

Incorporação de resíduo em tijolos de cerâmica

Luzia Mitiko Saito¹

RESUMO - O presente artigo refere-se a um estudo apresentado à CETESB sobre um método alternativo para a destinação de resíduo oleoso proveniente de processo de perfuração de poços de exploração de gás natural em águas oceânicas do litoral paulista. Este método resume-se na incorporação do resíduo em questão na massa utilizada para a produção de tijolos cerâmicos de vedação. O artigo cita procedimentos e critérios adotados pela CETESB para a condução desse estudo, assim como as análises e testes solicitados e suas metodologias.

Palavras-chave: Co-processamento de resíduos, incorporação de resíduos, resíduos em tijolos cerâmicos, resíduo oleoso, teste de queima em co-processamento.

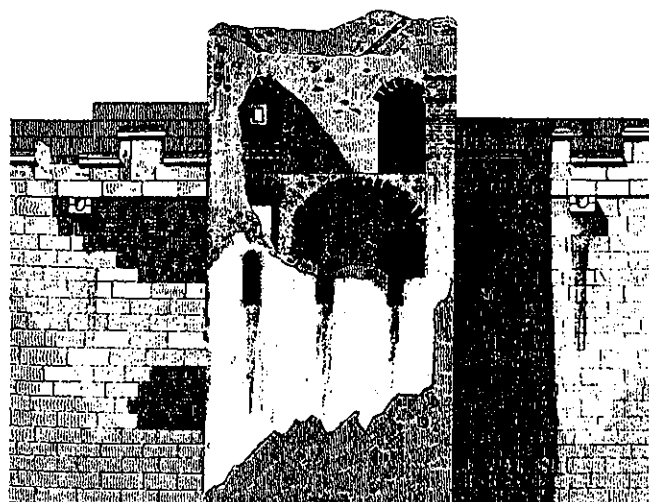
ABSTRACT - This matter describes the procedures and criteria adopted by CETESB - São Paulo State Environmental Protection Agency for conducting alternative waste disposal method study. This study is respecting to incorporation of oily waste from natural gas exploration wells in the Ocean into the ceramic bricks. Trial burn was carried out with CETESB's technical staff in attendance. It includes the methodologies utilized for stack emission sampling and waste and bricks analysis.

Key-words: Cofiring, waste incorporation, waste in ceramic bricks, oily waste, trial burn in co-processing.

Com a evolução das tecnologias de produção, a quantidade de resíduos proveniente da atividade industrial tem aumentado de forma considerável.

Dentre uma grande variedade de resíduos, existem aqueles cuja disposição em aterros não é aceitável. É o caso dos inflamáveis, oleosos e orgânicos persistentes, os quais requerem a incineração como tipo mais adequado de tratamento.

Entretanto, a incineração desses resíduos, contendo muitas vezes quantidades significativas de materiais inorgânicos, gera grandes quantidades de cinzas, que deverão ser dispostas em locais apropriados.



A Pecten do Brasil Exploration Co. apresentou um estudo à CETESB, propondo um método alternativo para a destinação de resíduos oleosos provenientes do processo de perfuração de poços de exploração de gás natural em águas oceânicas do litoral paulista (Campo de Merluza, na Bacia de Santos). A proposição deste estudo resume-se à incorporação do citado resíduo (5% em peso) na massa utilizada para a produção de tijolos cerâmicos de vedação (tijolos furados).

Conforme as informações técnicas fornecidas pela Pecten, os estudos para a destinação desses resíduos foram iniciados em 1989, sendo os primeiros ensaios realizados em uma cerâmica de Itaboraí, Rio de Janeiro, em novembro do mesmo ano. Em São Paulo, os primeiros testes tiveram início em 1990, envolvendo três cerâmicas da região de Campinas.

¹ - Engenheira do Setor de Controle de Poluição Industrial do Interior, CETESB.

Procedimentos Adotados pela CETESB

Atualmente, a viabilidade da utilização de fornos industriais no processamento de resíduos está sendo analisada caso a caso, mediante a apresentação de um plano de trabalho, o qual deverá considerar todos os aspectos ambientais envolvidos. Esse plano deverá conter informações que possibilitem a avaliação do estudo e que sejam concernentes às características do resíduo, ao processo industrial inerente ao forno a ser utilizado, assim como ao processo que gera o resíduo e à forma de execução do trabalho em termos de taxa de introdução do resíduo, condições operacionais, armazenamento, treinamento de pessoal e medidas emergenciais.

Os requisitos fundamentais para a utilização de caldeiras ou de fornos industriais para queima de resíduos sólidos são os seguintes:

a) O equipamento a ser utilizado deverá apresentar condições operacionais adequadas para o fim a que é destinado, e deverá atender às exigências técnicas e/ou parâmetros de condicionamento fixados pela CETESB (no caso da inexistência desses parâmetros, as emissões resultantes da queima de resíduos não deverão ultrapassar os níveis de "background". Entende-se por níveis de "background", os teores de poluentes existentes no ar ambiente).

b) O acréscimo das emissões provenientes da queima de resíduos em caldeiras ou fornos industriais não deve ser significativo. Para sua avaliação deverão ser considerados os seguintes aspectos:

- análise de risco que considere os valores de dispersão, receptores locais e efeitos toxicológicos; e
- detectabilidade dos contaminantes nos gases da chaminé.

c) A qualidade do produto final (no caso de fornos industriais) deverá ser tal, que não venha a causar qualquer dano ao meio ambiente a curto, médio e longo prazos.

Caso o plano seja aprovado, será autorizada a realização de testes de queima, os quais se referem à queima experimental onde se verificará o atendimento aos padrões de desempenho e as condições operacionais do forno. Esses testes são realizados em duas etapas, a saber: a primeira, denominada "teste em branco", na qual a queima é realizada sem o resíduo para a avaliação das condições operacionais do equipamento, bem como do atendimento às exigências técnicas e/ou aos parâmetros de condicionamentos fixados pela CETESB; e a outra com a utilização do resíduo. As amostragens dos gases da chaminé, assim como a coleta de amostras do resíduo e do material produzido, são realizadas durante os testes, com o acompanhamento de técnicos da CETESB.

Tendo em vista que a validade desses testes é efetiva apenas quando realizados com o acompanhamento de técnicos da CETESB, o interessado deverá apresentar à empresa o plano de teste de queima com antecedência de pelo menos três semanas. Esse plano deverá conter informações referentes às condições

operacionais do forno, parâmetros a serem monitorados, frequência de coleta, metodologias de coleta e de análises, tipos e características de amostradores, pontos e formas de coleta das amostras, e as planilhas para o acompanhamento dos testes em branco e com o resíduo. A autorização para os testes de queima com resíduos somente será concedida após aprovação dos resultados dos testes em branco, sendo que o transporte de resíduos será autorizado em quantidades suficientes para a realização dos mesmos. Caso os resultados dos testes em branco forem desfavoráveis, fica proibida a queima de qualquer resíduo, até que o equipamento apresente condições adequadas para o fim a que se destina.

Com relação aos resultados dos testes de queima, o interessado deverá apresentar à CETESB um relatório contendo pelo menos as seguintes informações:

- objetivo do teste;
- vazão do combustível auxiliar e suas características;
- condições operacionais reais;
- resultados de análises pertinentes ao teste;
- descrição dos procedimentos utilizados para coleta de amostras;
- metodologias de análise utilizadas para determinação de cada parâmetro, com a indicação do limite de detecção do método;
- descrição sucinta da metodologia de controle de qualidade utilizada na amostragem e na análise;
- planilha de campo das amostragens de chaminé; e
- discussão dos resultados.

A autorização, para o processamento de resíduos em equipamentos industriais, dependerá dos resultados dos testes de queima com resíduos e da qualidade do produto final.

Critério Utilizado pela CETESB no Estudo da Pecten

O estudo da Pecten do Brasil Co. foi avaliado com base nos procedimentos anteriormente mencionados, sendo que à Cerâmica A foram solicitadas análises conforme ilustrado na Tabela 1.

Por ocasião da visita à Cerâmica B, foi constatada a inexistência de chaminé, e as emissões provenientes desse forno eram lançadas ao nível do solo. Por esse motivo, foi solicitada e instalada uma chaminé definitiva.

No caso das indústrias cerâmicas, essas fontes não são consideradas prioritárias no Estado de São Paulo e, no presente momento, não existem parâmetros de condicionamentos fixados pela CETESB. Assim sendo, foi efetuada uma comparação entre as emissões normais de produção e as com a introdução de resíduo.

De uma maneira geral, a quantidade de resíduo gerado é superior à demanda de uma cerâmica. Isto quer dizer que uma cerâmica não é suficiente para consumir todo o resíduo disponível.

Entretanto, ainda que os resultados dos testes de queima em uma cerâmica sejam favoráveis, é imprescindível a realização de testes em cada uma das outras

Tabela 1 - Análises e testes efetuados na cerâmica A.

RESÍDUO (OBMC)	ARGILA	TIJOLOS SEM RESÍDUO	TIJOLOS COM RESÍDUO	CHAMINÉ
<p>Análise na amostra bruta: densidade, inflamabilidade, pH, óleos e graxas, fenol, amônia, Pb, Fe, Cd, Cr, Zn, Ba, As, Mn, Hg, fluoretos, sulfatos e cloretos.</p> <p>Teste de lixiviação: fenol, amônia, Pb, Fe, Cd, Cr, Zn, Ba, As, Mn, Hg, fluoretos, nitratos, cloretos, sulfatos e dureza.</p> <p>Teste de solubilização: pH, óleos e graxas, fenol, amônia, Pb, Fe, Cd, Zn, Ba, As, Mn, Hg, fluoretos, nitratos, cloretos, sulfatos e dureza.</p>	<p>Análise na amostra bruta: pH, óleos e graxas, fenol, amônia, Pb, Fe, Cd, Cr, Zn, Ba, As, Mn, Hg, fluoretos, sulfatos e cloretos.</p>	<p>Análise na amostra bruta: resistência à compressão e absorção de água.</p> <p>Teste de lixiviação: fenol, amônia, Pb, Fe, Cd, Cr, Zn, Ba, As, Mn, Hg, fluoretos, nitratos, cloretos, sulfatos e dureza.</p> <p>Teste de solubilização: pH, óleos e graxas, fenol, amônia, Pb, Fe, Cd, Zn, Ba, As, Mn, Hg, fluoretos, nitratos, cloretos, sulfatos e dureza.</p>	<p>Análise da amostra bruta: resistência à compressão e absorção de água.</p> <p>Teste de lixiviação: fenol, amônia, Pb, Fe, Cd, Cr, Zn, Ba, As, Mn, Hg, fluoretos, nitratos, cloretos, sulfatos e dureza.</p> <p>Teste de solubilização: pH, óleos e graxas, fenol, amônia, Pb, Fe, Cd, Zn, Ba, As, Mn, Hg, fluoretos, nitratos, cloretos, sulfatos e dureza.</p>	<p>Teste em branco: material particulado, Cr, Pb, HCl, e Cl₂ (3 corridas por parâmetro).</p> <p>Teste com resíduo: material particulado, Cr, Pb, HCl e Cl₂ (3 corridas por parâmetro).</p>

cerâmicas, mesmo que seus processos sejam idênticos, tendo em vista os seguintes aspectos:

- não há nenhuma garantia de que o desempenho dos fornos em todas as cerâmicas seja exatamente o mesmo;
- considerando que as instalações são semi-automatizadas, as condições operacionais não serão as mesmas, variando conforme a forma de alimentação, dimensionamento dos fornos, tempo de permanência dos tijolos nos fornos, o pessoal operacional, características do projeto e construção dos fornos, dutos de tiragem e chaminé;
- inexistência de dados acerca dos níveis de "background" nas diversas regiões onde estão localizadas as cerâmicas; e,
- estatisticamente, um dado é insuficiente para se criar uma certeza sobre as prováveis interferências no meio ambiente, sendo, portanto, necessário um maior número de medições.

Todavia, alguns parâmetros foram excluídos dos testes subsequentes. A eliminação de certos parâmetros teve como base teores inferiores aos limites de detecção do método analítico usado e teores cujos níveis foram considerados aceitáveis em termos ambientais.

Métodos Empregados

A amostragem do resíduo foi realizada conforme a norma NBR - 10.007. - Amostragem de Resíduos, e a sua caracterização por meio de ensaios de lixiviação e de solubilização, segundo as normas NBR - 10.005 e NBR - 10.006, respectivamente, além de análises de sua massa bruta. As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam os métodos analíticos utilizados.

Com relação à amostragem de chaminé, as metodologias empregadas são aquelas adotadas pela CETESB, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 2 - Análises na massa bruta.

PARÂMETROS	MÉTODOS DE ANÁLISE
Óleos e graxas	Gravimétrico
Fenóis	Amino Antipirina
Cianetos, nitratos, As e CrVI	Colorimétrico
Cloretos	Titulométrico
Sulfatos	Turbidimétrico
Fluoretos	Íon seletivo
Pb, V, Sc, Ba e Cr	DN-H ₂ O ₂ -HCl-AA*
Hg	DPP-GV-AA**
Benzeno	Cromatografia

*DN-H₂O₂-HCl-AA = Digestão nítrica - peróxido de hidrogênio - ácido clorídrico - absorção atômica.

**DPP-GV-AA = Digestão permanganato de potássio - gerador de vapor - absorção atômica.

Tabela 3 - Teste de lixiviação (NBR- 10.005).

PARÂMETROS	MÉTODO DE ANÁLISE
Fluoretos	Íon seletivo
Cloretos	Titulométrico
Pb, Cr (total), Ba, Cd	DN-AA*
Hg	DPP-GV-AA**
As	Colorimétrico

*DN-AA = Digestão nítrica - absorção atômica.

**DPP-GV-AA = Digestão permanganato de potássio - gerador de vapor - absorção atômica.

Tabela 4 - Teste de solubilização (NBR - 10.006).

PARÂMETROS	MÉTODOS DE ANÁLISE
Fenóis	Amino antipirina
Cianetos e As	Colorimétrico
Sulfatos	Turbidimétrico
Fluoretos	Íon seletivo
Cloretos e dureza	Titulométrico
Pb, Cr (total), V, Cd, Fe (total), Mn, Zn, Ba	DN-AA*

*DN-AA = Digestão nítrica - absorção atômica.

Tabela 5 - Métodos relativos à amostragem de chaminé.

ÍTEM	MÉTODOS
Pontos de amostragem em dutos ou chaminé de fontes estacionárias	L9.221 - CETESB
Determinação da velocidade e vazão dos gases	L9.222 - CETESB
Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso	L9.223 - CETESB
Determinação da umidade dos efluentes	L9.224 - CETESB
Determinação de material particulado	L9.225 - CETESB
Determinação de dióxido de enxofre	L9.226 - CETESB
Determinação de dióxido de enxofre, trióxido de enxofre e ácido sulfúrico	L9.228 - CETESB
Determinação de ácido clorídrico e cloro	L9.231 - CETESB

Os equipamentos utilizados na amostragem de efluentes gasosos foram calibrados na CETESB, segundo a norma E16.030 - CETESB. A Tabela 6 apresenta as metodologias empregadas para a verificação da qualidade dos tijolos.

Tabela 6 - Métodos de avaliação da qualidade do tijolo.

ENSAIO	MÉTODOS
Massa e absorção de água	NBR - 8947
Dimensões, desvio em relação ao esquadro e plano das faces	NBR - 7171
Área líquida	NBR - 8043
Resistência à compressão	NBR - 6461
Toxicidade aguda com <i>Photobacterium phosphoreum</i>	Manual da Beckman (USA - 1982)

Discussão dos Resultados

Para a avaliação da viabilidade de incorporação de um resíduo na massa de tijolos, é importante que seja verificada a não alteração da qualidade do meio ambiente, bem como da qualidade dos produtos em função da mistura.

Com relação às emissões atmosféricas, não ocorreram alterações significativas entre as provas em branco e as com a utilização do resíduo, sendo que os resultados das amostragens em chaminé indicaram uma redução de material particulado nos testes com o resíduo.

O resíduo gerado pela Pecten contém teores elevados de cloretos, uma vez que faz parte da sua composição a areia do mar. Dessa forma, foi verificada a emissão de HCl, a qual não foi detectada nos ensaios em branco, como era de se esperar. Os testes com resíduo revelaram dados que atendem ao padrão adotado de 1,8kg/h de HCl, estabelecido na norma NBR - 1265 - Incineração de Resíduos Perigosos - Padrões de Desempenho. Cabe ressaltar que este valor foi adotado como referência, tendo em vista a não disponibilidade de padrões aplicáveis às cerâmicas.

No que se refere à análise de metais pesados, tais como cromo e chumbo, no material particulado, observou-se discrepância nos resultados de algumas amostragens, possivelmente, em decorrência das características da argila que variam dependendo de sua

procedência. Entretanto, a maioria dos resultados indicou valores que se encontram dentro do limite constante na norma anteriormente mencionada, de 7 mg/Nm³, corrigido a 7% de O₂, também utilizado como referência.

Quanto à qualidade dos tijolos contendo resíduo, todos os parâmetros analisados nos ensaios de lixiviação apresentaram valores inferiores aos limites constantes na norma NBR - 10.004 - Resíduos Sólidos - Classificação. Os ensaios referentes à absorção de água indicaram valores que se encontram dentro da faixa de 8 a 25%. Com relação à resistência à compressão, os resultados dos testes com o resíduo indicaram valores superiores em comparação com os tijolos normais. Além desses ensaios, foram realizados os testes de Microtox, para verificar a possibilidade de toxicidade aguda frente à cultura de *Photobacterium phosphoreum*, sendo as amostras com resíduo consideradas não tóxicas.

Conclusão

Resíduos sólidos constituem um tema bastante amplo, tendo em vista a grande variedade de tipos de resíduos, cujas características divergem conforme a atividade industrial, as matérias-primas empregadas, os processos de produção, formas de tratamento e outros fatores. Muitas vezes, os estudos e as experiências internacionais servem de base para a condução de um trabalho; entretanto, é importante que seja considerada a realidade local, no presente caso a região de Campinas, no Estado de São Paulo.

Os testes realizados permitem mencionar alguns aspectos positivos a seguir apontados:

- adequação dos fornos em uma das cerâmicas, com a instalação de uma chaminé, onde as emissões até então eram lançadas ao nível do solo;
- redução no consumo de combustível (lenha) com o uso do resíduo na massa do tijolo e conseqüente diminuição das emissões de material particulado;
- aumento da resistência à compressão dos tijolos contendo resíduo, em comparação com os tijolos normais; e,
- destinação adequada do resíduo gerado pela Pecten.

Do ponto de vista operacional é importante que se considerem sempre os seguintes aspectos:

- o transporte de resíduo à cerâmica deverá ser autorizado apenas em quantidades suficientes para o uso nos testes;
- a seleção da cerâmica deverá ser feita em função da localização, e o seu processo industrial deverá ser o mais automatizado possível; e,
- caso haja necessidade de mais de uma cerâmica, dependendo da demanda, mesmo que os resultados sejam favoráveis, é necessário que se realize o teste de queima em cada uma delas.

Esta experiência contribuiu para abrir novos horizontes dentro das limitações atuais do desenvolvimento

de tecnologias para a destinação de resíduos, procurando-se soluções alternativas que levem em conta critérios técnicos e bom senso.

Existe sempre uma dinâmica em tudo que se refere à tecnologia, e o que se fez de melhor, hoje, poderá se

tornar alvo de crítica no futuro. Entretanto, permanecerá a certeza de se obter um bom fruto, quando o gerador do resíduo, a empresa prestadora de serviços e o órgão de meio ambiente se unirem com o propósito único de proteger o meio ambiente.

Referências Bibliográficas

Relatório 69/10/90 - Hidroquímica
Engenharia e Laboratórios - Outubro de 1990.

Associação das Cerâmicas Vermelhas de
Itú e Região - ACERVIR - Certifica-

do nº 000.541.

Associação das Cerâmicas Vermelhas de
Itú e Região - ACERVIR - Certifica-
do nº 000.542

Relatório 119/11/91 - Hidroquímica

Engenharia e Laboratórios - Novembro de 1991.

Relatório 105/08/91 - Hidroquímica
Engenharia e Laboratórios - Agosto de 1991.

