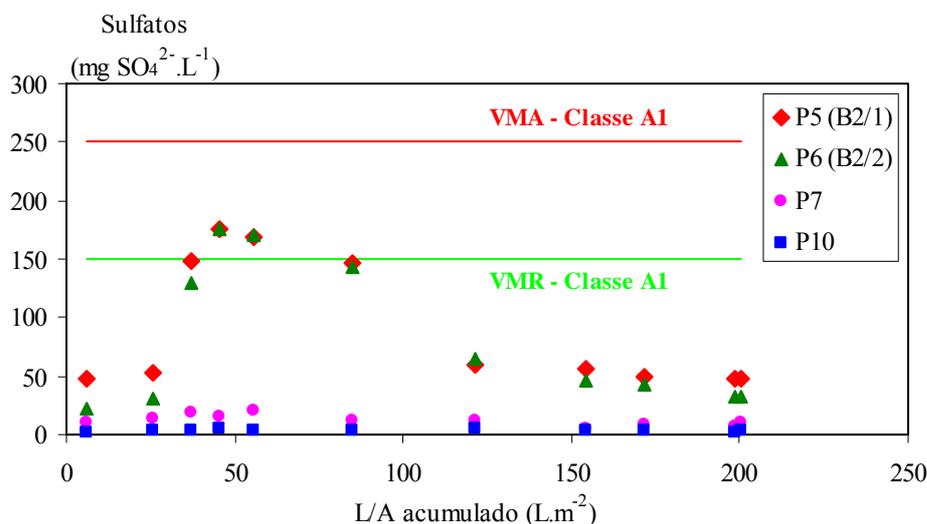


Figura 8.19 Evolução das concentrações de sulfatos nos lixiviados dos pilotos P5 a P7 e P10, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Após estes picos de concentração, foram observadas fases de decréscimo acentuado das concentrações destes parâmetros químicos, às quais se seguiram fases de emissão caracterizadas por taxas relativamente reduzidas e praticamente constantes.

De modo semelhante ao que se referiu para o caso dos pilotos P2 e P3, este padrão de libertação dos cloretos, do COD e dos sulfatos é característico das espécies químicas com elevada solubilidade em água e cuja mobilidade, pelo agente lixiviante, não depende de nenhum factor químico externo, como, por exemplo, do pH. A solubilidade destas espécies químicas é controlada apenas pela saturação do lixiviante em sais dissolvidos.

Dado que o agente lixiviante, aplicado nos pilotos P5 e P6 (água de percolação resultante da precipitação ocorrida sobre os pilotos), se encontrava numa situação de sub-saturação em cloretos, COD e sulfatos, como se pode concluir a partir das concentrações obtidas nos lixiviados dos pilotos P7 e P10, a solubilização destas espécies químicas efectuou-se a taxas elevadas. Os picos de concentração obtidos explicam a rápida solubilização dos cloretos, do COD e dos sulfatos, a partir das superfícies dos materiais B2/1 e B2/2 que se encontravam directamente em contacto com o agente lixiviante.

O eventual decréscimo da concentração de cloretos, COD e sulfatos, na camada superficial dos materiais estabilizados/solidificados, terá conduzido a uma rápida diminuição dos teores destas espécies químicas, nos lixiviados dos pilotos P5 e P6, bem como à alteração do padrão de emissão para um estágio diferente, controlado, essencialmente, pelo efeito da difusão da fase sólida para a fase líquida.

Este padrão de lixiviação bi-fásico é bastante evidente na Fig. 8.20, na qual são representadas as variações dos logaritmos das emissões acumuladas em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas.

A Fase I, indicada no gráfico do parâmetro cloretos, foi caracterizada por declives superiores à unidade, pelo que traduz uma fase de emissão dominada por taxas elevadas de solubilização dos cloretos e superiores à sua difusão para o meio líquido.

A Fase II, indicada no mesmo gráfico, é caracterizada por declives inferiores aos da Fase I e que se encontram compreendidos no intervalo [0,35; 0,60], ou que estão próximos dos limites deste intervalo. Este estágio da emissão dos cloretos é característico de emissões controladas pela cinética da difusão desta espécie química para a fase líquida.

As Fases I e II são ambas igualmente visíveis nos gráficos relativos aos parâmetros COD e sulfatos, para os quais foram também determinados os declives das rectas da emissão acumulada.

Um outro aspecto que deverá ser salientado prende-se com o facto de não ter sido detectado Al nos lixiviados dos pilotos P5 e P6, ao contrário do que havia sido registado nos lixiviados dos pilotos P2 e P3. A explicação para esta situação poderá residir nas características do solo que foi colocado em contacto com os materiais B2/1 e B2/2.

O pH deste solo em água (8,8) situou-se nas gamas de valores em que muitos elementos metálicos, cuja solubilidade é dependente do pH do meio, apresentam uma reduzida solubilidade. O Al faz parte desse grupo de metais, pelo que é plausível admitir que o pH do agente lixiviante, induzido pelas características alcalinas do solo, não tenha contribuído para aumentar a solubilidade deste metal, assim como de outros elementos cuja mobilidade se encontra dependente do pH do lixiviante (por exemplo, Pb, Zn e Fe).

É de salientar que o solo utilizado nos pilotos P5 e P6 apresentou um elevado poder de redução do pH dos lixiviados, que são característicos destes materiais. Tal como se registou para o caso dos pilotos P2 e P3, os materiais B2/1 e B2/2 foram responsáveis pela produção de lixiviados com valores de pH na ordem de 12 ou superiores. Todavia, os resultados das medições do pH dos lixiviados dos pilotos P5 e P6 indicam que o contacto destes lixiviados com o solo utilizado deu origem à formação de lixiviados com valores de pH que não ultrapassaram o valor de 9,0.

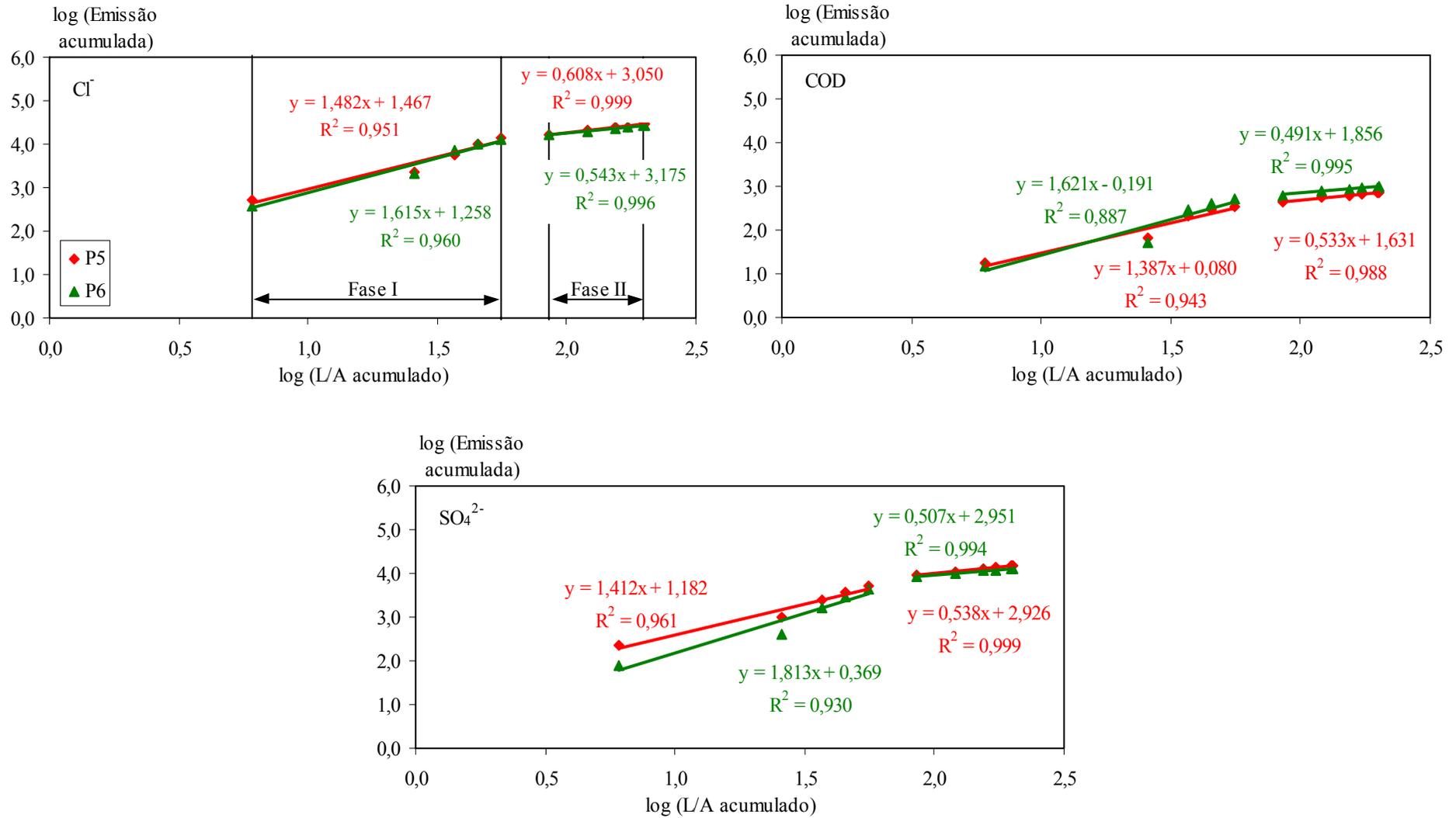


Figura 8.20 Variação dos logaritmos das emissões acumuladas de Cl⁻, COD e SO₄²⁻ em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas, ao longo dos ensaios de lixiviação de longo prazo, nos pilotos P5 e P6

Para muitos elementos metálicos, a sua solubilidade em meios com este valor de pH é muito inferior à registada para meios com valores de pH de 12,0. No caso do Al, dependendo da forma mineralógica em que este se encontra, a redução do pH do lixiviado de um valor de 12,0 para um valor próximo de 9,0 pode provocar a diminuição da sua solubilidade em cerca de três a quatro unidades logarítmicas de concentração.

Comparando a caracterização química dos lixiviados com os VMR e VMA definidos para a classe A1, das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, é possível concluir que a condutividade, os cloretos e os sulfatos apresentaram valores superiores aos respectivos VMR, particularmente durante o período de solubilização intensa daqueles iões ($26 \text{ L.m}^{-2} < \text{L/A} < 85 \text{ L.m}^{-2}$).

Também o parâmetro pH apresentou os valores mais elevados durante este período, caracterizado por taxas mais elevadas de emissão de iões a partir das matrizes solidificadas dos materiais B2/1 e B2/2. Contudo, os seus valores observados excederam em apenas meia unidade de pH o limite superior do intervalo de valores máximos recomendados para a classe de qualidade A1 (8,5). Após esta fase da lixiviação, os valores de pH mantiveram-se praticamente iguais àquele limite superior.

8.5.2.2 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados

Nos Quadros 8.13 a 8.16 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos pilotos P5 a P7 e P10. Relativamente ao ensaio ecotoxicológico com o bioindicador *V. fischeri*, a correcção do pH dos lixiviados foi efectuada, apenas, para os casos dos pilotos P5 e P6, uma vez que os valores do pH dos lixiviados dos pilotos P7 e P10 se situaram no intervalo óptimo para a actividade biológica daquela bactéria ([6,5; 8,5]).

Os resultados ecotoxicológicos obtidos nos lixiviados dos pilotos P5 e P6 indicam a ocorrência de níveis de ecotoxicidade reduzidos ou não detectáveis, no decurso dos ensaios de lixiviação realizados naqueles pilotos. Para ambos os materiais B2/1 e B2/2 (pilotos P5 e P6, respectivamente), apenas foram detectados níveis de ecotoxicidade, nos lixiviados, correspondentes às razões L/A de 37 e 45 L.m^{-2} . Estas razões L/A coincidem com aquelas em relação às quais foram determinadas as concentrações mais elevadas dos iões cloretos e sulfatos, os teores mais elevados de COD e os valores mais elevados de condutividade.

Quadro 8.13 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P5, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)										
				6	26	37	45	56	85	121	154	172	198	200
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	36	65	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	35	65	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		pH	Sorensen	7,0	7,1	7,0	6,8	7,0	7,3	7,1	7,8	7,2	7,0	6,9
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	33	49	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	78	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	52	79	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Quadro 8.14 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P6, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)										
				6	26	37	45	56	85	121	154	172	198	200
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	24	43	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	21	42	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		pH	Sorensen	6,9	6,9	7,1	7,0	7,0	7,2	7,4	6,9	7,2	7,0	7,7
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	25	31	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	57	79	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	45	66	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Quadro 8.15 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P7, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)										
				6	26	37	45	56	85	121	154	172	198	200
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Quadro 8.16 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P10, em função da razão acumulada L/A, aplicada aos materiais B2/1 e B2/2, nos pilotos P5 e P6, respectivamente (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)										
				6	26	37	45	56	85	121	154	172	198	200
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Para as razões L/A de 37 e 45 L.m⁻², foram detectadas respostas positivas de ecotoxicidade para os bioindicadores *V. fischeri*, *P. subcapitata* e *D. magna*.

O bioindicador *L. sativa*, no que respeita à sua capacidade germinativa, apresentou sempre respostas negativas em relação aos níveis de ecotoxicidade dos lixiviados. Este bioindicador foi, por isso, considerado como um indicador biológico sem sensibilidade para os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados destes pilotos.

Os níveis de ecotoxicidade determinados para os materiais B2/1 e B2/2, relativamente às razões L/A de 37 e 45 L.m⁻², foram relativamente reduzidos, tendo-se situado, de acordo com o critério TCS (Persoone, 1999), na classe 2 de ecotoxicidade. Como se referiu anteriormente, os valores de CE₅₀ ou CI₅₀ estão compreendidos, nesta classe, no intervalo]10%; 100%], sendo designados por níveis pouco significativos de ecotoxicidade. De um modo geral, os valores de CE₅₀ e CI₅₀, obtidos para os lixiviados dos pilotos P5 e P6, foram muito superiores ao limite inferior deste intervalo. Exceptuam-se os valores obtidos para o lixiviado do material B2/2 (piloto P6), relativo à razão L/A de 37 L.m⁻², no que diz respeito ao ensaio com o bioindicador *V. fischeri*, sem correcção inicial do pH do lixiviado.

Para o conjunto dos bioindicadores *V. fischeri*, *P. subcapitata* e *D. magna*, os níveis de ecotoxicidade, determinados nos lixiviados do material B2/1, foram inferiores aos determinados nos lixiviados do material B2/2. Estes resultados são concordantes com os obtidos para os mesmos materiais, no cenário de exposição C1. Todavia, é importante salientar que, para ambos os materiais B2/1 e B2/2, os níveis de ecotoxicidade determinados nos picos de emissão, para o cenário de exposição C2 (percolação de água através do solo), foram claramente inferiores aos níveis determinados nos picos de emissão para o cenário de exposição C1 (submersão em água com fluxo ascendente).

De modo semelhante ao que foi observado para o cenário de exposição C1, a correcção do pH dos lixiviados dos materiais B2/1 e B2/2, para o intervalo óptimo da actividade biológica da bactéria *V. fischeri*, conduziu a uma redução acentuada dos seus níveis de ecotoxicidade. Esta redução poderá estar associada à diminuição da solubilidade de alguns elementos metálicos que estariam presentes nos lixiviados e que não foram determinados na caracterização química.

O efeito directo do pH sobre a actividade biológica, como factor determinante dos níveis de ecotoxicidade dos lixiviados dos materiais B2/1 e B2/2, parece ter sido pouco importante neste cenário de exposição. Esta situação resulta do facto dos valores de pH dos lixiviados se

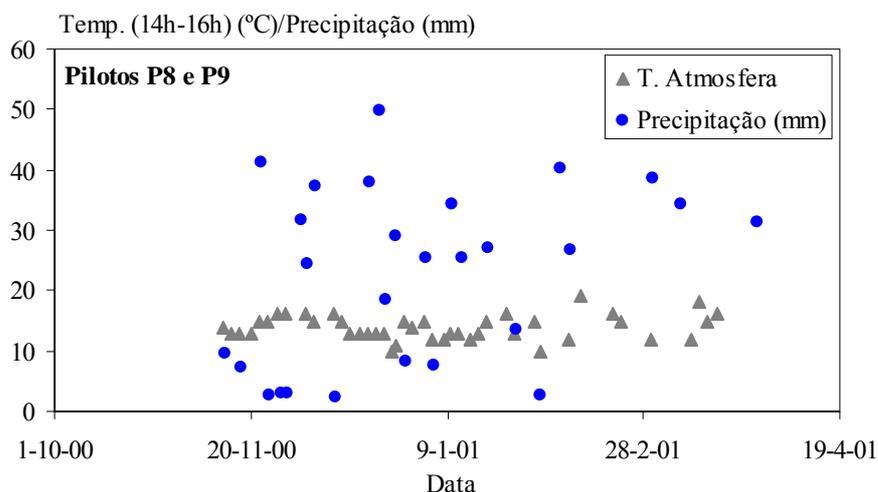


Figura 8.22 Variação da temperatura atmosférica, dias em que ocorreu precipitação sobre os materiais colocados nos pilotos P8 e P9 e sua intensidade (Lapa *et al.*, 2001c)

Como se pode constatar pela observação da Fig. 8.22, o período de ensaio a que os materiais B2/1 e B2/2 foram submetidos, no cenário de exposição C3, correspondeu a um período húmido com precipitações relativamente elevadas nalguns dos dias do ensaio. No período em causa, foi registada uma precipitação total de 613 mm, com um valor máximo de 50 mm e um mínimo de 2,3 mm. Nos 135 dias de duração do ensaio de lixiviação, foi registada precipitação em 27 desses dias.

Ao contrário do que foi indicado para o cenário de exposição C2, quase todos os episódios de precipitação, sobre os pilotos P8 e P9, deram origem à formação de lixiviados nos reservatórios de recolha.

Os momentos do ensaio em que foram colhidas amostras dos lixiviados, destinadas às caracterizações química e ecotoxicológica, são apresentados na Fig. 8.23. Relativamente aos dias em que foram registados episódios de precipitação, com produção de lixiviados, e para os quais não se indica, na Fig. 8.23, a existência de recolha de amostras destinadas às caracterizações química e ecotoxicológica, os lixiviados produzidos, nesses dias, foram misturados com os volumes dos lixiviados produzidos nos episódios posteriores de precipitação.

Nas Figuras 8.24 e 8.25 apresenta-se a evolução dos valores de condutividade e pH, bem como das concentrações de cloretos, carbono orgânico dissolvido, sulfatos e alumínio, nos lixiviados dos pilotos P8 e P9.

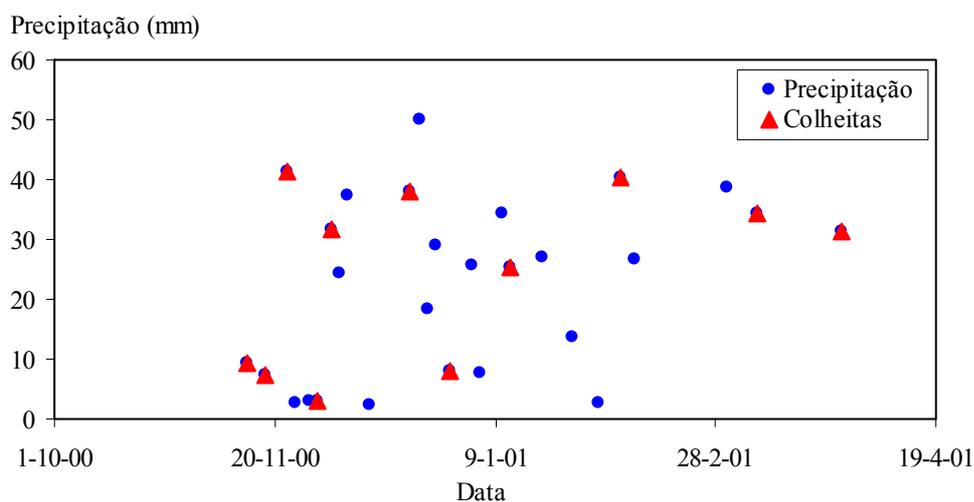


Figura 8.23 Intensidade de toda a precipitação que ocorreu sobre os pilotos P8 e P9, durante o ensaio de lixiviação de longo termo relativo ao cenário C3, e momentos das colheitas de amostras dos lixiviados de ambos os pilotos, destinadas às caracterizações química e ecotoxicológica

Não são apresentados os valores relativos ao piloto P10, uma vez que estes foram já apresentados no cenário C2. É de salientar que não foi detectada qualquer contaminação específica nos lixiviados deste piloto, pelo que se considerou dispensável voltar a apresentar os resultados obtidos nesses lixiviados.

De modo semelhante ao que já havia sido detectado no cenário C1 e, de uma forma mais evidente, para o cenário C2, as evoluções dos parâmetros condutividade, cloretos, COD, sulfatos e alumínio foram caracterizadas por três fases distintas.

A fase inicial, que se prolongou, de um modo geral, desde o início do ensaio até cerca da razão L/A de 100 L.m^{-2} , foi caracterizada por um aumento dos valores daqueles parâmetros nos lixiviados dos pilotos. Este aumento resultou do estabelecimento de um equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida e deveu-se à penetração progressiva do agente lixiviante na camada superficial das matrizes solidificadas dos materiais B2/1 e B2/2. Esta penetração do agente lixiviante, na camada superficial dos materiais, proporcionou a solubilização das espécies químicas mais facilmente mobilizáveis, presentes nas matrizes solidificadas.

Em relação ao Al, esta primeira fase do estabelecimento do equilíbrio entre as fases líquida e sólida apresentou uma menor duração, tendo os picos de concentração sido atingidos nas razões L/A de 19,6 e $41,2 \text{ L.m}^{-2}$, para os materiais B2/2 e B2/1, respectivamente.

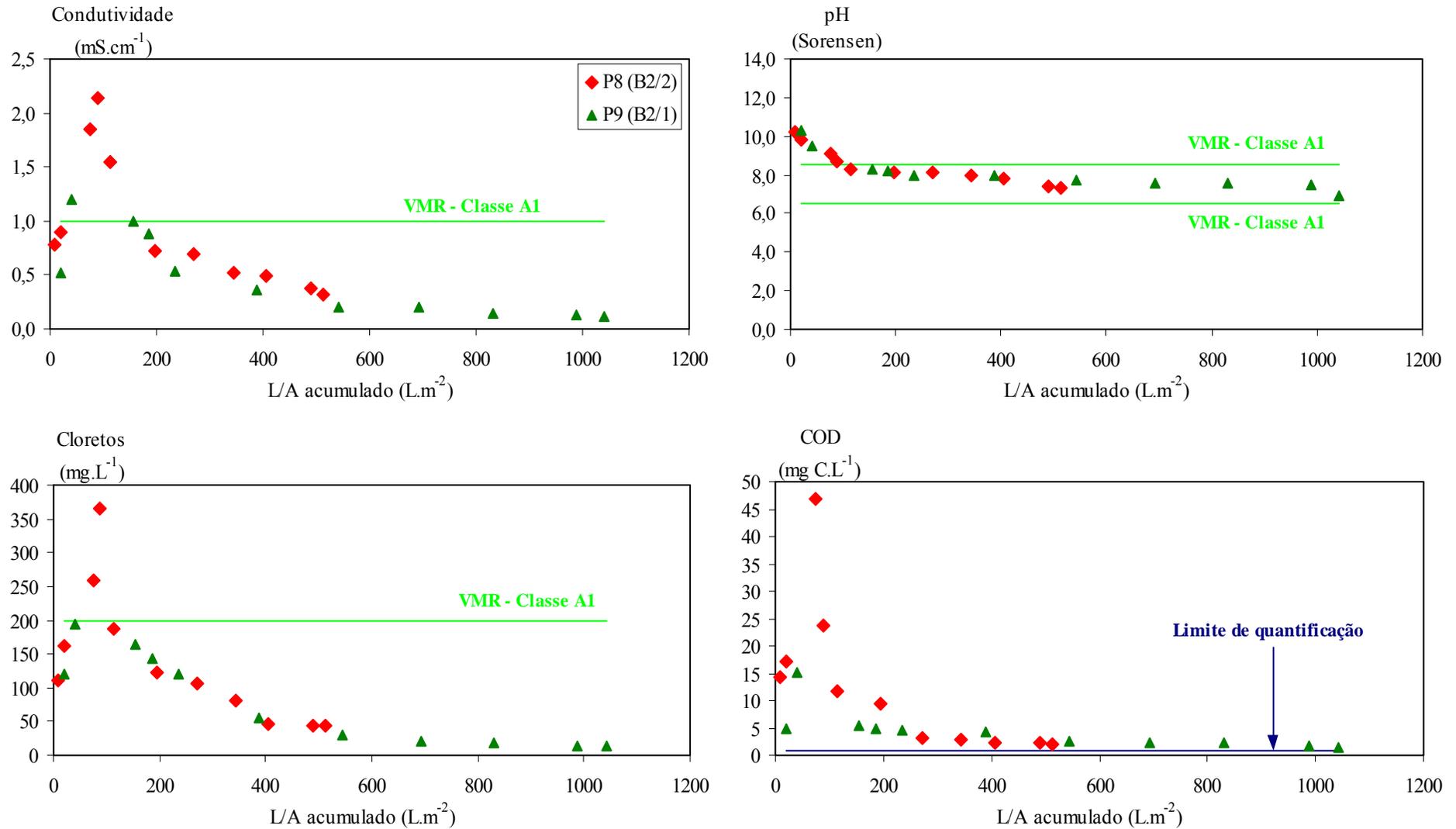


Figura 8.24 Evolução dos valores de condutividade e pH e das concentrações de cloretos e COD nos lixiviados dos pilotos P8 e P9, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

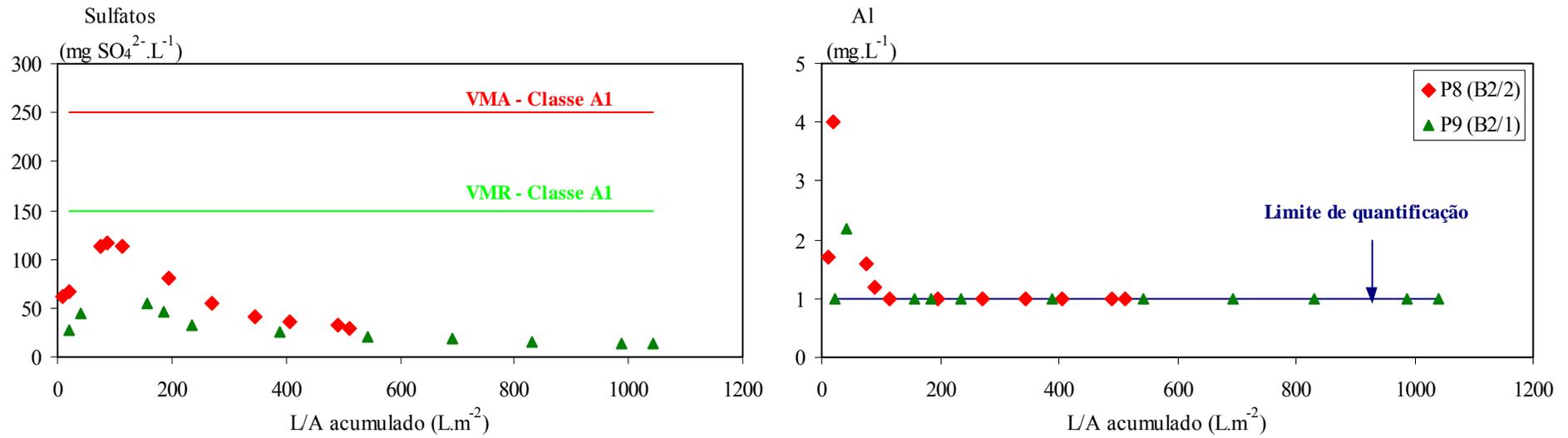


Figura 8.25 Evolução das concentrações de sulfatos e alumínio nos lixiviados dos pilotos P8 e P9, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

O facto do Al ter atingido os picos de concentração para valores da razão L/A inferiores aos observados para os cloretos, COD e sulfatos poderá ser explicado pela dependência da mobilidade deste parâmetro relativamente aos valores de pH dos lixiviados.

A evolução do pH dos lixiviados dos pilotos P8 e P9 indicia um rápido decréscimo dos valores deste parâmetro, nas primeiras razões L/A aplicadas aos materiais. O decréscimo ocorreu desde valores de pH próximos de 10,5 para valores próximos de 8,5, relativamente a variações de L/A de 10 para 88 L.m⁻², no piloto P8, e de 21 para 156 L.m⁻², no piloto P9. Assim, terá sido para estes reduzidos intervalos da razão L/A que o pH dos lixiviados terá favorecido a mobilização do Al, devido aos valores elevados daquele parâmetro.

A partir das razões L/A de 88 e 156 L.m⁻², para os pilotos P8 e P9, respectivamente, os valores do pH dos lixiviados mantiveram-se sempre inferiores a 8,5, com uma clara tendência de decréscimo para valores próximos de 7,0. Neste intervalo de pH, o Al alumínio apresenta uma solubilidade reduzida.

A segunda fase da evolução dos parâmetros condutividade, cloretos, COD, sulfatos e Al foi caracterizada por um rápido decréscimo dos seus valores e concentrações, até se atingir uma razão L/A igual a 200 L.m⁻². Apenas para o caso do Al esta fase teve uma menor duração, devido, como foi acima referido, à rápida diminuição do pH dos lixiviados.

Esta segunda fase é explicada de modo análogo ao que foi indicado para os cenários C1 e C2. A rápida exaustão da fracção solúvel destes parâmetros e, no caso do Al, a alteração do pH dos lixiviados, na camada superficial dos materiais B2/1 e B2/2, conduziu à rápida redução das suas concentrações nos lixiviados dos pilotos P8 e P9.

A partir desta fase, a emissão dos parâmetros cloretos, COD e sulfatos passou a realizar-se a taxas inferiores às que haviam sido registadas nas fases anteriores. Esta terceira fase prolongou-se até ao final de ambos os ensaios de lixiviação.

As evoluções dos parâmetros condutividade, pH, cloretos, COD, sulfatos e Al foram semelhantes em ambos os pilotos. A diferença mais importante que deve ser registada encontra-se associada à amplitude dos picos das concentrações dos parâmetros cloretos, COD, sulfatos e Al. De um modo geral, a amplitude dos picos de concentração destes parâmetros foi inferior no piloto P9, comparativamente ao piloto P8. Este facto deveu-se, muito provavelmente, às menores massa e área superficial da amostra B2/1 (piloto P9), relativamente à amostra B2/2 (piloto P8).

Comparando os valores dos parâmetros químicos analisados com os valores máximos recomendados e admissíveis para as águas superficiais destinadas à produção de água para consumo humano (classe A1), é possível concluir que os parâmetros condutividade e cloretos apresentaram concentrações superiores aos respectivos VMR, no intervalo das razões L/A de cerca de 50 e 150 L.m⁻². Para os restantes valores de L/A, os valores destes parâmetros foram inferiores àqueles limites.

No que concerne ao pH, os valores deste parâmetro foram superiores ao limite máximo do intervalo dos valores máximos recomendados (8,5), entre as razões L/A iniciais e de cerca de 100 L.m⁻². A partir desta razão, os valores do pH foram sempre inferiores àquele limite máximo.

Para além dos parâmetros químicos apresentados nas Figuras 8.24 e 8.25, não foi apresentada a evolução de nenhum dos demais parâmetros analisados, uma vez que as suas concentrações, determinadas nos lixiviados dos pilotos P8 e P9, foram inferiores aos respectivos limites de quantificação dos métodos utilizados.

De modo semelhante ao que foi realizado para os resultados dos cenários de exposição C1 e C2, as concentrações dos parâmetros cloretos, COD, sulfatos e alumínio foram transformadas em emissões acumuladas, expressas em massa dos parâmetros químicos por unidade de área dos materiais expostos ao agente lixiviante (por exemplo, mg.m⁻²). Os logaritmos naturais destes valores foram apresentados em gráficos, em função dos logaritmos naturais das razões L/A acumuladas. Esses gráficos são apresentados na Fig. 8.26.

O comportamento da emissão acumulada dos parâmetros cloretos, COD e sulfatos, a partir dos materiais B2/1 e B2/2 quando expostos directamente aos factores climáticos (cenário C3), foi semelhante ao registado para os mesmos materiais quando submetidos aos cenários de exposição C1 e C2. Esse comportamento foi caracterizado por duas fases de emissão (emissão bi-fásica). A Fase I da emissão apresentou declives das rectas log (emissão acumulada) vs log (L/A acumulado) muito superiores à unidade, o que indicia a ocorrência de uma rápida solubilização daqueles parâmetros a partir das matrizes solidificadas.

A segunda fase da emissão (Fase II), de modo semelhante ao que foi referido para os cenários C1 e C2, foi caracterizada por taxas de emissão inferiores às registadas na Fase I. De um modo geral, os declives das rectas log (emissão acumulada) vs log (L/A acumulado) situaram-se no intervalo [0,35; 0,60].

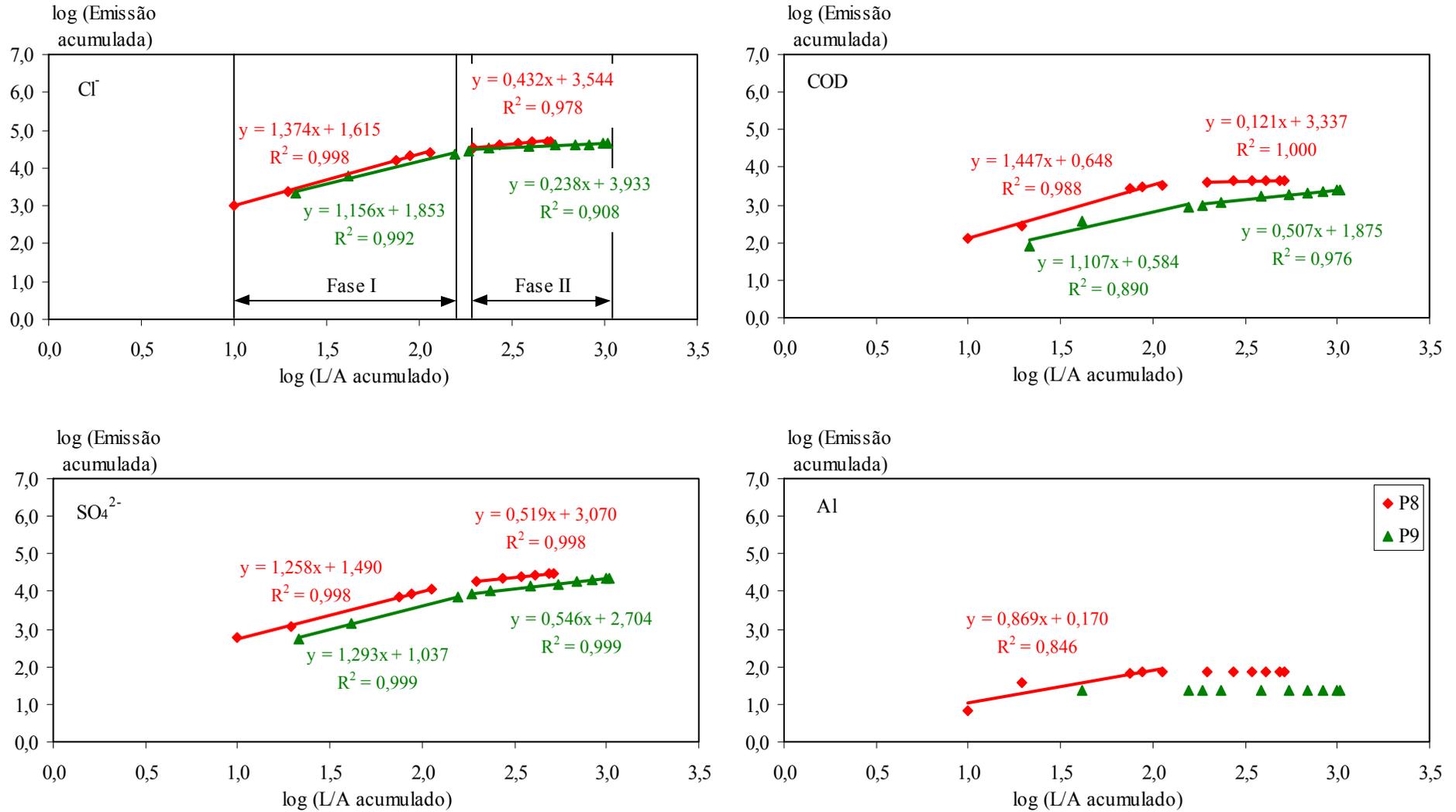


Figura 8.26 Variação dos logaritmos das emissões acumuladas de Cl⁻, COD, SO₄²⁻ e Al em função dos logaritmos das razões L/A acumuladas, ao longo dos ensaios de lixiviação de longo prazo, nos pilotos P8 e P9

Poder-se-á assim considerar que a emissão de cloretos, COD e sulfatos foi controlada, na Fase II, pelo processo de difusão destes compostos para a fase líquida.

A única excepção a este comportamento global de emissão foi observada para o Al. Para este elemento metálico, a Fase I da emissão encontra-se insuficientemente representada para o piloto P9, o que poderá estar associado ao rápido aumento da razão L/A, devido à menor dimensão da área superficial da amostra B2/1.

Relativamente ao piloto P8, a Fase I da emissão do Al apresentou um declive intermédio entre a emissão controlada pela rápida dissolução e a emissão controlada pela difusão. Este tipo de emissão poderá estar associado com o facto do Al ser um elemento metálico cuja mobilidade depende do pH do meio, pelo que os coeficientes de dissolução poderão ter sido controlados também pelo pH do agente lixiviante e não apenas pelas suas concentrações nas fases líquida e sólida.

Na Fase II de emissão não foi observada qualquer emissão efectiva do Al, o que, como foi já sugerido anteriormente, poderá estar associado ao facto dos valores do pH dos lixiviados terem sofrido uma redução para valores próximo de 7,0 e, conseqüentemente, terem provocado uma redução da solubilidade do Al.

8.5.3.2 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados

Nos Quadros 8.17 e 8.18 são apresentados os níveis de ecotoxicidade determinados nos lixiviados dos pilotos P8 e P9, em função da razão L/A acumulada.

De modo idêntico ao que foi observado para os cenários C1 e C2, bem como para os demais ensaios ecotoxicológicos realizados ao longo do presente trabalho, foi observado que o indicador *L. sativa* não apresentou qualquer sensibilidade para os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados dos materiais B2/1 e B2/2. É assim possível concluir que este bioindicador, no que respeita à avaliação da sua capacidade germinativa, é inadequado para a determinação dos níveis de ecotoxicidade dos materiais estabilizados/solidificados.

Foi possível detectar, todavia, ecotoxicidade nos lixiviados dos pilotos P8 e P9, relativamente aos bioindicadores *V. fischeri*, *P. subcapitata* e *D. magna*. Contudo, os níveis de ecotoxicidade foram detectados apenas para as razões L/A de 75 e 88 L.m⁻², no que se refere ao material B2/2 (piloto P8), e de 41 L.m⁻², no que respeita ao material B2/1 (piloto P9).

Quadro 8.17 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P8, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)										
				10	20	75	88	113	196	271	344	406	490	512
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	31	75	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	30	73	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
	com correcção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		pH	Sorensen	6,9	7,0	7,0	7,1	7,0	6,9	7,1	7,0	7,0	7,1	7,2
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correcção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	>85	30	42	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	57	79	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correcção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	>90	42	67	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correcção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Quadro 8.18 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados do piloto P9, em função da razão L/A acumulada (Lapa *et al.*, 2001c)

Indicador Ecotoxicológico (Efeito Analisado)	Correcção do pH	Parâmetro	Unidade	Razão L/A acumulada (L.m ⁻²)										
				21	41	156	185	236	388	543	693	831	987	1042
<i>V. fischeri</i> (Inibição da luminescência)	sem correção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	82	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	81	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
	com correção	CE ₅₀ – 15 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		CE ₅₀ – 30 min	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
		pH	Sorensen	7,1	6,9	7,0	7,1	7,0	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1	7,1
<i>P. subcapitata</i> (Inibição da taxa de crescimento)	sem correção	CE ₂₀ – 72 h	%	>85	69	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
		CE ₅₀ – 72 h	%	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85	>85
<i>D. magna</i> (Inibição da mobilidade)	sem correção	CE ₅₀ – 48 h	%	>90	86	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
<i>L. sativa</i> (Inibição da germinação)	sem correção	CI ₅₀ – 7 d	%	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Os níveis de ecotoxicidade detectados foram relativamente reduzidos, tendo-se situado na classe 2 de ecotoxicidade do sistema TCS (níveis de ecotoxicidade pouco significativos) (Persoone, 1999).

Comparando os níveis de ecotoxicidade obtidos nos lixiviados deste cenário de exposição ambiental com os cenários anteriormente referidos, é possível concluir que os níveis obtidos neste cenário são semelhantes aos níveis determinados no cenário C2, quer em termos da sua intensidade, quer da respectiva manifestação ao longo das razões L/A acumuladas.

Os níveis de ecotoxicidade mais elevados foram obtidos nos materiais B2/1 e B2/2, quando imersos em água sem cloro (cenário C1). Para este cenário C1, não apenas a intensidade dos níveis de ecotoxicidade foi maior, como também a detecção de níveis efectivamente quantificáveis foi mais prolongada ao longo da razão L/A acumulada.

É assim possível concluir que os materiais B2/1 e B2/2 apresentaram, tendencialmente, um comportamento ecotóxico mais estável nos cenários de exposição C2 e C3.

Capítulo 9

CONCLUSÕES

9.1 Potenciais Tóxicos e Ecotóxicos Intrínsecos das Escórias Brutas

Os resultados obtidos aquando da caracterização dos potenciais tóxicos e ecotóxicos das seis amostras das escórias brutas permitiram concluir que estas apresentavam características diferenciadas.

No que concerne à composição granulométrica, as escórias foram agrupadas em três conjuntos distintos. A amostra B3 foi a única que se integrava no grupo das escórias caracterizadas por elevadas percentagens das fracções granulométricas de maiores dimensões (>4 mm). As amostras F1 e B1 foram integradas num grupo caracterizado por percentagens relativamente elevadas de partículas com granulometria que se situava entre 1 e 4 mm. Finalmente, as amostras B2, D1 e I1 constituíram um grupo de escórias caracterizadas por elevadas percentagens de materiais finos (granulometria < 1 mm).

Também ao nível da composição elementar, as seis amostras das escórias brutas apresentaram uma variabilidade relativamente elevada, no que respeita aos teores em elementos metálicos. De entre estes, destacaram-se o Zn, o As e o Cu, com coeficientes de variação superiores a 50%. Estes resultados são coerentes com a informação existente na bibliografia, sobre a composição elementar deste tipo de escórias, e traduzem, claramente, a heterogeneidade química destes materiais.

Todas as amostras analisadas apresentaram características tóxicas e ecotóxicas nos seus lixiviados, produzidos de acordo com a norma europeia EN 12457-2. Contudo, os níveis tóxicos e ecotóxicos foram diferentes de amostra para amostra, pelo que se tornou necessária a adopção de metodologias que permitissem agregar a informação recolhida nas caracterizações química e ecotoxicológica dos lixiviados. Foram utilizados dois índices que permitiram ordenar as amostras das escórias, em função da contaminação química e dos níveis de ecotoxicidade dos lixiviados.

O índice químico, desenvolvido pela equipa da UBiA, permitiu verificar que a amostra B3 apresentava o menor nível de toxicidade e que a amostra I1 registava o maior valor para este índice. O índice ecotoxicológico, designado de forma abreviada por TCS, desenvolvido pelo Professor Persoone (1999), permitiu concluir que à amostra B1 estava associado o menor índice ecotóxico e que à amostra B2 correspondia o maior valor para este mesmo índice.

Os resultados obtidos na aplicação dos índices químico e ecotoxicológico foram integrados, pelos investigadores das empresas Soletanche-Bachy e Inertec, num sistema de critérios múltiplos, que tinha como objectivo permitir a selecção das escórias mais adequadas para o desenvolvimento dos novos materiais. Este sistema integrou os três critérios de decisão seguintes: qualidade física, qualidade mineralógica e potencial poluente das escórias. Neste último critério foram incluídos os resultados dos níveis tóxicos e ecotóxicos, determinados através dos índices químico e ecotoxicológico.

Os resultados obtidos através da aplicação deste sistema de critérios múltiplos permitiu seleccionar quatro escórias, para o desenvolvimento dos materiais destinados à recuperação de antigas minas ou pedreiras (B3 – escória com boa qualidade; B1 e B2 – escórias com qualidade intermédia; I1 – escória com reduzida qualidade), e duas escórias para a produção dos novos materiais destinados a construções no sub-solo (B3 – escória de boa qualidade; D1 – escória com qualidade intermédia).

9.2 Potenciais Tóxicos e Ecotóxicos Intrínsecos dos Novos Materiais

Os níveis de emissão de substâncias químicas, a partir das matrizes dos novos materiais, e os níveis de ecotoxicidade dos seus lixiviados foram globalmente inferiores aos registados nas escórias brutas. Exceptuam-se os casos dos parâmetros alumínio e nitritos, cujos teores nos lixiviados dos novos materiais foram, de um modo geral, superiores aos determinados nos lixiviados das escórias brutas. Este facto foi atribuído aos reagentes utilizados na estabilização química das escórias, bem como ao reduzido teor de minerais, nas matrizes daqueles materiais, que controlam a solubilidade do Al (gibsite, etringite e aluminossilicatos).

Considerando que as escórias não foram analisadas após terem sido submetidas ao processo de pré-tratamento, não foi possível determinar em que medida este processo contribuiu para a redução dos níveis tóxico e ecotóxico nos novos materiais e, simultaneamente, em que medida o processo de estabilização/solidificação foi determinante para a imobilização dos poluentes químicos presentes nas escórias. Assim, a redução dos níveis tóxico e ecotóxico, observada nos lixiviados dos novos materiais, comparativamente aos níveis determinados nos lixiviados das escórias brutas, deverá ser entendida como o resultado conjunto dos processo de pré-tratamento e de estabilização/solidificação.

As formulações desenvolvidas para os novos materiais apresentaram níveis tóxicos e ecotóxicos globalmente superiores aos dos materiais de referência. Este facto poderá resultar da presença das escórias, nas matrizes dos novos materiais, e da elevada exposição à acção do lixiviante a que estas foram submetidas, devido ao processo prévio de segmentação das matrizes solidificadas, para a determinação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos.

É importante salientar que os níveis tóxico e ecotóxico intrínsecos, determinados nos lixiviados dos novos materiais, poderão não corresponder aos níveis efectivos observados em condições reais de utilização. Com efeito, o processo de segmentação expõem, à acção do lixiviante, faces do material que, na sua estrutura solidificada, não se encontram expostas. Assim, as taxas de emissão de poluentes serão tendencialmente mais elevadas, após se ter procedido à segmentação das matrizes solidificadas dos materiais.

Os índices químicos e ecotoxicológicos foram também calculados para os resultados obtidos nos lixiviados dos novos materiais. Verificou-se que as formulações destinadas às construções no sub-solo apresentavam, genericamente, níveis tóxicos e ecotóxicos inferiores aos dos materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral. Para além disso, os níveis tóxico e ecotóxico, dos materiais destinados às construções no sub-solo, apresentavam uma maior homogeneidade entre si do que os níveis determinados para os materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras.

Estes resultados poderão ser explicadas pela menor percentagem de escórias e pela maior percentagem de ligantes hidráulicos e de outros agentes de estabilização química, utilizados nas matrizes dos materiais destinados às construções no sub-solo.

A maior percentagem de escórias, utilizada nas formulações dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras, e a sua heterogeneidade química conduziram a uma maior instabilidade das suas matrizes solidificadas, quer sob o ponto de vista químico, quer sob o ponto de vista ecotoxicológico.

Os resultados obtidos na avaliação dos potenciais tóxico e ecotóxico intrínsecos foram também integrados num sistema baseado em critérios múltiplos de decisão. A partir dos resultados obtidos pela aplicação deste sistema, foi possível seleccionar seis formulações dos novos materiais (três destinadas ao enchimento de antigas minas ou pedreiras e três destinadas a construções no sub-solo), as quais foram submetidas a ensaios adicionais.

9.3 Potenciais Tóxicos e Ecotóxicos Efectivos dos Novos Materiais

Como havia sido previsto, na fase anterior deste estudo, os níveis tóxicos e ecotóxicos efectivos dos novos materiais, analisados directamente sobre as matrizes monolíticas, foram inferiores aos determinados sobre as matrizes segmentadas. Esta observação evidencia o efeito de encapsulação que o processo de estabilização/solidificação, por ligantes hidráulicos, tem associado.

Sob o ponto de vista químico, os resultados obtidos nos lixiviados dos materiais monolíticos indiciam que, de acordo com o regulamento francês FRSW, estes materiais podem ser classificados como quimicamente estáveis. Contudo, foi possível detectar, pela aplicação do índice químico, a existência de níveis tóxicos diferenciados nos lixiviados destes materiais. De modo semelhante ao que foi observado na fase anterior deste estudo, os materiais destinados a construções no sub-solo apresentaram níveis tóxicos inferiores aos determinados nos lixiviados dos materiais destinados ao enchimento de antigas minas ou pedreiras.

Sob o ponto de vista ecotoxicológico, os níveis de ecotoxicidade dos lixiviados dos materiais monolíticos foram também inferiores aos níveis determinados nos lixiviados dos materiais segmentados. Para além disso, foi possível observar, igualmente, que os níveis ecotóxicos dos materiais destinados a construções no sub-solo foram inferiores aos registados para os materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral.

É ainda de salientar que os níveis tóxicos e ecotóxicos, dos novos materiais, apresentaram uma maior similitude com os níveis determinados nos lixiviados dos materiais de referência, do que havia sido observado na avaliação dos níveis intrínsecos. Este facto evidencia a semelhança dos comportamentos à lixiviação dos novos materiais com os materiais de referência, quando estes são estudados nas suas formas monolíticas originais.

Os níveis tóxicos e ecotóxicos dos materiais monolíticos, estudados nesta fase do trabalho, conjuntamente com os resultados obtidos nos estudos das suas propriedades mecânicas, mineralógicas, químicas e de durabilidade, permitiram seleccionar três materiais como parecendo ser os mais adequados para o enchimento de antigas minas ou pedreiras (materiais B2/1 e B2/2) e para a execução de construções no sub-solo (material B3/1).

9.4 Comportamento Químico dos Novos Materiais à Biolixiviação

Os padrões de emissão de substâncias químicas, a partir das matrizes monolíticas dos materiais B2/1, B2/2 e B3/1, assim como dos materiais de referência, não foram alterados pela presença de actividade microbiológica induzida no lixiviante. Foi também verificado que o comportamento químico dos novos materiais foi idêntico ao registado para os materiais de referência, quer na presença, quer na ausência de actividade microbiológica.

Todavia, o número de microrganismos e a diversidade microbiológica foram significativamente reduzidos pela presença desses materiais nos meios de biolixiviação. Os microrganismos do género *Pseudomonas* foram claramente beneficiados nos meios de biolixiviação onde foram introduzidos os materiais monolíticos.

Estas observações podem ser explicadas pelas condições químicas desfavoráveis, induzidas nos meios de biolixiviação pelo materiais monolíticos. Essas condições extremas foram devidas, fundamentalmente, aos elevados valores do pH e às relativamente elevadas concentrações de cloretos.

É possível, por isso, concluir que, nas condições experimentais em que o ensaio de biolixiviação foi realizado, a alteração das condições químicas do meio de biolixiviação, induzida pelos materiais solidificados, teve um efeito sobre o desenvolvimento das populações microbianas mais significativo do que o efeito destas sobre o comportamento químico daqueles materiais à lixiviação.

9.5 Potenciais Tóxico e Ecotóxico dos Novos Materiais em Ensaio de Lixiviação de Longo Prazo

De um modo global, é possível afirmar que os níveis tóxico e ecotóxico dos novos materiais, submetidos a diferentes condições de exposição ambiental, foram relativamente reduzidos, embora com valores diferenciados entre os diferentes cenários de exposição e, para o mesmo cenário, entre os diferentes materiais ensaiados.

A imersão em água (cenário C1) correspondeu ao cenário de exposição ambiental onde foram registados, para os materiais monolíticos B2/1 e B2/2, os maiores valores das emissões acumuladas de diferentes parâmetros químicos (cloretos, sulfatos, COD e alumínio). Para

além disso, este foi também o único cenário de exposição no qual foram detectadas emissões de azoto amoniacal superiores ao limite de quantificação do método utilizado.

No que concerne aos níveis de ecotoxicidade dos lixiviados dos materiais B2/1 e B2/2, estes acompanharam a evolução da emissão de poluentes químicos. Foram detectados também, neste mesmo cenário de exposição (cenário C1), os níveis mais elevados de ecotoxicidade, bem como os períodos mais longos durante os quais foi detectada ecotoxicidade nos lixiviados dos pilotos.

O material B3/1 apresentou, sob condições de imersão em água (cenário C1), um comportamento químico e ecotoxicológico à lixiviação mais estável do que os materiais destinados à recuperação de antigas minas ou pedreiras (B2/1 e B2/2). Este facto estará associado, provavelmente, à maior estabilidade química que foi conferida a este material, quer pelo maior conteúdo em ligantes hidráulicos, quer pelo menor conteúdo em escórias.

Para além disso, no caso do material B2/2, quando imerso em água, foi observada a formação de fissuras e empolamentos na sua superfície, os quais podem estar associados à formação de etringite secundária nas suas matrizes, tal como foi observado pelo Ibac – Universidade Técnica de Aachen. A formação de fissuras e empolamentos poderá ter originado o aumento da dimensão dos microporos deste material, facilitando a penetração do agente lixivante na matriz solidificada e aumentando a área de exposição à lixiviação.

O comportamento químico à lixiviação dos materiais destinados à recuperação de antigas zonas de extracção mineral, quando submetidos à acção da precipitação directa sobre as suas matrizes carbonatadas (cenário C3), foi caracterizado por níveis de emissões acumuladas de substâncias químicas próximos dos registados para o cenário C1. Este facto poderá ter estado associado à degradação da camada superficial dos materiais B2/1 e B2/2, motivada pelo processo acelerado de carbonatação, a que os materiais foram sujeitos. De acordo com os dados obtidos pela equipa do Ibac – Universidade Técnica de Aachen, o processo acelerado de carbonatação conduziu a uma rápida degradação da matriz solidificada dos materiais, acompanhada pelo aparecimento de inúmeras micro-fissuras internas e superficiais. A alteração da estrutura interna dos microporos poderá ter facilitado a penetração do agente lixivante e, conseqüentemente, a mobilização dos componentes mais facilmente solúveis das matrizes estabilizadas/solidificadas.

O cenário de exposição dos materiais B2/1 e B2/2 a um solo natural e à água de percolação através desse solo (cenário C2) foi aquele que esteve associado aos menores níveis de emissão

acumulada de cloretos, sulfatos e COD. Para este cenário não foi também registada qualquer emissão significativa de alumínio. Neste cenário de exposição, foram também registados os menores níveis ecotoxicológicos dos lixiviados.

O comportamento mais estável dos materiais B2/1 e B2/2 à lixiviação, sob as condições de contacto com o solo natural, poderá ser explicado pelos seguintes factores:

- a) A protecção que o solo conferiu aos materiais, relativamente ao contacto com o dióxido de carbono da atmosfera exterior, poderá ter proporcionado um menor nível de carbonatação das suas matrizes. Considerando que estes materiais apresentaram uma sensibilidade significativa ao processo de carbonatação, tal como foi registado no cenário de exposição C3, a redução deste processo, através da protecção conferida pelo solo, poderá ter permitido uma maior estabilidade física das matrizes e uma menor lixiviação dos componentes químicos;
- b) Comparativamente ao cenário de imersão em água (cenário C1) e ao contacto directo com a atmosfera (cenário C3), o solo poderá ter permitido um maior nível de protecção dos metais ferrosos, eventualmente presentes nas matrizes dos materiais, relativamente à sua oxidação pela água e pela atmosfera. Por isso, a formação de empolamentos na superfície dos materiais, motivados pela oxidação dos metais ferrosos, foi menos significativa no ensaio em que os materiais foram cobertos por solo natural (cenário C2);
- c) A utilização de um solo com um valor de pH, em água, que se aproxima dos valores de pH para os quais se observam as menores taxas de solubilidade de muitos metais anfotéricos, conduziu à redução do valor do pH do agente lixiviante. Este facto poderá ter limitado a solubilização desses metais, como, por exemplo, do alumínio, a partir das matrizes solidificadas e/ou poderá ter promovido a sua imobilização no próprio solo.

É também importante salientar que os níveis de contaminação química e os níveis ecotóxicos, determinados nos lixiviados de todos os pilotos que continham amostras dos materiais monolíticos, não são representativos dos níveis que poderão ser registados em locais alvo, situados a jusante dos locais de utilização destes materiais. Os níveis que foram determinados nos lixiviados dos pilotos correspondem aos níveis que poderão ser registados na envolvente próxima dos materiais, a qual é designada, na terminologia do princípio da ecocompatibilidade, por “envelope”.

Sob condições reais de utilização, as substâncias químicas, emitidas pelas matrizes estabilizadas/solidificadas, são, habitualmente, submetidas a processos de diluição em massas de água subterrâneas ou superficiais e a processos de transporte através dos solos ou de sistemas hídricos superficiais. Quer os primeiros, quer os segundos, promovem, frequentemente, a redução das concentrações dessas substâncias químicas, presentes nos lixiviados das zonas de utilização dos materiais estabilizados/solidificados. Esta redução das suas concentrações pode também conduzir à redução dos níveis ecotóxicos desses lixiviados.

Assim, a avaliação dos impactes ambientais, resultantes da aplicação destes materiais em condições reais de exposição ambiental, deverá ser analisada caso a caso e deverá basear-se no uso de ferramentas de modelação do transporte de substâncias inorgânicas, através de meios hídricos e do solo. A verificação desses impactes deverá ser posteriormente efectuada com base em dados recolhidos em campanhas de monitorização dos compartimentos ambientais, potencialmente afectados pelas zonas de aplicação dos materiais.

9.6 Horizontes para Trabalhos Futuros

O trabalho experimental desenvolvido para esta dissertação coloca um conjunto relativamente vasto de questões, para as quais será importante, sob os pontos de vista técnico e científico, que sejam encontradas respostas. Algumas dessas questões são as seguintes:

- 1) Relativamente às escórias brutas, a eventual utilização de ensaios de lixiviação sequenciais e em coluna poderia ter conduzido a uma avaliação diferente dos níveis tóxicos que foram determinados no ensaio com um único ciclo? A avaliação dos níveis de ecotoxicidade dos lixiviados, produzidos nestes ensaios de lixiviação, poderia ter conduzido a níveis ecotóxicos diferentes daqueles que foram determinados?
- 2) De que modo o grau de maturação das escórias poderá afectar os seus níveis ecotóxicos? As diferentes fracções granulométricas das escórias apresentarão níveis ecotóxicos distintos?
- 3) A variabilidade habitualmente registada na composição química das escórias brutas poderá afectar os seus níveis ecotóxicos?

- 4) De que modo a alteração do pH dos lixiviados poderá afectar a solubilização dos componentes químicos das escórias brutas e em que medida a sua correcção poderá afectar o nível de ecotoxicidade desses componentes químicos?
- 5) No que diz respeito aos materiais estabilizados/solidificados, a eventual selecção de um ensaio de lixiviação sequencial, ou em fluxo contínuo, poderia ter originado níveis tóxicos e ecotóxicos diferentes dos que foram obtidos nos lixiviados dos ensaios de extracção a um e a três ciclos?
- 6) De que modo o pH e a razão L/A ou L/S poderão afectar os níveis tóxicos e ecotóxicos dos materiais estabilizados/solidificados?
- 7) Poderá o nível de carbonatação dos materiais estabilizados/solidificados afectar os níveis de ecotoxicidade dos seus lixiviados?
- 8) Quais são os bioindicadores mais sensíveis para os níveis de toxicidade das escórias brutas e dos materiais estabilizados/solidificados? Quais são os bioindicadores que, tendo por base o binómio “resposta biológica/custo”, deverão ser seleccionados como adequados para a avaliação dos níveis ecotóxicos das escórias brutas e dos materiais estabilizados/solidificados? Serão esses bioindicadores adequados para se avaliar os níveis ecotóxicos de outros tipos de resíduos ou de materiais contendo resíduos?
- 9) Como se poderá integrar, de uma forma mais coesa, a informação ecotoxicológica com a informação química recolhida a partir dos ensaios de lixiviação?
- 10) No que respeita aos ensaios de biolixiviação, poderá o tipo de ensaio seleccionado, neste trabalho, ter condicionado a resposta biológica das populações microbianas ensaiadas? Se se tivesse optado por um ensaio com renovação sequencial do meio, os resultados teriam sido idênticos? E se se tivesse optado por um ensaio em fluxo contínuo, quais seriam os resultados obtidos?
- 11) Em condições de anóxia ou de anaerobiose, os resultados teriam sido semelhantes aos obtidos? Quanto à duração do ensaio de biolixiviação, se esta tivesse sido superior, quais teriam sido os resultados? E se o inóculo tivesse sido diferente do que foi utilizado, quais poderiam ter sido os efeitos das populações de microrganismos sobre os materiais monolíticos?

Estas são certamente apenas algumas das questões que este trabalho permitiu identificar, mas em relação às quais não teve dimensão suficiente para lhes poder responder. Parece claro, todavia, que muitas destas questões abrem algumas possíveis linhas de investigação, relativamente às quais, tanto quanto se sabe, não existem muitas equipas a trabalhar. Algumas das linhas de investigação, que nos parecem mais promissoras, são as seguintes:

- a) Avaliação das possíveis relações entre os parâmetros clássicos que condicionam a lixiviação química (pH, razões L/S e L/A, potenciais redox, nível de maturação, nível de carbonatação, regimes de extracção, entre outros) e os níveis ecotóxicos determinados pelo recurso a bioindicadores;
- b) Avaliação, o mais abrangente possível, da adequabilidade de indicadores biológicos aos níveis ecotóxicos, quer de diferentes resíduos, quer de materiais contendo resíduos;
- c) Desenvolvimento dos ensaios de biolixiviação, através da experimentação de diferentes condições de exposição dos materiais à acção biológica e pela utilização de diferentes inóculos.

De uma forma inevitável, a linha de investigação indicada na alínea *a)* conduz a uma quarta linha de investigação, que poderá envolver a realização de trabalho experimental durante alguns anos. Essa quarta linha de investigação poderá ser intitulada da seguinte forma:

- d) Estudo das respostas de indicadores biológicos a factores de toxicidade isolados e combinados.

As linhas acima referidas constituem os potenciais horizontes do trabalho futuro que o candidato apresentará à Comissão Científica da UBiA, no âmbito da linha geral de investigação sobre “Materiais Residuais”. No caso destas linhas de investigação virem a ser aprovadas por essa Comissão, o candidato encetará esforços, quer no sentido de procurar equipas, nacionais e internacionais, eventualmente interessadas em participarem em projectos de investigação nestes âmbitos, quer no sentido de obter os necessários apoios financeiros para a sua concretização.

REFERÊNCIAS

- ADEME (1995) *Les techniques de stabilisation des déchets industriels spéciaux*. ADEME (ed.), Connaître pour agir, Guides et cahiers techniques, Paris, France, 105 pp.
- ADEME (2002) *Evaluation de l'écocompatibilité de scénarios de stockage et de valorisation des déchets - Principes généraux*. ADEME (ed.), Direction de l'Industrie, Angers, France, 27 pp.
- Ahlborg, U. (1989) Nordic risk assessment of PCDDs and PCDFs. *Chemosphere*, **19**, pp. 603-608.
- Alba, N., Gassos, S., Lacorte, T. and Baldasano, J. M. (1997) Characterization of municipal solid waste incineration residues from facilities with different air pollution control systems. *J. of Air and Waste Management Association*, **47**, pp. 1170-1179.
- Allsopp, M., Costner, P. and Johnston, P. (2001) *Incineration and human health: state of knowledge of impacts of waste incinerators on human health*. Greenpeace Research Laboratories, University of Exeter, UK, 81 pp.
- APHA, AWWA, WPCF (1996) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. APHA, AWWA, WPCF (ed.), 18th edition, Washington, USA.
- ASTM D346-90 (1998) *Standard practice for collection and preparation of coke samples for laboratory analysis*. ASTM (ed.), book of standard volume 05.06, USA.
- Bae, H. (1998) *Stabilisation/solidification des déchets: évaluation environnementale des perspectives d'utilisation de scories Waelz en BTP*. Thèse pour l'obtention du diplôme de docteur, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 198 pp + annexes.
- Baldasano, J. M. (2001) Historic dispersion levels from thermal treatment of wastes according to EU emission regulations. *International Seminar on Waste Thermal Treatments at High Temperatures with Energy Recovery*, Book of Communications, 31 May – 1 June, UBIA/FCT/UNL (ed.), Monte da Caparica, Portugal, pp. 131-141.
- Baldasano, J. M. and Cremades, L. (1995) Atmospheric impact of a municipal waste incinerator. *International Journal of Environment and Pollution*, **5**, 4-6, pp. 538-547.
- Barna, R. and Moszkowicz, P. (1998) Vers une prise en compte de la notion d'impact dans l'évaluation de la stabilisation/solidification des déchets. *Déchets - Sciences & Techniques*, **10**:10.
- Barna, R., Rethy, Z., Imyim, A., Perrodin, Y., Moszkowicz, P. and Tiruta-Barna, L. (2000) Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration: Part 1 – Physico-chemical characterization and modeling of the source term. *Waste Management*, **20**, pp. 741-750.
- Barna, R., Sanchez, F., Moszkowicz, P. and Méhu (1997) Leaching behaviour of pollutants in stabilized/solidified waste. *J. of Hazardous Materials*, **52**:287.
- Belevi, H. and Baccini, P. (1989) Long-term assessment of bottom ash monofill leachates. *Proc. Int. Conf. Munic. Waste Combust.*, **1**, pp. 5B/41- 5B/52.
- Belevi, H., Stampfli, D. and Baccini, P. (1992) Chemical behaviour of municipal solid waste incinerator bottom ash in monofills. *Waste Management Research*, **10**, pp. 153-167.
- Benjamin, M. and Honeyman, B. (1994) Trace metals. in *Global Biogeochemical Cycles*, Academic Press, London.
- Bhatty, J. and West, P. (1993) Interaction of heavy metals in portland cement stabilized waste system: effects on paste hydration. *Emerging technologies symposium on cement and concrete in the global environment*, Chicago, PCA (ed.), pp. 13-21.
- Birnbaum, L. (1994) The mechanism of dioxin toxicity: relationship to risk assessment. *Environmental Health Perspectives*, **102**(9), pp. 157-167.

- Blesing, N. (1974) Rehabilitation of an abandoned mine site. *Proceedings of the Int. Symp. Inst. Min. and Met.*, London, pp. 341-361.
- Bouchelaghem, A., Magnié, M. and Gobbey, A. (1999) Valorisation de mâchefers stabilisés pour le confortement de carrières souterraines: étude du comportement a long terme. *Stab&Env 99 Conference*, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 274-279.
- Bröns-Laot, G. (2002) *Evaluation environnementale de la valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en remplissage de carrière*. Thèse pour l'obtention du diplôme de docteur, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 197 pp + annexes.
- Bruder-Hubscher, V. (1998) *Valorisation de machefers d'incineration d'ordures menageres: comparaison d'études d'impact sur le terrain et en laboratoire*. These pour l'obtention du diplôme de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 213 pp.
- Brunner, C. (1994) *Hazardous wastes incineration*. McGraw-Hill International Editions, Industrial Plant Engineering Series, 2nd ed., 460 pp.
- Brunner, P. and Mönch, H. (1986) The flux of metals through municipal solid waste incinerators. *Waste Management and Research*, **4**, pp. 105-119.
- Cabrita, I. (1981) *Formation of nitric oxide in flames*. PhD thesis, University of Sheffield, England.
- Camacho, S. L. (1988) Industrial-worthy plasma arc torches: state-of-the-art. *Pure & Applied Chemistry*, **60**, pp. 619-632.
- Camacho, S. L. (1991) Harnessing artificial lightning. *The World and I*, December, pp. 310-317.
- Camacho, S. L. (2001) The plasma arc torch: its electrical and thermal characteristics. *International Seminar on Waste Thermal Treatments at High Temperatures with Energy Recovery*, Book of Communications, 31 May – 1 June, UBiA/FCT/UNL (ed.), Monte da Caparica, Portugal, pp. 7-19.
- Caneva, G. and Salvatori, O. (1989) Biodeterioration of stone. in *The Deterioration and conservation of stone*, Lazzarini, L. (ed.), pp. 182-234.
- CARB – California Air Resources Board (1984) *Air pollution control at resource recovery facilities*. Sacramento, CA, May 24, USA.
- CCME (1990) *National packaging protocol*. Government of Canada Publication, CCME-TS/WM-FS020, Winnipeg, Manitoba.
- Chandler, A., Eighmy, T., Hartlén, J., Hjelmar, O., Kosson, D., Sawell, S., van der Sloot, H. and Vehlow, J. (1997) *Municipal solid waste incineration residues*. Studies in Environmental Science (eds.), vol. 67, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 974 pp.
- Chesner, W., Collins, R. and Fung, T. (1988) *Assessment of the potential suitability of Southwest Brooklyn incinerator residue in asphaltic concrete mixes*. New York State Energy Research and Development Authority Report 90-15, Albany, NY, USA.
- Circeo, L. J. (2001) *In situ* plasma remediation of buried wastes. *International Seminar on Waste Thermal Treatments at High Temperatures with Energy Recovery*, Book of Communications, 31 May – 1 June, UBiA/FCT/UNL (ed.), Monte da Caparica, Portugal, pp. 53-61.
- Circeo, L. J. and Mayne, P. W. (1994) *In situ* thermal stabilization of road and airfield foundation soils using plasma arc technology. *4th International Conference on Bearing Capacity of Roads and Airfields*, Minneapolis, MN, July, pp. 899-916.
- Clozel-Leloup, B., Bodéan, F. and Piantone, P. (1999) Bottom ash from municipal solid waste incineration: mineralogy and distribution of metals. *Stab&Env 99 Conference*, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 46-51.

- Collee, J., Duguid, P., Fraser, A. and Marmion, B. (1993) *Microbiologia médica*. Fundação Calouste Gulbenkian, 6ª ed., Lisboa.
- Comans, R. J., van der Sloot, H. A. and Bonouvier, P. (1993) Geochemical reactions controlling the solubility of major and trace elements during leaching of municipal solid waste incinerator residues. *Proceedings of the Municipal Waste Combustion Conference*, Air and Waste Management Association, Pittsburg, Pennsylvania, pp. 667-679.
- Correia, A. e Nunes, M. (1990) Comportamento mecânico de misturas de areia e detritos de britagem de calcário estabilizadas com cimento. *Seminário sobre a aplicação de cimento em pavimentos*, LNEC, 3 – 5 Dezembro, pp. 138-152.
- Costa, C. (1987) *Ordenamento e recuperação de áreas degradadas pela exploração de pedreiras: aplicação à faixa de mármore de Estremoz, Borba e Vila Viçosa*. Prémios I&D, Secretaria de Estado do Ambiente e dos Recursos Naturais, Ministério do Ambiente.
- Costa, C. (1988) As pedreiras da Arrábida: impactes e recuperação. *Encontro sobre A Defesa do Ambiente como Tarefa de Quem Vive e Trabalha no Distrito de Setúbal*, Almada, Maio de 1988.
- Costa, C. (1992) *As pedreiras do anticlinal de Estremoz: a geologia de engenharia na exploração e recuperação ambiental de pedreiras*. Dissertação de Doutoramento, UNL, FCT, Lisboa, 470 pp.
- Coutaz, L. (1996) *Valorisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères*. Thèse pour l'obtention du diplôme de docteur, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 231 pp + annexes.
- Coutaz, L., Ambroise, J., Chabannet, M. and Pera, J. (1997) Bétons de mâchefers d'usines d'incinération d'ordures ménagères traités. *Annales du bâtiment des travaux publics*, pp. 27-32.
- Coutinho, A de Sousa (1997) *Fabrico e propriedades do betão*. LNEC, volume I, Lisboa, 401 pp.
- Decisão da Comissão nº 2000/532/CE, de 3 de Maio de 2000, que substitui a Decisão da Comissão nº 94/3/CE e a Decisão do Conselho nº 94/904/CE. *Jornal Oficial L 226 de 06-09-2000*.
- Decisão da Comissão nº 94/3/CE, de 20 de Dezembro de 1993, que estabelece uma lista de resíduos em conformidade com a alínea a) do artigo 1º da Directiva do Conselho nº 75/442/CEE. *Jornal Oficial L 005 de 07-01-1994*.
- Decisão do Conselho nº 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002, que estabelece os critérios e processos de admissão de resíduos em aterros. *Jornal Oficial L 11 de 16-01-2003*.
- Decisão do Parlamento Europeu e do Conselho nº 1600/2002/CE, de 22 de Julho de 2002, que estabelece o sexto programa comunitário em matéria de Ambiente. *Jornal Oficial L 242 de 10-09-2002*.
- Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto de 1998, que estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.
- Decreto-Lei nº 239/97, de 9 de Setembro de 1997, relativo às regras a que está sujeita a gestão de resíduos no território nacional.
- Devito, M., Birnbaum, L., Farland, W. and Gasiewicz, T. (1995) Comparisons of estimated human body burdens of dioxinlike chemical and TCDD body burdens in experimental animals. *Environmental Health Perspectives*, 103(9), pp. 820-831.
- DGA – Direcção-Geral do Ambiente (2001) *Relatório do estado do ambiente 2000: caracterizado por um conjunto de indicadores chave*. DGA, Ministério do Ambiente, pp. 41-43.
- Dijkstra, J., Meeussen, J., van der Sloot, H. A. and Comans, R. J. (2003) Modelling speciation and transport in MSWI bottom ash. *Wascon 2003 Conference – progress on the road to sustainability*, San Sebastián, 4-6 June, Spain, Urbina, G. and Goumans, H. (ed.), pp. 667-672.

- DIN 38 414-S4 (1984) *German standard for the examination of water, wastewater and sludge - Sludge and Sediments (group S): determination of leachability by water (S4)*. Part 4, 6 pp.
- Directiva da Comissão nº 84/449/CEE, de 25 de Abril de 1984, que adapta ao progresso técnico a Directiva do Conselho nº 67/548/CEE, de 27 de Junho de 1967, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas. Jornal Oficial L 251 de 19-9-1984.
- Directiva do Conselho nº 1999/31/CE, de 26 de Abril de 1999, relativa à deposição de resíduos em aterros. Jornal Oficial L 182 de 16-07-1999.
- Directiva do Conselho nº 67/548/CEE, de 27 de Junho de 1967, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas. Jornal Oficial L 196 de 16-08-1967 (Esta directiva foi já submetida a 28 adaptações ao progresso técnico, a última das quais foi realizada em 06 de Agosto de 2001, através da Directiva da Comissão nº 2001/59/CE).
- Directiva do Conselho nº 75/440/CEE, de 16 de Junho de 1975, relativa à qualidade das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-Membros. Jornal Oficial L 194 de 25-07-1975.
- Directiva do Conselho nº 91/689/CEE, de 12 de Dezembro de 1991, relativa à gestão dos resíduos perigosos. Jornal Oficial L 377 de 31-12-1991.
- Directiva do Conselho nº 94/904/CE, de 22 de Dezembro de 1994, que estabelece uma lista de resíduos perigosos em conformidade com o nº 4 do artigo 1º da Directiva do Conselho nº 91/689/CEE. Jornal Oficial L 356 de 31-12-1994.
- Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho nº 2000/76/CE, de 4 de Dezembro de 2000, relativa à incineração de resíduos. Jornal Oficial L 332 de 28-12-2000.
- Domas, J., Chateau, L. and Pepin, G. (2003) The French innovative methodology for determining the acceptability of waste in public works. *Wascon 2003 Conference – progress on the road to sustainability*, San Sebastián, 4-6 June, Spain, Urbina, G. and Goumans, H. (ed.), pp. 763-769.
- Dreux, G. (1987) Béton hydraulique – composition des bétons. *Techniques de l'Ingénieur*, pp. 1-14.
- Dugenest, S. and Grenier-Loustalot, M. (1999) Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères: évolution chimique et microbiologique au cours de la maturation. *Stab&Env 99 Conference*, communications' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 149-152.
- Ecke, H, Kylefors, K., Maurice, C. and Lagerkvist, A. (2001) Bottom ash from municipal solid waste incineration (MSWI) in road construction. *Beneficial use of recycled materials in transportation applications*, Eighmy, T. T. (editor), Air & Waste Management Association, November 13-15, Arlington, Virginia, pp. 783-789.
- Eckenfelder, W. (1989) *Industrial water pollution control*. McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, 2nd ed.
- EEA – European Environment Agency (1999) *Environment in the European Union at the turn of the century*. EEA (eds.), Environmental Assessment Report nº 2, Copenhagen.
- EEA – European Environment Agency (2000) *Household and municipal waste: comparability of data in EEA member countries*. EEA (eds.), Topic report nº 3/2000, Copenhagen, Denmark, 69 pp.
- EEA – European Environment Agency (2001) *Environmental signals 2001*. EEA (eds.), Regular indicator report, Copenhagen, pp. 99-104.
- Eighmy, T, Euseden Jr, J., Marsella, K., Hogan, J., Domingo, D., Krzanowski, J. and Stämpfli, D. (1994) Particle petrogenesis and speciation of elements in MSW incineration bottom ashes. *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials*, Goumans, J. J., van der Sloot, H. A. and Aalbers, T. G. (ed.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p. 111.

- Eighmy, T., Gress, D., Zhang, X., Tarr, S. and Whitehead, I. (1992) *Bottom ash utilization evaluation for the Concord, New Hampshire waste-to-energy facility*. Environmental Research Group Interim Report, UNH, Durham, NH, USA.
- Eikelboom, R., Ruwiel, E. and Goumans, J. (2003) The Building Materials Decree: an example of a Dutch regulation based on the potential impact of materials on the environment. *Wascon 2003 Conference – progress on the road to sustainability*, Workshop on Leaching for Engineers, San Sebastián, 4-6 June, Spain, 12 pp.
- Eller, R. (1992) Solid waste management in Japan. *Waste Age*, pp. 53-64.
- EN 12457 (2002) *Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges*. Parts 1 to 4, European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels, Belgium.
- EN 12457-1 (2002) *Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 1: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 L/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (with or without size reduction)*. European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels, Belgium, 27 pp.
- EN 12457-2 (2002) *Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*. European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels, Belgium, 27 pp.
- EN 12457-3 (2002) *Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 3: two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 L/kg and 8L/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*. European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels, Belgium, 30 pp.
- ENV 12506 (1999) *Characterization of waste – analysis of eluates – determination of pH, As, Cd, Cr (VI), Cu, Ni, Pb, Zn, Cl, NO₂⁻ and SO₄²⁻*. European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels, Belgium, 7 pp.
- ENV 12920 (1997) *Characterization of wastes - Methodology for the determination of the leaching behaviour of waste under specified conditions*. European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels, Belgium, 10 pp.
- Environment Canada (1988) *The national incinerator testing and evaluation program: environmental characterization of mass burn technology at Quebec city*. Report nr EPS 3/UP/5, vols. 1-7, June, Canada.
- ETC/W (1998) *Baseline projections of selected waste streams*. Methodology Report, European Topic Centre on Waste, June.
- Eurostat (1999) *Waste generated in Europe*. Eurostat (ed.), Luxembourg.
- Ferrari, B. et Férard, J. F. (1999a) Evaluation de l'écotoxicité intrinsèque à l'aide d'une batterie de tests d'écotoxicité réalisés après une lixiviation X30-402. *Stab&Env 99 Conference*, posters' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 188-191.
- Ferrari, B. et Férard, J. F. (1999b) Ecotoxicologie des déchets: evaluation des flux polluants par des essais de perco-lixiviation en laboratoire. *Stab&Env 99 Conference*, posters' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 192-194.
- Ferrari, B. et Férard, J. F. (1999c) Ecotoxicologie des déchets: comment tester l'homogénéité ou l'hétérogénéité d'un prélèvement de déchet à l'aide de 2 tests d'écotoxicité?. *Stab&Env 99 Conference*, posters' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 195-197.
- FEUP e LIPOR (2002) *Valorização de escórias resultantes da incineração de resíduos sólidos urbanos*. FEUP e Lipor (ed.), Outubro, Projecto co-financiado pela União Europeia através do Fundo de Coesão, 63 pp.
- Finkelstein, A. (1991) Na overview of environment Canada's national incinerator testing and evaluation program. *Municipal Waste Combustion Conference*, April, Tampa, Florida, USA.

- Franklin Ass. (1988) *Characterization of municipal solid waste in the US, 1960 to 2000 (update 1988)*. Final report prepared for US EPA, March 1988, Kansas, USA.
- Franklin Ass. (1992) *Characterization of municipal solid waste in the US, 1960 to 2000 (update 1992)*. Final report prepared for US EPA, Kansas, USA.
- French Ministry of Environment (1998) *Criteria and evaluation methods for waste ecotoxicity assessment: proposal*. Directorate for Pollution Prevention and Risk Control, Products and Waste Division, Waste Management and Treatment Office, January, Paris, 18 pp.
- GDEH (1992) *European Sweet Sorghum Network – Project Report*. Contract JOUB-0036, FCT/UNL, Monte de Caparica.
- Goacolou, H., Seigneurie, C., Joson, C., Pascual, C. and Troesch, O. (1995) Scorcim pour la valorisation des mâchefers en travaux routiers. *Revue générale des routes et aérodrômes*, 729, Mai, 6 pp.
- Gobbey, A. and Perrodin, A. (1999) Ecocompatibilité des déchets. *Stab&Env 99 Conference*, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 189-197.
- González, V. (1997) Algumas considerações sobre o ordenamento dos recursos geológicos no território nacional. *1º Seminário sobre Auditorias Ambientais Internas*, IGM, Alfragide, pp. 1-4.
- Gourdon, R., Bayard, R. and Valla, G. (1996) Biodétérioration microbienne des déchets: définitions, principes et méthodes d'évaluation. *Déchets – Sciences et Techniques*, 1, pp. 13-21.
- Gourdon, R., Blanchon, T., Chevry, C. and Bayard, R. (1999b) Effects of microbial attacks on the leaching behaviour of lead secondary smelting slags. *Stab&Env 99 Conference*, posters' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 145-147.
- Gourdon, R., Huck, N., Lauriat, A. and Bayard, R. (1999a) Effect of microbial activity on the mobility of chromium in soils. *Stab&Env 99 Conference*, proceedings' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 153-157.
- Gourdon, R., Ménoret, C. and Bayard, R. (1999c) Effect of algal growth on the leaching behaviour of APC residues solidified with hydraulic binders. *Stab&Env 99 Conference*, posters' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 171-173.
- Government of Canada (1989) *Comparison of per capita waste generation rates*. Environment Canada, Waste Management Branch, Government of Canada Publication, Ottawa, Canada.
- Government of Canada (1991) *The state of Canada's environment*. Environment Canada, Government of Canada Publication, Cap. 25, Ottawa, Canada.
- Government of Canada (1995) *The waste analysis, sampling, testing and evaluation (WASTE) program: the effect of waste stream characteristics on municipal solid waste incineration – fate and behaviour of trace metals*. Government of Canada Publication, Report EPS 3/HA/10, December, Canada.
- Government of Canada (1996) *An assessment of the physical, economic and energy dimensions of solid waste management in Canada*. Environment Canada, Government of Canada Publication, Report EPS 2/UP/2/E, March, Canada.
- Gress, D., Zhang, X., Tarr, S., Pazienza, I. and Eighmy, T. (1991) Municipal solid waste combustion ash as an aggregate substitute in asphaltic concrete. *Waste Materials in Construction Conference*, Studies in Environmental Science, 48, The Netherlands, 10-14 November, pp. 161-175.
- Griffin, P., Indictor, N. and Koestler, R. (1991). The biodeterioration of stone: a review of deterioration mechanisms, conservation case histories and treatment. *International Biodeterioration*, 28, pp. 187-207.
- GTC-PERSU/Instituto dos Resíduos/Ministério do Ambiente (1997) *Plano estratégico dos resíduos sólidos urbanos*. Instituto dos Resíduos, Lisboa, 146 pp.

- Guest, T. L. and Knizek, O. (1991) Mercury control at Burnaby's municipal waste incinerator. *Proceedings of the 84th Annual AWMA Meeting*, June, Vancouver, BC, pp. 91-103.
- Gulyurtlu, I. (1995) A comparison of NO_x levels from R&D studies with values measured at different plants. *Fuel*, **74**, pp. 253-257.
- Hartenstein, H-U and Licata, A. (1996) The application of a low temperature selective catalytic reduction system for municipal and hazardous waste combustors. *Proceedings of the 17th Biennial Waste Processing Conference*, ASME, USA.
- Hartlén, J. and Lundgren, T. (1991) Utilization of incinerator bottom ash: legal, environmental and engineering aspects. *Waste Materials in Construction*, Goumons, J. J., van der Sloot, H. A. and Aalbers, T. G. (ed.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p. 207.
- Hartlén, J. and Rogbeck, J. (1989) Sorted incinerator slag used as fill material. *Proceedings of the Int. Conf. on Municipal Waste Combustion*, Florida, 11-14 April, AWMA.
- Heath, P. B. (1995) Design and installation of powdered activated carbon: storage and injection systems for municipal solid waste incinerators. *Proceedings of the 88th Annual AWMA Meeting*, June, San Antonio, Texas, paper nr. 95-RP-147B.01.
- Hjelmar, O. (1996) Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues. *J. of Hazardous Materials*, **47**, pp. 345-368.
- Horitsu, H., Futo, S., Miyazawa, Y., Ogai, S. and Kawai, K. (1987) Enzymatic reduction of hexavalent chromium by hexavalent chromium tolerant *Pseudomonas ambigua* G I. *Agric. Biol. Chem.*, **51**, pp. 2417-2420.
- Hurst, B. and White, C. (1986) Thermal DeNO_x: a commercial selective non-catalytic NO_x reduction process for waste to energy applications. *The ASME 12th Biennial National Waste Processing Conference*, June, Denver, Colorado, USA.
- Ibac, Inertec and Soletanche-Bachy (1998) *Market review of potential applications*. Technical Final Report of the task 1.2 of Valomat project. Ref SBF.TDI.GE.NOT.98105, Paris.
- Imyim, A., Tiruta-Barna, L., Barna, R. and Méhu, J. (2000) Prediction of inorganic pollutant release from various cement based materials in disposal/utilisation scenario based on the application of a multi-parameter leaching tool box. *Waste Materials in Construction*, Wooley, G., Goumans, J. J., Wainwright, P. J. (ed.), Pergamon, Elsevier Science, The Netherlands, pp. 318-324.
- INE – Instituto Nacional de Estatística (2002) *Estatísticas do ambiente 2000*. INE (ed.), Lisboa, pp. 27-33.
- Insavalor-Polden Division (2003) *Meeting for the preparation of Minascor proposal: an Excellence Network*. 24 and 25 February 2003, Lyon, France.
- Insavalor-Polden, Sobry and UNL (1998) *Prospective analysis - Final report of task 1.1 of Valomat project*. Not published, 83 pp + annexes.
- Instituto do Ambiente (2004) *Atlas Digital do Ambiente – Carta de Solos de Portugal Continental*. IAMB, Lisboa.
- Islander, R., Deviny, J., Mansfeld, F., Postyn, A. and Shih, H. (1991) Microbial ecology of crown corrosion in sewers. *J. Envir. Eng.*, **117(6)**, pp. 751-770.
- ISO 11348-3 (2003) *Water quality – determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of Vibrio fischeri (luminescent bacteria test) – Part 3: method using freeze-dried bacteria*. ISO Standard, Water Quality, 1st edition, 90.93, ISO (ed.), 13 pp.
- ISO 5666/1 (1983) *Water quality – determination of total mercury by flameless atomic absorption spectrometry – Part 1: method after digestion with permanganate-peroxodisulfate*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 16-21.

- ISO 5667-3 (1985) *Water quality – sampling – part 3: guidance on the preservation and handling of samples*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 1, General, 1st edition, ISO (ed.), pp. 174-186.
- ISO 6341 (1989) *Water quality – determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea)*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 3, Physical, Biological and Microbiological Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 63-70.
- ISO 6439 (1990) *Water quality – determination of phenol index – 4-aminoantipyrine spectrometric methods after distillation*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 86-92.
- ISO 6703/2 (1984) *Water quality – determination of cyanide – part 2: determination of easily liberatable cyanide*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 111-123.
- ISO 6777 (1984) *Water quality – determination of nitrite – molecular absorption spectrometric method*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 137-141.
- ISO 7888 (1985) *Water quality – determination of electrical conductivity*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 3, Physical, Biological and Microbiological Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 25-30.
- ISO 8245 (1987) *Water quality – guidelines for the determination of total organic carbon (TOC)*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 233-237.
- ISO 8288 (1986) *Water quality – determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead – flame atomic absorption spectrometric methods*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 238-248.
- ISO 8692 (1989) *Water quality – fresh water algal growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum**. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 3, Physical, Biological and Microbiological Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 128-134.
- ISO 9174 (1990) *Water quality – determination of total chromium – atomic absorption spectrometric methods*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 254-260.
- ISO 9297 (1989) *Water quality – determination of chloride – silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 266-270.
- Janton, C. (1974) *Attaques des pierres calcaires et des bétons*. in *Dégradation microbienne des matériaux*, Collection Colloques et Séminaires, **28**, Technip, Paris.
- Johnson, C. (2000) A geochemical perspective on the factors that control long-term emissions from municipal solid waste incinerator residues. *Conference on Sustainable Construction: Use of Incinerator Ash*, Dundee, Thomas Telford (ed.), pp. 77-86.
- Jones, D., Wilson, M. and McHardy, W. (1988) Effects of lichens on mineral surfaces. in *Biodeterioration 7*, Houghton, D., Smith, R. and Eggins, H. (ed.), Elsevier, New York, pp. 129-134.
- Knight, J., Cheeseman, C. and Rogers, R. (1999) Microbial influenced degradation of solidified wastes. *Stab&Env 99 Conference*, proceedings' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 143-148.
- Kosson, D. S., van der Sloot, H. A. and Eighmy, T. T. (1996) An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *Journal of Hazardous Materials*, **47**, pp. 43-75.

- Krumbein, W. (1988) Microbial interaction with mineral materials. in *Biodeterioration 7*, Houghton, D., Smith, R. and Eggins, H. (ed.), Elsevier, New York, pp. 78-100.
- Lahl, U., Wilken, L., Zeschmar-Lahl, B. and Jager, J. (1991) PCDD/PCDF balance of different municipal waste management methods. *Chemosphere*, **23**, pp. 1481-1489.
- Landreth, R. (1980) *Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified wastes*. Report EPA-IAG, D4-06569, USEPA, 114 pp.
- Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (1999) Chemical and toxicological characterization of leachates from MSWI bottom ashes. *REWAS'99 Conference*, San Sebastián, Spain, 10 pp.
- Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (2001a) An environmental risk assessment of concrete based on the reuse of ashes from MSWI incineration. *Beneficial use of recycled materials in transportation applications*, Eighmy, T. T. (editor), Air & Waste Management Association, November 13-15, Arlington, Virginia, Published in 2003, pp. 175-192.
- Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (2001b) Contributo para o estudo da ecocompatibilidade de novos materiais para a construção civil (Contribution for the ecocompatibility assessment of new materials for civil engineering works). *VII Conf. Nacional sobre a Qualidade do Ambiente (VII Port. Conf. on Environmental Quality)*, 18-20 Abril, Aveiro, Portugal, pp. 113-131.
- Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (2001c) Chemical and ecotoxicological characterisation of leachates from new materials developed for civil engineering. *Oral presentation at the 11th SETAC Europe Annual Meeting, Book of Abstracts, 6-10 May, Madrid, Spain*.
- Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (2003) New materials for quarry back-filling and underground constructions based on MSWI bottom ash reuse: ecotoxic risk assessment. *Wascon 2003 Conference – progress on the road to sustainability*, San Sebastián, 4-6 June, Spain, Urbina, G. and Goumans, H. (ed.), pp. 451-463.
- Lapa, N., Barbosa, R., Morais, J., Mendes, B., Méhu, J. and Santos Oliveira, J. (2002b) Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. *Waste Management*, **22**, pp. 583-593.
- Lapa, N., Santos Oliveira, J. F., Camacho, S. L. and Circeo, L. J. (2002a) An ecotoxic risk assessment of residue materials produced by the plasma pyrolysis/vitrification (PP/V) process. *Waste Management*, **22**, pp. 335-342.
- Le Goux, J-Y et Le Douce, C. (1995) *L'incinération des déchets ménagers*. Economica (eds.), Paris, France, 226 pp.
- Licata, A., Babu, M. and Nethe, L-P (1994) An economic alternative to the controlling acid gases, mercury and dioxin from MWC's. *Proceedings of the 87th Annual AWMA Meeting*, June, Cincinnati, Ohio, paper nr. 94-MP-17.06.
- Lindsay, W. (1979) *Chemical equilibria in soils*. J. Wiley & Sons (ed.), New York.
- Lipor (2002) *Lipor II: programa de monitorização ambiental*. Relatório público relativo aos dados obtidos nos programas de monitorização ambiental, no ano de 2001, Lipor.
- LIRPB, Long Island Regional Planning Board (1992) *The potential for beneficial use of waste-to-energy facility ash*. Draft engineering property data report, LIRPB, NYSERDA.
- Liu, K., Pan, W-P and Riley, J. (2000) A study of chlorine behaviour in a simulated fluidized bed combustion system. *Fuel*, **79**, pp. 1115-1124.
- LNEC – Lab. Nac. de Engenharia Civil (2001) *Estudo de viabilidade da aplicação de escórias de incineração de resíduos sólidos urbanos na construção rodoviária*. LNEC, Departamento de Vias de Comunicação, Núcleo de Pavimentos Rodoviários, Proc. 92/1/14358, Estudo realizado para a Valorsul, Lisboa, 66 pp.

- Lopes, M. H. (2002) *Estudo do comportamento de metais pesados na combustão de lamas residuais urbanas em leito fluidizado*. Dissertação de Doutoramento, UNL, FCT, Lisboa, 318 pp.
- Lopes, M. H., Abelha, P., Lapa, N., Oliveira, J. S., Cabrita, I. and Gulyurtlu, I. (2003) The behaviour of ashes and heavy metals during the co-combustion of sewage sludges in a fluidised bed. *Waste Management*, **23**, pp. 859-870.
- Ludvigsen, K. and Hjelmar, O. (1992) *Vurdering af slagge fra affaldsforbraendingsanlaeg*. Vandkvalitetsinstituttet Udkast, Horsholm, Denmark.
- Magalhães, M., Monteiro, F., Fernando, A., Lapa, N., Pereira, J. and Santos Oliveira, J. (1999) Influence of inertization materials on the quality of fly ash leachates of a power plant. *Stab&Env 99 Conference*, posters' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 118-120.
- Malgot, J. e Mahr, T. (1985) Devastation of the environment by landslides activated by construction. *Bull. Int. Assoc. Eng. Geol.*, **31**, pp. 81-88.
- Martin, J. (1926) *Verfahren und Rost zum Verbrennen fester Brennstoffe*. Patentschrift nr. 458 540, Deutsches Reich, Reichspatentamt.
- Masfaraud, J., Beaunoir, V., Perrodin, Y., Thybaud, E., Savanne, D. and Féraud, J. (1999) Assessment of soil contamination and ecotoxicity by the use of an ascending flow percolation-bioassay approach. *Stab&Env 99 Conference*, posters' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 198-200.
- Mayeux, V. and Perrodin, Y. (1996) Ecocompatibilité des déchets: vers une prise en compte de la notion d'impact pour l'élimination et la valorisation des déchets. *Déchets, Sciences & Techniques*, 3:10.
- McCally, M. (2001) Organochlorine pollutants in hazardous waste thermal treatments. *International Seminar on Waste Thermal Treatments at High Temperatures with Energy Recovery*, Book of Communications, 31 May – 1 June, UBiA/FCT/UNL (ed.), Monte da Caparica, Portugal, pp. 83-92.
- Méhu, J. (1995) Evaluation environnementale des procédés de solidification et de stabilisation des déchets. *International Congress on The Waste Solidification/Stabilisation Processes*, Cases, J. and Thomas, F. (ed.), Nancy, France.
- Méhu, J., Gourdon, R. and Gobbey, A. (1993) *Étude comparative et critique des normes et procédures retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant des déchets solidifiés*. Rapport réalisé pour l'Association RE.CO.R.D., Janvier 93, 149 pp.
- Meima, J. and Comans, R. (1997) Overview of geochemical processes controlling leaching characteristics of MSWI bottom ash. *Conference on Waste Materials in Construction*, Elsevier (ed.), pp. 447-458.
- Merighi, A., Berenguer, C. Lambert, D. and Soubourou, C. (1984) Architecture du paysage et carrières. *Bull. Int. Assoc. Eng. Geol.*, **29**, pp. 299-302.
- Microbics Corporation (1992) *Microtox manual – a toxicity testing handbook: data quality applying results*. Microbics Corp. (ed.), vol. 4, Carlsbad, pp. 401-476.
- Morais, J. (2003) *Cultura de sorgo sacarino para produção de biomassa e energia – Resumo da actividade de investigação do GDEH*. Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, FCT/UNL, Trabalho de Síntese, 50 pp.
- Mortgat, B. (1997) Valorisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) pour la fabrication de bétons. *Environnement et Technique/Info Déchets*, 170, pp. 42-43.
- Nectoux, D., Grandhaie, F., Terminaux, R. and Bonnet, S. (1995) Valorisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM): granulats pour bétons. *Actes du Congrès International sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des Déchets*, 28 nov – 1er déc 1995, Nancy, Grenoble, Société Alpine de Publications, pp. 395-400.

- NF ISO 10390 (1994) *Qualité du sol – détermination du pH*. in *Qualité des Sols*, AFNOR/ISO Standard, AFNOR (ed.), 1999, pp. 167-176.
- NF ISO 10693 (1995) *Qualité du sol – détermination de la teneur en carbonate – méthode volumétrique*. in *Qualité des Sols*, AFNOR/ISO Standard, AFNOR (ed.), 1999, pp. 177-188.
- NF ISO 11265 (1995) *Qualité du sol – détermination de la conductivité électrique spécifique*. in *Qualité des Sols*, AFNOR/ISO Standard, AFNOR (ed.), 1999, pp. 275-282.
- NF ISO 11465 (1994) *Qualité du sol – détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau – méthode gravimétrique*. in *Qualité des Sols*, AFNOR/ISO Standard, AFNOR (ed.), 1999, pp. 517-520.
- NF T90-043 (1988) *Essais des eaux – dosage du chrome (VI): méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire*. AFNOR (ed.), 1er tirage 88-10, 6 pp.
- NF X31-201 (1982) *Qualité des sols – essai d'inhibition de germination de semences par une substance*. In: *Essais écotoxicologiques, Recueil Environnement*, AFNOR (ed.), 2e édition, 1998, France, pp. 591-595.
- NF X31-210 (1992) *Déchet: essai de lixiviation*. AFNOR, Paris, 13 pp.
- NF X31-211 (1994) *Déchet: essai de lessivage d'un déchet de solidification*. AFNOR, Paris, 13 pp.
- Nicolau, L., Bastos, A. e Figueiras, J. (2000) Betões leves fabricados com escórias resultantes da incineração de resíduos sólidos urbanos. *Encontro Nacional de Betão Estrutural 2000*, 22-24 Novembro, Porto, pp. 115-124.
- Nicolau, L., Bastos, A. e Figueiras, J. (2002) Upgrading of MSW incineration bottom ashes: the Portuguese case. *4th AECEF International Symposium on Environmental Aspects in Civil Engineering Education*, Porto, 18-20 September.
- Nicolau, L., Bastos, A., Lopes, M., Figueiras, J., Almeida, M. e Cardoso, A. (1999) Caracterização de escórias com vista à sua valorização na construção rodoviária. *Revista de Geotecnia*, 87, Novembro, pp. 63-71.
- Nicolau, L., Lopes, M., Bastos, A., Figueiras, J. e Cardoso, A. (2001) Caracterização de escórias com vista à sua utilização em camadas de sub-base e base de pavimentos rodoviários. *Revista de Geotecnia*, 91, Novembro, pp. 85-94.
- NP EN 196-21 (1990) *Método de ensaio de cimentos – determinação do teor em cloretos, dióxido de carbono e álcalis nos cimentos*. CT105 (ATIC), edição de Junho de 1990, IPQ, Monte da Caparica, 21 pp.
- OAQPS (1993) *Emission factor documentation for AP-42 section 2.1, Refuse Combustion*. Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, USEPA, 57 pp.
- OECD (1997) *Environmental data compendium*. OECD (ed.), Paris.
- OECD/Eurostat (1997) *Questionnaires on waste management from 1995 to 1998*. OECD/Eurostat (eds.).
- Olie, K., Vermeulen, P. and Hutzinger, O. (1977) Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 6, pp. 455-459.
- Oliveira, J. F., Mendes, B. and Lapa, N. (2001) Environmental aspects of thermal treatments of industrial wastes. *International Seminar on Waste Thermal Treatments at High Temperatures with Energy Recovery*, Book of Communications, 31 May – 1 June, UBIA/FCT/UNL (ed.), Monte da Caparica, Portugal, pp. 93-126.
- Oliveira, J. M., Machado, M. J., Pedrosa, M. Y., Ávila, P. e Leite, M. R. (1999) *Programa de investigação e controlo ambientais em áreas do país com minas abandonadas: compilação de resultados*. Estudos, Notas e Trabalhos, Tomo 41, Instituto Geológico e Mineiro.
- Pagotto, C., Béchet, B., Lanini, S., Descat, M., Paris, B., Piantone, P. and Raimbault, G. (2003) Environmental impact assessment of the use of municipal solid waste incineration bottom ash in roadwork. *Wascon 2003*

- Conference – progress on the road to sustainability, San Sebastián, 4-6 June, Spain, Urbina, G. and Goumans, H. (ed.), pp. 3-12.
- Pecqueur, G., Crignon, C. and Quénée, B. (2000) Behaviour of cement-treated MSWI bottom ash. *Waste Materials in Construction*, Wooley, G., Goumans, J. J., Wainwright, P. J. (ed.), Pergamon, Elsevier Science, The Netherlands, pp. 541-547.
- Pelmont, J. (1993) *Bactéries et environnement – Adaptations physiologiques*. Presses Universitaires de Grenoble, 899 pp.
- Pera, J., Coutaz, L., Ambroise, J. and Chabannet, M. (1997) Use of incinerator bottom ash in concrete. *Cement and Concrete Research*, 27(1), pp. 1-5.
- Perrodin, Y., Grelier-Volatier, L., Barna, R. and Gobbey, A. (2000) Assessment of the ecocompatibility of waste disposal or waste use scenarios: towards the elaboration and implementation of a comprehensive methodology. *Waste Materials in Construction*, Wooley, G., Goumans, J. J., Wainwright, P. J. (ed.), Pergamon, Elsevier Science, The Netherlands, pp. 504-511.
- Persoone, G. (1999) *Pollution classification system*. Documento pessoal distribuído numa reunião técnica sobre ecotoxicologia, 6 pp. (não publicado)
- Poiger, H. and Schlatter, C. (1986) Pharmacokinetics of 2,3,7,8-TCDD in Man. *Chemosphere*, 15, pp. 1489-1494.
- Polettini, A., Polettini, S., Pomi, R. and Sirini, P. (2000) Physical properties and acid neutralisation capacity of incinerator bottom ash/portland cement mixtures. *Waste Materials in Construction*, Wooley, G., Goumans, J. J., Wainwright, P. J. (ed.), Pergamon, Elsevier Science, The Netherlands, pp. 791-802.
- Poly, F., Ranjard, L., Nazaret, S. et Jocteur Monrozier, L. (1999) Étude de l'impact de composés exogènes (déchets stabilisés) sur les communautés microbiennes des écosystèmes naturels: nouveau diagnostic moléculaire. *Stab&Env 99 Conference*, posters' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 204-207.
- prEN 13370 (1998) *Characterization of waste – analysis of eluates – determination of ammonium-N, AOX, conductivity, Hg, phenol index, TOC, CN easily liberated and F*. European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels, Belgium, 7 pp.
- Prescott, L., Harley, J. and Klein, D. (1996) *Microbiology*. Wm. C. Brown Publishers, third edition, 935 pp. + appendixes.
- Quab, U. and Fermann, M. (1997) *Identification of relevant industrial sources of dioxins and furans in Europe (The European Dioxin Inventory) – Final Report*. Report prepared on behalf of the European Commission, DG XI, by the North Rhine-Westphalia State Environment Agency (LUA NRW).
- Quenee, B., Li, G., Siwak, J. and Basuyau, V. (2000) The use of MSWI bottom ash as aggregates in hydraulic concrete. *Waste Materials in Construction*, Wooley, G., Goumans, J. J., Wainwright, P. J. (ed.), Pergamon, Elsevier Science, The Netherlands, pp. 422-437.
- Ramalho, M. (1992) Recuperação de áreas degradadas pela exploração de pedreiras e indústria transformadora. *A Pedra*, 45, pp. 15-47.
- RCRA – Resource Conservation and Recovery Act (1984). *US public law 98-616*. Hazardous and solid waste amendments of 1984.
- Reimann, D. O. (1989) Heavy metals in domestic refuse and their distribution in incinerator residues. *Waste Management & Research*, 7, pp. 57-62.
- Reimer, H. (1977) Grundlagen der Müllverbrennungstechnik. In *Müll-Handbuch*, Hösel, G, Schenkel, W. and Schnurer, H. (eds.), Berlin.

- Richard, M. (1989) *Activated sludge microbiology*. in *The Bench Sheet: a newsletter for wastewater and water laboratory analysts*, The Water Pollution Control Federation, Alexandria, Virginia, 73 pp.
- Roffman, A. and Roffman, H. K. (1991) Air emissions from municipal waste combustion and their environmental effects. *The Science of the Total Environment*, **104**, pp. 87-96.
- Rose, A. H. (1981) *Economic microbiology*. Rose, A. H. (ed), vol. 6, Academic Press, London, pp. 1-18.
- Salgueiro, M. (2000) Implementação de medidas de minimização de impactes ambientais em pedreiras. Dissertação de Mestrado, UNL, FCT, Lisboa, 237 pp.
- Sanchez, F. (1996) Étude de la lixiviation de milieu poreux contenant des espèces solubles: application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques. Thèse pour l'obtention du diplôme de docteur, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 272 pp.
- Sand, W. and Bock, E. (1984) Concrete corrosion in the Hamburg sewer systems. *Environ. Tech. Lett.*, **5**(12), pp. 517-528.
- Santos Oliveira, J. F. (1982) *Operações e Processos Fundamentais em Engenharia Sanitária: Fundamentos da Depuração Biológica*. UNL, Lisboa, 256 pp.
- Santos Oliveira, J. F. (1999) *Bioquímica Geral*. VRAL editora, Lisboa, 639 pp.
- Sawell, S. E. and Constable, T. W. (1988) *NITEP Phase IIB: assessment of contaminant leachability from the residues of a mass burning incinerator*. Environment Canada, EPS Manuscript Series IP-82, vol. VI.
- Sawell, S. E. and Constable, T. W. (1993) *The National Incinerator Testing and Evaluation Program (NITEP): A Summary of the Characterization and Treatment Studies on Residues from Municipal Solid Waste Incineration*. Report developed for Environment Canada, Canada.
- Sawell, S. E., Constable, T. W. and Klicius, R. K. (1989) *The National Incineration Testing and Evaluation Program: evaluation of contaminants leachability from residues collected at a refuse derived fuel waste combustion facility*. Environment Canada, Manuscript Series IP-96.
- Schneider, J. (1986) Determination of elemental waste composition by analysis of incineration residues. In *Recycling International*, vol. 1.1, Thomé-Kozmiensky, K. J. (ed.), EF-Verlag, Berlin.
- Schreurs, J. (2003) Leaching course for engineers. *Wascon 2003 Conference – progress on the road to sustainability*, Workshop on Leaching for Engineers, San Sebastián, 4-6 June, Spain, 47 pp.
- Seeker, W. R., England, G. C. and Lyon, R. (1991) Advanced pollution control in municipal waste combustors using natural gas. *2nd International Conference on Municipal Waste Combustion*, A&WMA (ed.), Pittsburgh, PA, USA.
- Seeker, W. R., Lanier, W. S. and Heap, M. P. (1987) *Municipal waste combustor study: combustion control of organic emissions*. Report prepared for USEPA by the Energy and Environmental Research Corporation, EPA/530-SW-87-021C, Irvine, CA, USA.
- Shimaoka, T., Miyawaki, K., Hanashima, M. and Hirao, T. (2001) Application of bottom ash as a road construction material. *Beneficial use of recycled materials in transportation applications*, Eighmy, T. T. (editor), Air & Waste Management Association, November 13-15, Arlington, Virginia, pp. 759-769.
- Sobry, Insavalor-Polden, IBAC, Solvay, INERTEC, UNL (1999) *Complete characterisation of the bottom ash selected*. Final report of task 2.1, VALOMAT project, not published, 30 pp + annexes.
- Sobry, Solvay and Inertec (1998) *Materials selection*. Final report of task 1.3, VALOMAT project, not published, 11 pp + annexes.
- Soletanche-Bachy, Inertec and Ibac (1998) *Market review of potential applications - Final report of task 1.2 of Valomat project*. Not published, 50 pp.

- Spence, R. D. (1993) *Chemistry and microstructure of solidified waste forms*. Lewis Publishers, 276 pp.
- Stämpfli, D., Belevi, H., Fontanive, R. and Baccini, P. (1992) *Reactions of bottom ash from municipal solid waste incinerators and construction waste samples with water*. EAWAG/AWS, project 3335, Dubendorf, Switzerland.
- Statistics Canada (2002) Waste management industry: government and business sectors (2000, preliminary). *The Daily*, Statistics Canada Edition, April, Canada.
- Steuteville, R. (1995) The state of garbage in America. *Biocycle*, 36(4), pp. 54-63.
- Stoelhorst, D. (1991) The use of waste materials in civil engineering: AVI slag can replace gravel in concrete production. *Waste Materials in Construction*, Goumons, J. J., van der Sloot, H. A. and Aalbers, T. G. (ed.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p. 71.
- Svedberg, B. and Mácsik, J. (2003) Geoenvironmental assessment of road and railroad building materials. *Wascon 2003 Conference – progress on the road to sustainability*, San Sebastián, 4-6 June, Spain, Urbina, G. and Goumans, H. (ed.), pp. 13-21.
- Tanner, R. (1967) *The development of the von Roll refuse incineration system*. von Roll inc. (ed.).
- TAUW (1988) *Veabrin kwaliteitskontrolle van AVI-slakken 87-88*. RAP-305/JJS/avd, Deventer, The Netherlands.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H. and Vigil, S. (1993) *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues*. McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, 978 pp.
- Texier, C., Cluzeau, D. et Bellido, A. (1999) Utilisation des lombriciens pour apprécier l'écocompatibilité de déchets. *Stab&Env 99 Conference*, proceedings' volume, 13-16 Avril, Lyon, Villeurbanne, France, pp. 176-184.
- Tomé, R. (2000) *Pedreiras de calcário, ordenamento do território e ambiente: o caso do Parque Natural das Serras de Aire e Candeeiros*. Dissertação de Mestrado, UNL, FCT, Lisboa, 147 pp.
- Turick, C., Graves, C. and Appel, W. (1998) Bioremediation potential of Cr(VI)-contaminated soil using indigenous microorganisms. *Bioremediation J.*, 1, pp. 1-6.
- USEPA (1987) *Municipal waste combustion study: emission database for municipal waste combustors*. Report prepared for the Office of Solid Waste and Emergency Response, Report nr. EPA/530-SW-87-021b, Washington, DC, USA.
- USEPA (1991) *Characterization of municipal solid waste in the United States: 1990 update*. Report for Office of Solid Waste, EPA/530-SW-90-042, June, USA.
- USEPA (1992) *Characterization of municipal solid waste in the United States: 1992 update*. Report for Office of Solid Waste, EPA/530-R-92-019, July, USA.
- USEPA (2002) *Municipal solid waste in the United States: 2000 facts and figures*. Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA/530-R-02-001, June, USA.
- USEPA method n° 3051A (1998) *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*. USEPA (ed.), Revision 1, January 1998, 25 pp.
- Valorsul (2003) Informação disponibilizada pela Valorsul no seu portal da "internet" (www.valorsul.pt)
- van der Sloot, H. A. (1996) Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Management*, 16(1-3), pp. 65-81.
- van der Sloot, H. A. (1998) *Characterization of the leaching behaviour of cement mortars to assess long term environmental behaviour during their service life and their recycling stage*. ECN Report, ECN-RX-98-026, 22 pp.

- van der Sloot, H. A. (2001) Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration. *Waste Management*, 21, pp. 753-765.
- van der Sloot, H. A. and Hoede, D. (1997) *Comparison of pH static leach test data with ANC test data*. ECN Report, ECN-R-97-002, 37 pp.
- van der Sloot, H. A., Hoede, D., Cresswell, D. and Barton, J. (2001) Leaching behaviour of synthetic aggregates. *Waste Management*, 21, pp. 221-228.
- van der Sloot, H., Heasman, L. and Quevauviller, Ph. (1997) *Harmonization of leaching/extraction tests*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 281 pp.
- Vehlow, J., Braun, H., Horch, K., Merz, A., Schneider, J., Stieglitz, L. and Vogg, H. (1990) Semi-technical demonstration of the 3R process. *Waste Management and Research*, 8, pp. 461-470.
- Vehlow, J., Pfrang-Stotz, G. and Schneider, J. (1992) Restoffe-charakterisierung, behandlung, verwertug. *Symposium 25 Jahre lit 5 Jahre TAMARA, Forschung und Entwicklung in Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Hausmüllverbrennung*, Karlsruhe, Germany.
- Verhulst, D., Buekens, A., Spencer, P. and Eriksson, G. (1996) Thermodynamic behaviour of chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. *Environmental Science and Technology*, 30, pp. 50-56.
- Vogg, H. (1988) Von der Schadstoffquelle zur Schadstoffsенke – neue Konzepte der Müllverbrennung. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 60, p. 217.
- Walkley, A. and Black, I. A. (1934) An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37, 29-37.
- Waste Program (1993) *Effects of waste stream characteristics on MSW incineration: the fate and behaviour of metals*. Report prepared for the Environment Canada, USEPA and International Lead-Zinc Research Organization.
- Wentz, C. (1995) *Hazardous waste management*. McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, 580 pp.
- White, P., Frank, M. and Hindle, P. (1995) *Integrated solid waste management: a lifecycle inventory*. Blackie Academic & Professional, London, 362 pp.
- Wiles, C. (1994) Municipal solid waste combustion ash: state of knowledge. *American Chemical Society*, 208, 266-ENVR.
- Wu, C. and Biswas, P. (1993) An equilibrium analysis to determine the speciation of metals in an incinerator. *Combustion and Flame*, 93, pp. 31-40.