

Tratamento de Resíduos Sólidos de Caulim e Granito Gerados no Semiárido do Nordeste Brasileiro

Ravena Maria de Almeida Medeiros¹

Igor Lins Guerra²

Gabriel Pontes Figueiredo³

André Luiz Muniz Brito⁴

Ana Cristina Silva Muniz⁵

André Luiz Fiquene de Brito⁶

RESUMO

Os resíduos de granito e caulim causam poluição no meio ambiente. O setor das rochas ornamentais e de revestimento, que usam granitos/caulim como matéria prima, são setores importantes para o Brasil e para o Nordeste. Se somarmos todas as áreas em atividade na mineração de mármore e granitos no Nordeste, chega-se a 588 hectares. Nessa área, empregam-se diretamente cerca de 4.500 pessoas permanentemente, gera-se um PIB de aproximadamente US\$60 milhões e receitas de exportação da ordem de US\$27,0 milhões por ano. Conseqüentemente, com a geração de resíduos há necessidade de efetuar o tratamento. Os resíduos de granito e caulim, ambos considerados como resíduos não inertes e não perigosos (classe II A). Entretanto, a Classe IIA causará dano ao meio ambiente por apresentar solubilidade em água acima do permitido pela legislação do Brasil. O objetivo deste trabalho consiste em analisar a adição 10%, 20% e 30% do resíduo de caulim e granito nos compósitos formados após a estabilização por solidificação, através das análises de umidificação/secagem, capacidade de absorção de água e resistência à compressão. Os experimentos foram realizados em triplicata. Pode-se concluir que estabilização por solidificação do resíduo de caulim e granito é uma excelente alternativa de reciclar tais resíduos e a aplicação na fabricação de blocos para pavimentação na indústria. Com os resultados obtidos espera-se a aplicação na fabricação de blocos para a pavimentação na indústria civil como uma forma segura e econômica de reaproveitar tais resíduos.

Palavras-chave: Resíduos sólidos, Meio Ambiente, Semiárido, Poluição

INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos industriais (RSI), como o próprio nome já faz menção, são resíduos gerados pela atividade industrial. Estes resíduos, por sua vez, podem causar diversos danos ao meio ambiente, como também à saúde da população local. Com o tratamento desses

¹Aluna do Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB, Grupo PET-EQ, e-mail: ravena.medeiros@eq.ufcg.edu.br

²Aluno do Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB, Grupo PET-EQ, e-mail: igor.lins@eq.ufcg.edu.br

³Aluno do Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB, Grupo PET-EQ, e-mail: gabriel.figueiredo@eq.ufcg.edu.br

⁴Aluno de Engenharia Sanitária e ambiental, Departamento de Engenharia Sanitária da UEPB, Campina Grande, PB, e-mail: andrebriito@hotmail.com

⁵Doutora, Professora, Departamento de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: ana.muniz@deq.ufcg.edu

⁶Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, Tutor Grupo PET-EQ, PB, e-mail: andrefiquene2009@gmail.com

resíduos usando a estabilização por solidificação (E/S), pode-se agregar valor ao resíduo e gerar novos empregos.

Os resíduos tratados neste trabalho foram caulim e granito. Estabilização por solidificação é uma técnica utilizada para que determinados contaminantes sejam confinados e imobilizados em matrizes sólidas que são submetidos à testes sob condições extremas. O objetivo maior da E/S é a redução da mobilidade dos contaminantes basicamente por duas vias (BRITO, 2007): Retenção em uma matriz sólida que restringe fisicamente sua mobilidade e transformação química em uma forma menos solúvel.

O caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão sendo constantemente pesquisados e desenvolvidos. É um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH; tem cor branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes. Suas principais aplicações são como agentes de enchimento filler no preparo de papel; como agente de cobertura coating para papel couché e na composição das pastas cerâmicas. (MÁRTIRES et. al., 2009).

Os resíduos de granito e o caulim, ambos considerados como resíduos não inertes e não perigosos (classe II A), apesar de ser Classe IIA, ele causará dano ao meio ambiente por apresentar solubilidade em água acima do permitido pela legislação em vigor no Brasil. Os resíduos de granito são provenientes do processo pelo qual os blocos de rochas ornamentais passam por desdobramentos para a produção de chapas, além das serragens e polimento dessas chapas. Durante esse procedimento são geradas enormes quantidades de resíduos abrasivos em forma de uma lama. O caulim é uma terminologia para denominar a rocha que contém a caulinita e também o seu produto do beneficiamento desta rocha. De acordo com CASTRO (2010) o caulim que muitas vezes são depositados em pátios de empresas ocupando um grande espaço e causando os impactos ambientais ao emitirem particulados quando seco.

Para atender as especificações da indústria o caulim passar por um processo de beneficiamento. Do ponto de vista químico, o beneficiamento do caulim pode causar sérios impactos ambientais. Entre as substâncias poluidoras que podem estar contidas nos efluentes dessas indústrias destacam-se o Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn e, possivelmente, Cd^{2+} . Esses efluentes podem, ainda, conter elevadas concentrações de ácido sulfúrico, razão pela qual algumas indústrias instalam filtros de cal na saída da descarga desses efluentes (SILVA, 1997).

Segundo REZENDE (2008), o Estado da Paraíba, há um agravante ao descarte indiscriminado dos resíduos de caulim, que é o seu acúmulo em torno das empresas de mineração há dezenas de anos, o que vem sendo alvo de severas fiscalizações e tem preocupado ambientalistas e pesquisadores, por não ser possível precisar os efeitos futuros das montanhas de resíduos na flora e fauna da região. A produção média de resíduos por ano desde de 2001 é de 6.800 toneladas/ mês segundo a SUDEMA nas regiões produtoras de Caulim do Estado da Paraíba (SUDEMA, 2006). O setor das rochas ornamentais e de revestimento, que usa os granitos como matéria prima, é um setor importante no para o Brasil e para o Nordeste. Se somarmos todas as áreas em atividade na mineração de mármore e granitos no Nordeste, chega-se a 588 hectares. Nessa área, empregam-se diretamente cerca de 4.500 pessoas permanentemente, gera-se um PIB de aproximadamente US\$60 milhões e receitas de exportação da ordem de US\$27,0 milhões por ano. Conseqüentemente, com a geração de resíduos há necessidade de efetuar o tratamento(BOAS etal., 2003).

Portanto o objetivo deste trabalho consiste em analisar a adição 10%, 20% e 30% do resíduo de caulim e granito nos compósitos formados após a estabilização por solidificação, através das análises de umidificação e secagem, capacidade de absorção de água e resistência à compressão. Os experimentos foram realizados em triplicata. Com os resultados obidos espera-se a aplicação na fabricação de blocos para a pavimentação na indústria civil como uma forma segura e econômica de reaproveitar o resíduo de caulim e granito.

METODOLOGIA (OU MATERIAIS E MÉTODOS)

O Trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), da UFCG/CCT/UAEQ. Os materiais utilizados para o processo experimental estão contidos abaixo no Quadro 1.

Quadro 1: Materiais utilizados

| MATERIAIS NECESSÁRIOS | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Cimento Portland • Areia • Brita • Água Destilada • Resíduo de Caulim • Resíduo de Granito | <ul style="list-style-type: none"> • Moldes de Confeção • Recipiente de mistura • Colher grande • Balança analítica • Copos • Estufa |

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

O Trabalho foi dividido em 03 etapas

Etapa 1: Confeção dos corpos de provas:

A confecção dos corpos de provas foi realizada conforme a Tabela 1, sendo que para cada porcentagem de resíduos foram feitas 3 amostras com diferentes percentuais do resíduo sólido industrial. Foi acrescentado um pouco a mais de água quando preciso para que os corpos de provas fiquem de uma forma mais adequada. Foram adicionados em um molde. Após 24 horas foi retirado os corpos de provas do molde e aguardado um tempo de 28 dias, tempo de cura, para dar início as análises de integridade e durabilidade

Tabela 1: Confeção dos corpos de provas

| %Resíduos | M_CPC(g) | M_RSI(g) | M_Brita(g) | M_Areia(g) | H2O(mL) |
|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|----------------|
| 0 | 75 | 0 | 112,5 | 262,5 | 67,5 |
| 10 | 75 | 7,5 | 112,5 | 255,0 | 67,5 |
| 20 | 75 | 15,0 | 112,5 | 247,5 | 67,5 |
| 30 | 75 | 22,5 | 112,5 | 240,5 | 67,5 |

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

A Figura 1 mostras o molde e o corpo de prova.

Figura 1: Molde dos Corpos de Provas



Fonte: Labger (2019)

Etapa 2: Análises de Integridade e Durabilidade

Avaliação do ensaio de Umidificação/Secagem:

Conforme passados os 28 dias, foi realizado o ensaio de umidificação/secagem. Antes de iniciar o ensaio, foram pesados os corpos de modo a conhecer o seu peso natural. Logo após, os corpos foram inseridos em copos de vidros e preenchidos com água até que a superfície do corpo de prova estivesse totalmente preenchida, em uma proporção de 1:1.

Foram inseridos todos os corpos na estufa previamente aquecida a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, onde ficaram durante 24 horas, para se completar um ciclo. Após esse tempo são retirados da estufa, deixados esfriar, e anotado o valor do seu novo peso, com o auxílio da balança analítica. Novamente, repetiu os ciclos mais duas vezes, os dados encontram-se na Tabela 3.

Resistências à compressão

No ensaio de Resistência à Compressão (RC), os corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, os quais foram postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa, de maneira que ficassem rigorosamente centrados em relação ao eixo de carregamento.

A medida da resistência à compressão foi calculada pela Expressão (1), em kgf.cm^2 , considerando a carga aplicada (F) e a área da seção do corpo de prova (A), e convertida para MPa.

$$RC(\text{kgf.cm}^2) = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Capacidade de Absorção de Água

Passado o tempo de cura, todos os moldes foram colocados em uma estufa durante 24 horas, a fim de que o calor retirasse a umidade remanescente nos corpos de prova. Foram aferidas as massas dos corpos de prova após a retirada da estufa (peso seco). Após isto, todos os corpos de provas foram mergulhados em “banho Maria”, como mostra a Figura 2 durante 24, 48 e 72 horas. Nestes intervalos, os corpos de provas eram retirados do banho Maria, deixados 15 minutos em descanso (para que o excesso de água escorresse) e pesados novamente, obtendo o peso molhado. A capacidade de absorção de água foi obtida conforme a equação 2.

$$CAA(\%) = \frac{\text{Peso molhado} - \text{Peso seco}}{\text{Peso seco}} \quad (2)$$

Figura 2: Corpos de prova imersos em “banho maria”



Fonte: Labger (2019)

Etapa 3: Análise Estatística

Na terceira etapa foi realizada a análise estatística para a determinação do modelo matemático, propondo assim uma equação para os ensaios. Este trabalho utilizou o teste de hipótese para avaliar o modelo escolhido. O teste P é definido como a probabilidade de se observar um valor estatístico maior ou igual ao encontrado. Portanto se no teste P o valor de P for $\leq 0,05$ significa que o percentual de resíduo sólido industrial (RSI) influenciou na resposta. Se o valor de P for $> 0,05$ significa que o percentual de RSI não influenciou nas respostas. Dois parâmetros são de extrema importância para a análise estatística, o valor de R^2 e o valor de R^2_{max} . O primeiro significa o ajuste da reta e o segundo significa o máximo que o modelo explica. Foi usado o software Minitab®(2014).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Umidificação/secagem

A Tabela 2, mostra os resultados do ensaio de umidificação/secagem dos materiais estabilizados por solidificação.

Tabela 2: Resultados para os materiais E/S

| %RS | Repetição | y1(%) | y2(%) | y3(%) |
|-----|-----------|-------|-------|-------|
| 0 | 1 | 1,2 | 1,08 | 0,73 |
| 0 | 2 | 1,08 | 1 | 0,86 |
| 0 | 3 | 0,46 | 1,02 | 0,76 |
| 10 | 1 | 1,29 | 1,12 | 1 |
| 10 | 2 | 0,87 | 0,92 | 0,58 |
| 10 | 3 | 0,49 | 0,66 | 1,1 |
| 20 | 1 | 1,23 | 0,71 | 0,66 |
| 20 | 2 | 0,63 | 0,92 | 0,26 |
| 20 | 3 | 0,07 | 0,62 | 0,21 |
| 30 | 1 | 1,34 | 0,91 | 0,26 |
| 30 | 2 | 1,23 | 0,93 | 0,26 |
| 30 | 3 | 0,63 | -1,8 | 0,17 |

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

Conforme os dados acima, foi observado que a maior perda de massa foi para o corpo de prova de 30% e primeira repetição do ciclo 1, onde perdeu equivalente a 1,34 % de sua massa. Já o que perdeu menos massa foi o corpo de prova de 20% e terceira repetição do ciclo 1, cerca de 0,07%. Outro dado chama a atenção, o corpo de prova contendo 30% de resíduo e

terceira repetição do ciclo 2, resultou em um valor negativo, ou seja, após os passados 24 horas do ciclo o corpo não secou bem, contendo ainda água adicionada inicialmente. De acordo com a agência francesa de normalização, os valores recomendados para o ensaio de umidificação/secagem é uma Perda \leq a 15% do peso inicial. (AFNOR X31-211, 1994). Nota-se então que todos os pontos estão de acordo com o limite máximo permitido, sendo todos eles válidos.

Para a análise estatística dos dados, a Tabela 3 apresenta a ANOVA para a umidificação e secagem dos materiais estabilizados por solidificação.

Tabela 3: Resultados para os materiais E/S

| Fonte | g.I | Soma Quadrática | Média Quadrática | F | P |
|-----------|-----|-----------------|------------------|------|-------|
| Regressão | 1 | 0,79423 | 0,397115 | 8,86 | 0,007 |
| Erro | 10 | 0,40346 | 0,044829 | - | - |
| Total | 11 | 1,19769 | - | - | - |

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

Utilizando o software Minitab®. Obteve-se um resultado satisfatório para esse modelo. Como o valor de $P \leq 0,05$ significa que o percentual de resíduo sólido industrial influencia na resposta. Foi também encontrado o $R^2 = 66,3\%$ e o $R^2_{\max} = 58,8\%$. A equação encontrada para o modelo foi de segundo grau e é dada por:

$$US(\%) = 0,7898 + 0,08506 \text{ Resíduo } (\%) - 0,008448 \text{ Resíduo } (\%)^2$$

Sendo a umidificação e secagem (%) a resposta do ensaio e %RS a porcentagem de resíduo sólido na amostra analisada.

Resistência à Compressão

A Tabela 1 mostra os resultados da resistência a compressão dos materiais estabilizados por solidificação.

Tabela 4: Resultado da RC de materiais E/S

| % RS | Repetição | y (MPa) |
|------|-----------|---------|
| 0 | 1 | 6,5197 |
| 0 | 2 | 6,3748 |
| 0 | 3 | 6,8344 |
| 10 | 1 | 5,6804 |
| 10 | 2 | 6,5696 |
| 10 | 3 | 6,3598 |
| 20 | 1 | 4,6512 |
| 20 | 2 | 6,6696 |

| | | |
|----|---|--------|
| 20 | 3 | 6,3298 |
| 30 | 1 | 7,4339 |
| 30 | 2 | 6,6096 |
| 30 | 3 | 6,7045 |

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

O maior resultado foi para 30% de resíduos. O menor resultado foi para a porcentagem de 20% de resíduo.

Os valores foram influenciados pela homogeneidade dos corpos de prova. O corpo de prova menos homogêneo resultou no menor valor correspondente a 4,6512 MPa. Com base nos resultados os valores encontrados estão acima do limite permitido de um 1MPa, sendo possível que o material tenha diversas utilizações, como na construção civil, como confecção de tijolos, blocos e peças de concreto.

A Tabela 5 apresenta a ANOVA da Resistência à compressão dos materiais estabilizados por solidificação utilizando o software Minitab®.

Tabela 5: ANOVA para a resistência à compressão

| Fonte | g.l | Soma Quadrática | Media Quadrática | F | p |
|-----------|-----|-----------------|------------------|------|-------|
| Regressão | 2 | 1,55500 | 0,777498 | 1,98 | 0,194 |
| Erro | 9 | 3,53819 | 0,393133 | - | - |
| Total | 11 | 5,09319 | - | - | - |

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

O valor de p foi superior a 0,05 indicando que o percentual de Resíduo de caulim e de granito não influencia na resistência a compressão. O modelo não foi significativo explicando apenas 30,50% ($R^2=0,3053$).

Analisando os valores obtidos em MPa é perceptível que independente do aumento da concentração de resíduo os valores da resistência permanecem entre o mesmo intervalo sem ocorrer variações muito bruscas.

Pode-se afirmar que não há diferença significativa entre os tratamentos usados ($\alpha=0,05\%$).

Capacidade de Absorção de Água

A Tabela 6, mostra os resultados da capacidade de absorção de água dos materiais estabilizados por solidificação sob 24, 48 e 72 horas.

Tabela 6: CAA de Matérias E/S

| % RS | Repetição | y (%) - 24 horas | y (%) - 48 horas | y (%) - 72 horas |
|------|-----------|------------------|------------------|------------------|
| 0 | 1 | 9,09 | 9,23 | 9,15 |
| 0 | 2 | 6,80 | 6,88 | 5,58 |
| 0 | 3 | 6,64 | 6,69 | 5,44 |
| 10 | 1 | 7,79 | 7,84 | 6,37 |
| 10 | 2 | 7,61 | 7,64 | 6,25 |
| 10 | 3 | 7,86 | 7,89 | 6,58 |
| 20 | 1 | 8,32 | 8,42 | 7,10 |
| 20 | 2 | 8,26 | 8,36 | 6,90 |
| 20 | 3 | 8,18 | 8,26 | 6,76 |
| 30 | 1 | 8,42 | 8,51 | 6,68 |
| 30 | 2 | 8,85 | 8,96 | 7,32 |
| 30 | 3 | 9,10 | 9,21 | 7,61 |

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

Com os dados expostos, notamos que a maior capacidade de absorção de água se deu para a primeira repetição do compósito à 0% no tempo de 24 horas (prova em branco). Alternativamente, a menor capacidade de absorção de água foi da terceira repetição do compósito à 0% no tempo de 72 horas. Assim, de acordo com BRITO (2007), para materiais estabilizados por solidificação, a capacidade de absorção de água deve ser $\leq 40\%$ que é seu limite máximo permissível. Logo, a E/S mostrou-se dentro do limite permissível. A Tabela 9 apresenta a ANOVA da CAA dos materiais estabilizados por solidificação utilizando o software Minitab®.

Tabela 7: ANOVA para a CAA

| Fonte | g.l | Soma Quadrática | Media Quadrática | F | P |
|-----------|-----|-----------------|------------------|------|-------|
| Regressão | 1 | 0,0002786 | 0,0002786 | 6,78 | 0,026 |
| Erro | 10 | 0,0004111 | 0,0000411 | | |
| Total | 11 | 0,0006898 | | | |

Fonte: Elaborada pelo Autor (2019)

O valor de p mostrou que podemos tirar algumas conclusões sobre as médias da CAA. Se o valor de $p \leq 0,05$ significa que o percentual de RSI (resíduos sólidos industriais) exerce influência na resposta (CAA) e se $p > 0,05$, o percentual de RSI não exerce influência na CAA. Logo, pela Tabela 5, verificamos que o modelo enquadra-se no primeiro caso, onde o percentual de RSI exerce influência na CAA. Podemos afirmar com 95% de confiança que o percentual de resíduo exerce influencia na CAA. O modelo da regressão, a partir dos dados obtidos, foi:

$$CAA (\%) = 0,07423 + 0,000431 \text{ Resíduo } (\%)$$

A partir do modelo supracitado, podemos discutir o ajuste da equação da reta (R^2) e o quanto este modelo explica (R^2_{\max}). O modelo acima atingiu um ajuste de 34,4% e uma explicação igual a 40,4%.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

1. Os materiais estabilizados por solidificação com 10% de resíduos no final do ensaio com 72 horas) apresentam a menor capacidade de absorção de água, tornando-se uma alternativa viável para o tratamento de RSI como Caulim e Granito;
2. Todos os resultados de capacidade de absorção de água ficaram abaixo de 40% de absorção, que é seu limite máximo permissível.
3. Todas as amostras foram aprovadas para o ensaio de resistência à compressão e a partir do planejamento experimental pode-se dizer que apenas a porcentagem dos resíduos de caulim e granito não influencia na resistência à compressão
4. A perda de massa está abaixo do limite permitido para U/S;
5. Conclui-se também que a estabilização por solidificação do resíduo de caulim e granito é uma excelente alternativa de reciclar tais resíduos e a aplicação na fabricação de blocos para pavimentação na indústria civil como uma forma segura e econômica de reaproveitar o resíduo de caulim e granito.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pelo MEC/FNDE e Grupo PET-Engenharia Química da UFCG, pela concessão da bolsa de estudo, e a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) e ao Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER).

REFERÊNCIAS

BRITO, A. L. F. Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação. Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 179: 2007.

BOAS, Roberto Villas, CALVO, Benjamin, PEITER, Carlos. *IBEROEKA de Mármoles y Granitos* Editores, 2003.

CASTRO, R. J. S. Efeito da adição de feldspato e/ou resíduo de caulim em formulações à base de argila ílítica. 2010. 140f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MÁRTIRES, R. A. et. al. Economia mineral do Brasil. Brasília: DNPM, 2009. 442 p.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE–Data Analysis Software. Version 17, 2014.

REZENDE, M. L. S. Utilização do resíduo de caulim em blocos de vedação. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 61(3), p.285-290, 2008

SILVA, A. C. Avaliação da contaminação, por crômio, de ecossistemas aquáticos situados próximos a curtumes em Minas Gerais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1997.

SUDEMA - SUPERINTENDÊNCIA DE ADMINISTRAÇÃO DO MEIO AMBIENTE. Cadastro Industrial. João Pessoa: SUDEMA, 2006.