

METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DE EMISSÕES GASOSAS ORIUNDAS DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATERIAIS CERÂMICOS¹

Maurício de Almeida Schmitt²
 Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin³
 Cristina Alfama Costa⁴
 Rejane Maria Candiota Tubino⁵

Resumo

A preocupação em aplicar diretrizes ambientais nos processos produtivos é atualmente uma tendência crescente na sociedade. Por este motivo vários setores industriais passaram a investir em novas alternativas para solucionar problemas decorrentes da geração e disposição de resíduos sólidos. Dentre as alternativas de destinação final, propostas de incorporação de resíduos na produção de tijolos e materiais cerâmicos em geral, têm sido investigadas. Como a fabricação de materiais cerâmicos ocorre em altas temperaturas, dentre os requisitos técnicos de viabilidade, é necessário uma avaliação das emissões atmosféricas do processo. Este trabalho propõe uma metodologia de avaliação das emissões metálicas gasosas, adaptada de procedimentos de coleta em chaminé, para situação de laboratório.

Palavras-chave: Resíduo sólido; Disposição; Emissão metálica gasosa.

METHODOLOGY FOR EVALUATION OF GAS EMISSIONS FROM THE INCORPORATION OF WASTE IN CERAMIC MATERIALS

Abstract

Nowadays, the concern with environmental directives applies in production processes is a growing trend in society. For this reason many industrial sectors started to invest in new alternatives to solve problems of generation and disposal of solid waste. Among the options to disposal, proposals to incorporate waste in the production of bricks and ceramics in general, have been investigated. As the manufacture of ceramic materials occurs at high temperatures, among the technical requirements for their viability, the evaluation of gas emissions from the process is needed. This paper proposes an evaluation methodology for metal gas emissions, adapted from collection procedures in chimney, for laboratory situation.

Key words: Solid waste; Disposal; Metal emission gas.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Químico e MSc Eng., LEAmet, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil; maschmitt@globocom.com.

³ Eng. Químico, M.Sc, aluno do Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM, LEAmet, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil; pedrobuzin@terra.com.br.

⁴ Química industrial, Diretoria técnica, Corsan, Porto Alegre, RS, Brasil; cristina.costa@corsan.com.br.

⁵ Engenheira civil. Dra., Professora, Depto. de Metalurgia, LEAmet, Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil; rejane.tubino@ufrgs.br.

1 INTRODUÇÃO

O incremento na quantidade de resíduos sólidos gerados pela sociedade fez com que houvesse a necessidade de mudar hábitos relacionados à produção e ao consumo. A criação da Lei nº 12.305/10,⁽¹⁾ que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) no Brasil, busca a prevenção e redução na geração de resíduos, e tem como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável. Esta legislação possui em seu texto um conjunto de instrumentos criados com a finalidade de propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos.

Com o aparecimento desta realidade legislativa, e ainda atuando em sintonia com práticas modernas de gestão ambiental, as empresas geradoras de resíduos vêm buscando novas alternativas de destinação final. A possibilidade de incorporação de alguns tipos de resíduos em outros materiais de uso corrente tem sido amplamente investigada. Nesta hipótese, vantagens como a incorporação de resíduos em produtos com valor agregado e a desoneração da responsabilidade ambiental têm sido fatores de incentivo à pesquisa.

Dentre as alternativas, a incorporação de resíduos na produção de tijolos e materiais cerâmicos em geral, tem sido estudada. Entretanto, para que estas propostas se viabilizem, dentre outros requisitos técnicos, deve ser feita a avaliação das emissões gasosas oriundas do processo. Nesta situação de incorporação de resíduos em produtos cerâmicos, num processo de queima e sinterização conjunta do resíduo e a matriz cerâmica, leva-se em consideração padrões estipulados na legislação, como as Resoluções Conama 316/2002⁽²⁾ e 382/2006,⁽³⁾ ou ainda legislação específica dos estados ou mesmo critérios internacionais.

Como hipótese-teste e servindo aos objetivos deste estudo, efetuou-se a avaliação das emissões gasosas metálicas geradas num possível processo de incorporação de lodo de estações de tratamento de água – ETA – em tijolos cerâmicos para construção civil. Assim, buscou-se uma abordagem em dois aspectos no estudo destas emissões: (a) desenvolvimento de equipamento adaptado em forno mufla para simulação da sinterização em alta temperatura e (b) avaliação de emissões gasosas metálicas oriundas do processo de incorporação de lodo de ETA em material cerâmico, na temperatura de $1000 \pm 50^\circ\text{C}$. Para este último ensaio foi feita uma adaptação parcial da metodologia de campo para coleta de emissões gasosas de metais em chaminé.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram adotados como referência metodologias de estudo da Agência de Proteção Ambiental Americana, a US EPA EFD AP-42S11.3,⁽⁴⁾ que caracteriza fatores de emissão para o segmento de olarias e, na forma de metodologia adaptada, aquela empregada para avaliação das emissões metálicas gasosas referida em US EPA Method 0060 ou Method 29.⁽⁵⁾

2.1 Resíduo e Matriz Cerâmica Utilizados

No presente estudo foi utilizada uma amostra de lodo de estação de tratamento de água (ETA). Este lodo é resultante do processo de tratamento e é constituído em sua maior parte de matéria inorgânica, particulados, hidróxidos de alumínio e ferro, além de componentes minoritários. O material ensaiado provém da ETA de uma

empresa prestadora de serviço de tratamento e distribuição de água no estado do Rio Grande do Sul, localizada na cidade de Passo Fundo (Região Norte do Estado). A caracterização da composição química percentual do lodo em seus componentes principais, após secagem, pode ser visualizada na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização da composição química % do lodo da ETA utilizado no ensaio

Nº	COMPOSTO	LODO(%)
1	SiO ₂	35,622
2	Al ₂ O ₃	17,547
3	Fe ₂ O ₃	3,981
4	K ₂ O	0,336
5	TiO ₂	0,516
6	MgO	0,150
7	SO ₃	0,488
8	P ₂ O ₅	0,192
9	CaO	0,144
10	Cr ₂ O ₃	0,010
11	ZnO	0,044
12	Perda ao Fogo	40,970
TOTAL		100,000

A matriz cerâmica onde foi incorporado o resíduo é constituída por argila fornecida por olaria localizada próxima ao ponto de geração. A caracterização da composição química percentual da argila pode ser visualizada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química da argila utilizada

Nº	COMPOSTO	ARGILA (%)
1	SiO ₂	59,093
2	Al ₂ O ₃	20,533
3	Fe ₂ O ₃	6,723
4	K ₂ O	0,284
5	TiO ₂	1,619
6	MgO	0,275
7	SO ₃	0,089
8	P ₂ O ₅	0,110
9	CaO	0,204
10	Cr ₂ O ₃	0,160
11	ZnO	0,001
12	Perda ao Fogo	10,910
TOTAL		100,000

2.2 Preparo dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram preparados, segundo Silva,⁽⁶⁾ a partir do lodo seco (L) e argila seca (A), ambos submetidos à moagem prévia em moinho de bolas e classificados pela peneira 0,009 mm para a argila e 0,007 mm para o lodo de ETA. Após, foram confeccionados corpos de prova contendo somente argila (A) e outro de uma mistura (A+L), contendo 90% de argila (A) e 10% de lodo (L), estes foram prensados a 40 MPa, em molde apropriado, e apresentaram dimensões de 3,0 cm x 2,0 cm x 1,0 cm (comprimento x largura x espessura). Estabeleceu-se também um padrão em branco (BRANCO) para verificação do trem de amostragem, sem a presença de argila ou lodo no cadinho.

2.3 Processo de Sinterização dos Corpos de Prova de Material Cerâmico (Amostras de Lodo+Argila e Argila Pura)

Para o ensaio de sinterização do lodo e da base cerâmica foi feita uma adaptação em forno mufla. Criou-se então um sistema de queima indireta, onde o corpo de prova foi exposto a uma atmosfera oxidante em contato com material inerte, constituído de um berço de alumina (cadinho) posicionado no interior de um tubo de quartzo (Figura 4). O conjunto submetido à temperatura de $1.000 \pm 50^\circ\text{C}$.

A adaptação (Figura 1) é composta de uma caixa confeccionada em chapa de aço inox 316, acoplada perfeitamente na abertura do forno mufla. Nesta caixa, revestida internamente por material refratário de baixa densidade, é posicionado o tubo de quartzo que contém a amostra a ser ensaiada. Este tubo prolonga-se ao interior do forno mufla, o qual simulou a queima. Os gases oriundos do processo são conduzidos em um sistema de retenção. Na Figura 1 têm-se uma visão do sistema adaptado ao forno mufla.



Figura 1. adaptador em forno mufla.

2.4 Sistema de Retenção de Metais

Similarmente a uma metodologia de captação de emissões de chaminé,⁽⁵⁾ confeccionou-se uma montagem para aprisionamento das emissões com utilização de fluxo de ar constante e mensurável que flui através da instalação. O sistema de retenção das emissões é constituído de frascos de vidro, em número de cinco, adiante descritos, os quais foram mantidos em baixa temperatura através de camisa de gelo. O fluxo de ar foi mantido através do uso de uma bomba de vácuo. A

medição do volume de ar foi feita através de um medidor de gás e a aferição do fluxo durante o procedimento de queima/retenção através de um rotâmetro. Na Figura 2 detalhes da bomba de vácuo, medidor de gás e rotâmetro.



Figura 2. Da esquerda para direita: medidor de gás, bomba de vácuo e rotâmetro.

O sistema de retenção, chamado trem de amostragem, de vidro, pode ser visto na Figura 3. É composto por um kitassato 1 L vazio, dois borbulhadores 0,5 L com 100 mL de solução 5% H_2O_2 /10% HNO_3 , um borbulhador 0,5 L vazio e um erlenmeyer 0,5 L com sílica gel.

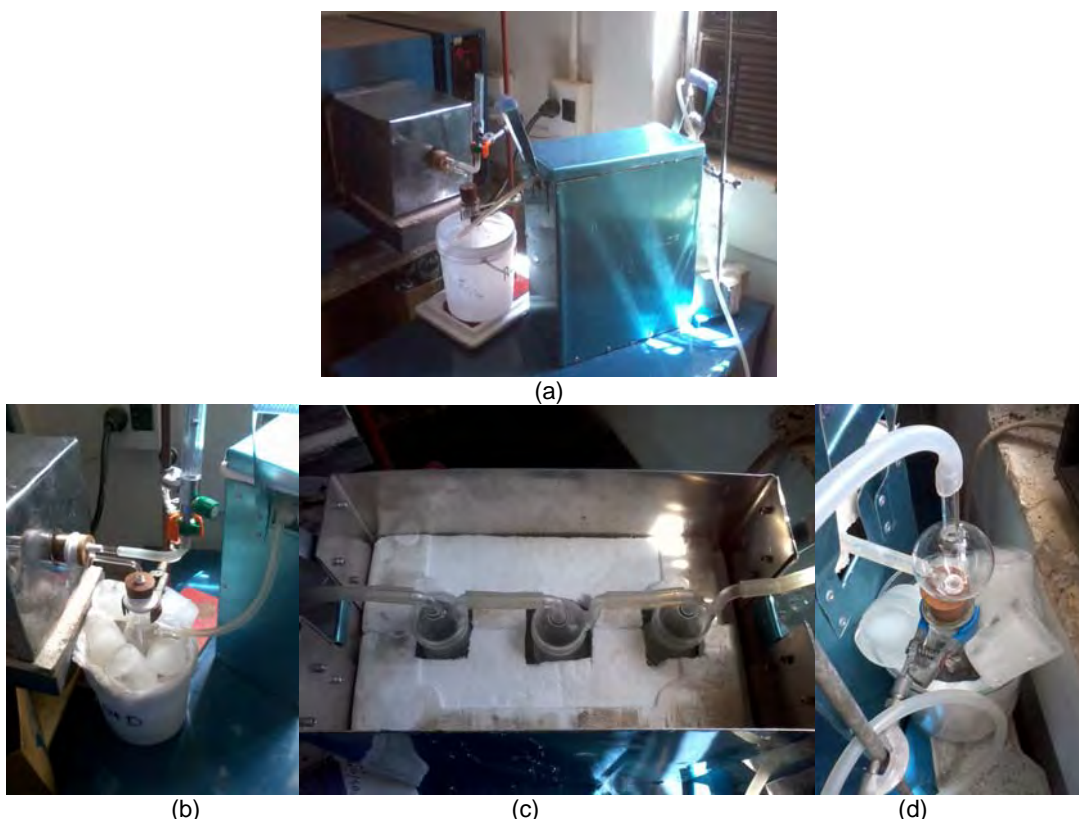


Figura 3. (a) vista geral do trem de amostragem, (b) detalhe do kitassato, (c) detalhe dos borbulhadores e (d) detalhe do erlenmeyer.

O tempo para aquecimento, até 1.000°C, e resfriamento sob atmosfera oxidante, desligamento da mufla, totalizou 5h e 30min. O patamar de queima a 1.000±50°C foi mantido durante 3h.⁽⁵⁾

Após resfriamento do sistema até temperatura ambiente, foi realizado procedimento de coleta⁽⁵⁾ e procedimento de análise⁽⁷⁾ para avaliação das emissões retidas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 4 há um comparativo visual do material cerâmico antes e após queima em atmosfera oxidante. Nota-se alteração na coloração, característica de um material argiloso sinterizado em alta temperatura.



Figura 4. À esquerda amostra antes da queima, à direita, após a queima.

A Tabela 3 apresenta os resultados antes e após a queima, contendo dados de volume de ar e volume de amostra, vertido e obtido, respectivamente no trem de amostragem.

Tabela 3. Resultados antes e após queima sob atmosfera oxidante, contendo volume de ar e amostra obtido

		BRANCO		A			A+L		
		início	fim	início	fim	dif.massa	início	fim	dif.massa
MASSA CERÂMICA	g	0	0	5,416	6,485	1,069	5,342	6,165	0,823
VOLUME DE AR	L		3369		3658			3322	
VOLUME AMOSTRA	L		0,8		0,8			0,8	

Foi evidenciado que o material cerâmico após queima em atmosfera oxidante teve ganho de massa, indicando possível oxidação de algum metal presente na composição da argila, provavelmente ferro. O volume de ar utilizado em cada ensaio mostrou pouca variação. O volume de amostra dos líquidos coletores e lavagem do trem de amostragem, anteriormente descritos, manteve-se constante em 0,8L.

Uma observação interessante é a percepção de que a incorporação de lodo (A+L) reduziu em aproximadamente 5% o ganho de massa do material cerâmico no final da queima, comparando-se com a argila pura (A). Uma possível causa é a combustão do material orgânico presente no lodo de ETA.

A Tabela 4 apresenta a avaliação segundo metodologia ICP⁽⁷⁾ das amostras obtidas no trem.

Tabela 4. Resultados ICP das emissões retidas no trem de amostragem

	BRANCO	A	A+L
	mg/L	mg/L	mg/L
ALUMÍNIO*	0,200	0,170	0,160
ARSÊNIO	0,030	<0,020	0,030
BERÍLIO	<0,010	<0,010	<0,010
CÁDMIO	<0,002	<0,002	<0,002
CHUMBO	<0,001	<0,001	0,010
CROMO	0,010	0,010	0,010
FERRO*	0,150	0,050	0,050
MANGANÊS	<0,03	<0,03	<0,03
MERCÚRIO**	-	-	-
NÍQUEL	0,004	0,003	0,002
SELÊNIO***	<0,03	<0,03	<0,03

*metais não referenciados US EPA EFD AP-42S11.3⁽⁴⁾

** sistema de retenção não específico para mercúrio

*** não metal

Não foi possível avaliação de mercúrio, pois não utilizou-se o sistema para retenção deste metal. Cabe ressaltar que os valores sinalizados com o símbolo menor que (<) encontram-se abaixo do limite de detecção do aparelho analisador.

Os metais avaliados seguiram estudo US EPA EFD AP-42S11.3,⁽⁴⁾ sendo adicionados os metais alumínio e ferro, devido as características predominantes do lodo (L) incorporado à cerâmica.

O BRANCO apresentou valores mais altos para alumínio, ferro e níquel, sendo seus valores maiores que os obtidos nas cerâmicas A e A+L.

O resultado da emissão foi obtido levando-se em consideração o volume de amostra coletada no trem. Para cerâmica A, excluiu-se os resultados obtidos no BRANCO, e para cerâmica A+L, excluiu-se a resultante da cerâmica A, sendo assim obtido o valor incremental característico da influência da sinterização conjunta do lodo de ETA com material cerâmico utilizado. O detalhamento pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5. Emissões retidas no trem de amostragem

	mg retido	mg retido
ALUMÍNIO*	ZERO	ZERO
ARSÊNIO	ZERO	ZERO
BERÍLIO	ZERO	ZERO
CÁDMIO	ZERO	ZERO
CHUMBO	0,00	0,01
CROMO	ZERO	ZERO
FERRO*	ZERO	ZERO
MANGANÊS	ZERO	ZERO
MERCÚRIO**	-	-
NÍQUEL	ZERO	ZERO
SELÊNIO***	ZERO	ZERO

*metais não referenciados US EPA EFD AP-42S11.3⁽⁴⁾

** sistema de retenção não específico para mercúrio

*** não metal

Dos metais avaliados o chumbo foi o único detectado, e em princípio emitido a partir da incorporação do lodo de ETA no material cerâmico. Como este valor encontra-se no limite de detecção do aparelho, um maior número de amostras incorporadas seria necessário para uma melhor avaliação deste parâmetro.

Os fatores de emissão dos metais apresentados no estudo US EPA EFD AP-42S11.3,⁽⁴⁾ do qual é referenciada a queima de material cerâmico em forno com combustível madeira/serragem, pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6. Fatores de emissão para metais segundo estudo US EPA EFD AP-42S11.3⁽⁴⁾, para queima em forno com combustível madeira/serragem

FATOR EMISSÃO US EPA EFD AP-42S11.3 (4)	
forno queima serragem	kg/t
ARSÊNIO	9,500E-06
BERÍLIO	1,410E-07
CÁDMIO	1,000E-05
CHUMBO	5,400E-05
CROMO	2,180E-05
MANGANÊS	2,180E-04
MERCÚRIO	5,000E-05
NÍQUEL	1,540E-05
SELÊNIO	2,130E-05

Na Tabela 7 avaliação do resultado obtido para chumbo com a incorporação lodo (L) na cerâmica (A+L) em comparação com parâmetro de emissão da Tabela 6.

Tabela 7. Comparação do resultado obtido para chumbo na cerâmica A+L com o Fatores de emissão para metais segundo estudo US EPA EFD AP-42S11.3,⁽⁴⁾ para queima em forno com combustível madeira/serragem

	kg EMISSÃO/t CERÂMICO		
	A+L kg/t	EFD AP-42S11.3(4) kg/t	diferença kg/t
CHUMBO	1,490E-03	5,400E-05	1,440E-03

Através do tratamento dos dados obtidos na Tabela 7 observa-se que o Chumbo emitido na queima da cerâmica A+L é superior ao Fator de Emissão para queima em forno de madeira/serragem. Entretanto, considerando que este valor encontra-se no limite de detecção do equipamento analítico, seria indicado uma avaliação deste parâmetro em um maior número de amostras a fim de se observar a variação estatística.

4 CONCLUSÃO

Através do estudo foi possível evidenciar que a adaptação em forno mufla resultou em um sistema eficiente de sinterização de amostras de lodo de ETA em conjunto com argila própria para obtenção de material cerâmico. A incorporação do resíduo resultou na redução de 5% da massa final em comparação com a sinterização da

argila pura. Isto provavelmente se deve à combustão da matéria orgânica presente no lodo de ETA.

Evidenciou-se a possível presença do chumbo na emissão gasosa oriunda da queima do material cerâmico A+L, com incorporação do lodo de ETA, entretanto um maior número de análises seria interessante a fim de se observar a variação estatística do parâmetro, considerando que este valor encontra-se no limite de detecção do equipamento analítico. Alternativamente estas análises poderiam ser efetuadas num equipamento de maior precisão. Outra linha de investigação seria verificar os níveis de tolerância de chumbo nos coagulantes empregados no tratamento de água das ETAs.

REFERÊNCIAS

- 1 BRASIL, LEI Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010- Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 03/08/2010- pg 3;
- 2 BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, RESOLUÇÃO Nº 316, de 29 de outubro de 2002 - Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos;
- 3 BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, RESOLUÇÃO Nº 382, de 26 de dezembro de 2006 - Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas;
- 4 EUA, United States Environmental Protection Agency (USEPA) - EFD AP-42S11.3 - Emission Factor Documentation for AP-42 Section 11.3 Brick and Structural Clay Product Manufacturing, 1997;
- 5 EUA, United States Environmental Protection Agency (USEPA) - US EPA Method 0060 or Method 29 - Metals and mercury Emissions in Stack Gas - Sampling and Field Procedure for Metals in Stack Gases & Analysis of Multi-Metals Train (MMT) Samples, 2009;
- 6 SILVA, Paula L. Bezerra – Obtenção e Caracterização de Cerâmica Vermelha Utilizando na Matéria-Prima Resíduo Argiloso do Rerrefino de Óleos Minerais – Dissertação, mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2010;
- 7 EUA, United States Environmental Protection Agency (USEPA) - US EPA Method 6010 - "ICP Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry". Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. SW-846, Third Edition, September 1986. Final Update IIIA (April 1998).