

ÁREA TEMÁTICA: Área 1 – Gestão Ambiental

AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE BTEX ORIUNDO DE RESÍDUO DE ADSORVENTE COMPOSTO POR CINZA DE CASCA DE ARROZ E CARVÃO ATIVADO EM ARGAMASSA

Joice Brochier Schneider¹ (joice.ambiental@gmail.com), Feliciane Andrade Brehm² (felicianeb@unisinós.br), Carlos Alberto Mendes Moraes³ (cmoraes@unisinós.br)

1 – Bolsista CNPq/DAI na Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

2 e 3 – PPGEC Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar ambientalmente a estabilização por solidificação (e/s) dos contaminantes: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) presentes em resíduo de adsorvente composto de cinza de casca de arroz (CCA) e carvão ativado (CA), em matriz de cimento Portland. Foram confeccionadas argamassas substituindo-se o agregado natural, em volume, pelo resíduo, nos teores de 10% e 30%. Essas argamassas foram caracterizadas ambientalmente pelas normas brasileiras, bem como também se realizou espectroscopia de infravermelho e análise dos extratos de lixiviado e solubilizado frente a estes contaminantes. As argamassas confeccionadas foram classificadas como resíduo Classe IIA, resíduo não perigoso, não inerte. Estes resultados, associados à espectroscopia de infravermelho e ao odor característico dos corpos-de-prova confirmam a estabilização do contaminante na matriz de cimento Portland. Desta forma, o trabalho indica o potencial de aplicação do resíduo CCA/CA contaminado com hidrocarbonetos de petróleo em produtos da construção civil.

Palavras-chave: cinza de casca de arroz; estabilização por solidificação/, BTEX.

**ENVIRONMENTAL EVALUATION OF STABILIZATION BY BTEX
SOLIDIFICATION OF ADSORBENT RESIDUE COMPOSED BY ASH OF
RICE AND ACTIVATED COAL IN MILLS**

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the solidification stabilization of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) contaminants present in adsorbent residue composed of rice husk ash (RHA) and activated charcoal (AC), by solidification (s/s) in Portland cement matrix. Mortars were made by substituting the natural aggregate, by volume, for the residue, in the contents of 10% and 30%. These mortars were environmentally characterized by Brazilian standards, as well as infrared spectroscopy and leached and solubilized extract analysis against these contaminants. The mortars were classified as Class IIA, non-hazardous, non-inert residue. These results, associated with infrared spectroscopy and the characteristic odor of the specimens confirm the stabilization of the contaminant in the Portland cement matrix. As a result of that, it is indicated by this work that it has a potential of the application of RHA/AC residue contaminated with petroleum hydrocarbons in construction products.

Keywords: rice husk ash; stabilization/solidification; BTEX.

1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento total de resíduos é uma necessidade cada vez maior, devido a crescente escassez de recursos naturais não renováveis e a necessidade de preservação e recuperação do meio ambiente. O consumo crescente e a conseqüente geração de maiores volumes de resíduos conduzem a urgência em se encontrar soluções para redução do impacto ambiental gerado.

A indústria da construção civil é considerada como a maior consumidora de matérias primas naturais, contribuindo de maneira relevante para uma maior degradação do meio ambiente (SANTOS, 2008).

No intuito de minimizar tais efeitos, vários estudos vêm sendo realizados avaliando a incorporação de uma gama variada de resíduos em artefatos para a construção civil, de modo a reciclá-los, transformando-os em matéria prima para outros produtos (MARQUES et al., 2014; MOOSHER, 2013; FLACH, 2012; ISAIA et al., 2010a; ISAIA et al., 2010b; KIELING, 2009; SANTOS, 2008; TESSARI, 2006). Estudos incorporando tecnologias mais limpas em processos produtivos como estes, além de agregar valor econômico aos resíduos, resultam em benefícios ambientais, tais como: diminuição da extração de recursos naturais, redução da poluição, evita a contaminação do solo, água e ar, reduz o uso de energia e aumenta a vida útil de aterros (SCHNEIDER, 2012).

Inserido neste contexto o presente trabalho visa prolongar o uso de um resíduo que seria descartado, avaliando sua incorporação em matriz cimentícia, para futura aplicação em produtos da construção civil.

1.1 Resíduo: adsorvente composto por cinza de casca de arroz (CCA) e carvão ativado (CA) contaminados com hidrocarbonetos de petróleo

Estes resíduos são oriundos de sistemas de remediação de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos, implantados em postos de combustíveis. Esse sistema funciona basicamente da seguinte forma: a água subterrânea é bombeada, passa por um separador de água/óleo, é encaminhada a um reservatório e deste reservatório é então distribuída aos filtros que contém o adsorvente composto por uma mistura de 50% de CCA e 50% de CA, em volume. Após passagem nos filtros, a água retorna ao lençol freático (Figura 1) (SCHNEIDER, 2012).

Figura 1. Sistema de remediação gerador do resíduo CCA/CA contaminados com hidrocarbonetos de petróleo.



Fonte: Schneider (2012).

A CCA empregada é originada em processo de combustão contínua da casca de arroz em caldeira, com temperatura que varia entre 600 a 700°C, durante 9 minutos. Cabe salientar que a CCA foi segregada antes de ser misturada ao CA nos filtros de adsorção, em malha de 1,2mm (KIELING, 2009). Esse processo visou a eliminação de grumos de cascas que não foram queimadas de forma homogênea, bem como os grumos de fase cristalina (que ficaram expostos a um tempo de queima maior).

O CA utilizado é derivado da pirólise da casca do coco, proveniente da empresa Guaramex. Quando os adsorventes saturam nos filtros, são removidos gerando-se então o resíduo objeto deste estudo. Este resíduo necessita disposição final em aterro para resíduos perigosos, em função da

presença de Benzeno, Tolueno e Xileno (Tabela 1), conforme ABNT NBR 10.004/2004, que o classifica como classe I – Perigoso.

Tabela 1. Concentrações de BTEX do resíduo.

	Resultado (mg/Kg)
Benzeno	3128
Tolueno	1428
Etilbenzeno	1793
Xileno	982

Fonte: adaptado de SCHNEIDER (2012).

1.2 Estabilização por solidificação – e/s

A e/s é empregada como pré-tratamento ou tratamento de resíduos sólidos perigosos cuja composição impossibilita a sua eliminação, redução, reciclagem ou utilização em sua origem, apresente periculosidade à saúde humana e aos organismos, necessitando, desta forma, de cuidados especiais em todas as etapas de seu ciclo: coleta, acondicionamento, transporte e destinação final (BRITO, 2007).

O emprego da e/s tem como objetivo maior a redução da mobilidade de contaminantes, podendo ocorrer de duas formas: retenção destes contaminantes em matriz sólida que restrinja sua mobilidade ou, através da transformação química para uma forma mais estável. Na e/s os contaminantes são “presos” em uma matriz sólida, podendo tanto ocorrer reações químicas entre os contaminantes e aglomerantes e/ou processos de retenção física (BRITO, 2007).

Conforme Brehm et al. (2013), cimento Portland, cal, asfalto, polímero, cimento-polímero, cinza volante e escória de alto forno granulada são exemplos de fixador (aglomerante) utilizados nos processos de e/s, sendo o cimento Portland o mais empregado. Tal fato deve-se, pois, as reações químicas com este aglomerante são ativadas somente pela água (reações de hidratação), em temperatura ambiente, além do benefício de seu endurecimento (pega) ocorrer em algumas horas. Desta forma, materiais a base de cimento Portland são utilizados largamente na imobilização e solidificação de uma variedade de resíduos, em função de suas propriedades físico-químicas e mecânicas (GOLLMANN, 2013).

Quimicamente o cimento Portland imobiliza o contaminante através da alcalinização do meio e da hidratação de produtos cimentantes (STEGEMANN; BUENFELD, 2002). Conforme Asavapisit, Nanthamonty e Polpraset (2001), as mudanças químicas resultantes da interação entre os componentes do resíduo e do cimento Portland são fatores que influenciam no controle da qualidade dos produtos solidificados à base de cimento-resíduo. Fisicamente, a imobilização ocorre em decorrência da hidratação e da matriz endurecida e resistente formada, (STEGEMANN; BUENFELD, 2002), onde o contaminante é encapsulado mediante formação de cristais de hidratação.

Os principais modelos para avaliação de materiais estabilizados por solidificação são os protocolos da França e Canadá e modelo dos EUA. No Brasil não existe legislação regulamentar ou protocolo de avaliação para a e/s, logo, os materiais são avaliados de forma diferenciada em todas as circunstâncias (BRITO, 2007). Este trabalho avaliou a e/s através das Normas Brasileiras de caracterização de resíduos.

2. OBJETIVO

Avaliar ambientalmente a estabilização por solidificação de BTEX inseridos em argamassa.

3. METODOLOGIA

A metodologia empregada é descrita a seguir.

3.1 Confeção das argamassas

A matriz adotada neste estudo foi argamassa, por apresentar um volume de testes menores do que em concreto.

Foram confeccionadas três argamassas: uma REFERÊNCIA e duas contendo o resíduo em substituição ao agregado natural, em volume, nos teores de 10% e 30%, denominadas neste trabalho de RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%.

Os materiais empregados na confeção das argamassas foram:

- Resíduo: CCA/CA contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, oriundos dos filtros de adsorção utilizados em sistemas de remediação de águas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo;
- Cimento: Optou-se pelo uso do cimento CP V-ARI pois é o cimento com a menor quantidade de adições, o que pode garantir uma alta eficiência de estabilização. Marca do cimento: CP V-ARI-40 lpê;
- Areia Natural: de origem quartzosa, do estuário do Guaíba, que foi seca em estufa a uma temperatura de $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Antes de ser utilizada foi peneirada em malha 4,8mm. Como forma de padronizar o processo de confeção das argamassas, foi adotado para a argamassa referência, o traço definido na ABNT NBR 7215:1996 – uma parte de cimento, três de areia natural, em massa (1:3), com relação água/cimento de 0,48. Por problemas no misturador, a preparação da argamassa seguiu outra Norma, a ABNT NBR 13276:2005 – item 5.2.2.1 – argamassa a base de cimento com adições. O índice de consistência utilizado para a confeção de todas as argamassas foi o resultado obtido através da ABNT NBR 13276/2005, item 5.2.2.1, da argamassa REFERÊNCIA, considerando um intervalo de +/- 5 mm. Os procedimentos de cura foram baseados na ABNT NBR 13279/2005.

3.2 Caracterização ambiental

Foi realizada espectroscopia de infravermelho em todas as argamassas, com equipamento Varian 640-IR ATR PIKE, aplicando reflectância por atenuação simples, com faixa de onda de $4000\text{—}580\text{cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e número de scans 64. Realizou-se previamente a análise na argamassa RESÍDUO 30%, nas idades de 7 horas e 21 dias. Como o resultado foi igual, optou-se por realizar a análise na idade de 7 horas.

A caracterização ambiental foi realizada conforme as seguintes normas brasileiras, em corpos-de-prova com idade de 21 dias:

- ABNT NBR 10.005/2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos;
- ABNT NBR 10.006/2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos;
- ABNT NBR 10.004/2004 – Resíduos Sólidos – Classificação.

Foram também determinadas as concentrações de BTEX no extrato lixiviado e solubilizado, em cromatógrafo gasoso com detector FID acoplado ao *head space* – Perkin Elmer, pelo método EPA 8015 D.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espectroscopia de infravermelho, para as argamassas REFERÊNCIA, RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30% apresentaram os picos relacionados na tabela 2.

Tabela 2. Espectro argamassas REFERÊNCIA, RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%.

Argamassas	REFERÊNCIA	RESÍDUO 30%	RESÍDUO 10%
PICOS (cm ⁻¹)	1428,936	1442,46	1435,03
	1083,72	1093,27	1089,41
	1057,38	1057,43	1055,63
		876,39	875,32
	796,54	795,97	795,85
	777,84	778,9	779,09
	694,22	688,79	674,65
	628,81	595,6	645,92
			610,51

Fonte: adaptado de SCHNEIDER (2012).

Os hidrocarbonetos aromáticos apresentam absorção característica em três regiões do espectro, conforme tabela 3:

Tabela 3. Absorção característica dos hidrocarbonetos aromáticos.

Absorção (cm ⁻¹)	Vibração
900-675 (mais proeminentes)	Ligações C-H fora do plano de flexão do anel.
1600-1585 e 1500-1400	C=C que se estendem dentro do anel.
3100-3000	Banda estiramento C-H aromático.

Fonte: Silverstein, Webster e Kiemle (2005).

Os resultados obtidos na análise do lixiviado (ABNT NBR 10.005:2004) são apresentados na tabela 4. É possível observar que nenhuma das argamassas estudadas apresentou lixiviação acima dos limites permitidos pela Norma ABNT NBR 10.004/2014, o que não as caracteriza como resíduos sólidos Classe I – Perigosos.

Tabela 4. Análise do lixiviado.

Parâmetro (mg/L)	L.D.	REFERÊNCIA	RESÍDUO 10%	RESÍDUO 30%
Arsênio	0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Bário	0,001	< 0,001	0,177	0,165
Cádmio	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Chumbo	0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004
Cromo	0,001	< 0,001	0,025	0,021
Fluoreto	0,050	0,106	0,221	0,032
Mercúrio	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Prata	0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Selênio	0,006	< 0,006	0,018	< 0,006

L.D. = Limite de detecção (mg/L)

Fonte: adaptado de SCHNEIDER (2012).

Além disso, as argamassas com substituições apresentaram bário e cromo, parâmetros não detectados na REFERÊNCIA, bem como selênio na argamassa RESÍDUO 10%. Os resultados da análise do lixiviado classificam todas as argamassas em Classe IIA.

A análise do solubilizado é apresentada na tabela 5. A partir da análise dos resultados, observa-se que a argamassa RESÍDUO 10% solubilizou Alumínio acima dos limites permitidos pela norma

ABNT NBR 10.004/2004, assim como a argamassa RESÍDUO 30% solubilizou Alumínio e Fenol acima dos referidos limites.

Tabela 5. Análise do solubilizado.

Parâmetro	L.D.	REFERÊNCIA	RESÍDUO 10%	RESÍDUO 30%
*Alumínio	0,001	0,537	0,466	0,589
*Arsênio	0,006	<0,006	<0,006	<0,006
*Bário	0,001	0,191	0,123	0,121
*Cádmio	0,001	<0,001	<0,001	<0,001
*Chumbo	0,004	<0,004	<0,004	<0,004
*Cianeto	0,003	0,003	0,049	0,004
*Cloretos	0,800	1,46	1,02	1,35
*Cobre	0,001	0,001	<0,001	0,001
*Cromo	0,001	0,047	0,033	0,024
*Fenóis	0,001	<0,001	<0,001	0,119
*Ferro	0,001	<0,001	<0,001	<0,001
*Fluoreto	0,050	0,055	0,322	0,004
*Manganês	0,002	<0,002	<0,002	<0,002
*Mercúrio	0,001	<0,001	<0,001	<0,001
*Nitrato (como N)	0,010	0,202	0,097	0,132
*Prata	0,003	<0,003	<0,003	<0,003
*Selênio	0,006	<0,006	0,006	0,009
*Sódio	0,023	18,4	13,9	11
*Sulfato	0,050	35,2	25,3	17,4
Surfactantes	0,020	<0,020	0,196	<0,020
*Zinco	0,002	<0,002	<0,002	<0,002

L.D. = Limite de detecção (mg/L).

Fonte: adaptado de SCHNEIDER (2012).

Uma análise do extrato lixiviado e do extrato solubilizado quanto a presença de BTEX foi realizada nas argamassas RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%. Os resultados são apresentados na tabela 6, observando-se a ausência de contaminante.

Tabela 6. Presença de BTEX no lixiviado e solubilizado.

	PARÂMETROS (µg/Kg)							
	Lixiviado				Solubilizado			
	B	T	E	X	B	T	E	X
LD	0,440	0,430	0,420	0,450	0,440	0,430	0,420	0,450
RESÍDUO 10%	< 0,440	< 0,430	< 0,420	< 0,450	< 0,440	< 0,430	< 0,420	< 0,450
RESÍDUO 30%	< 0,440	< 0,430	< 0,420	< 0,450	< 0,440	< 0,430	< 0,420	< 0,450

L.D. = Limite de detecção (µg/Kg)

Analisando-se os resultados obtidos na tabela 6 em conjunto com os resultados obtidos de infravermelho, pode-se constatar a e/s do resíduo na matriz de cimento Portland.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos de caracterização ambiental conforme as normas brasileiras classificaram as argamassas confeccionadas com resíduo em Classe IIA, resíduo não perigoso, não inerte. A análise de seus extratos solubilizado e lixiviado, nas argamassas RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%, não

apontou a presença de BTEX. Tais resultados, em consonância com os resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho e com o odor característico dos corpos-de-prova confirmam a e/s do contaminante. Tendo em vista a estabilização do contaminante e potencial aplicação do resíduo CCA/CA contaminados com hidrocarbonetos de petróleo em produtos da construção civil, outros estudos se fazem necessários para avaliar integralmente o produto em termos de integridade/durabilidade e imobilização do contaminantes.

Além disso, constata-se a necessidade de normatização mais específica no país, quanto a caracterização ambiental de produtos confeccionados com emprego de resíduos, visto que as normas hoje disponíveis e aplicadas neste trabalho não consideram parâmetros de utilização destes produtos, nem o desempenho do produto de forma conjunta com critérios essenciais na avaliação.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1996. NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2004. NBR 10.004/2004 – Resíduos Sólidos – Classificação: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2004. NBR 10.005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2004. NBR 10.006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2005. NBR 13276 – Argamassa para Assentamento e Revestimento de Paredes e Tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2005. NBR 13279 - Argamassa para Assentamento e Revestimento de Paredes e Tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão: Rio de Janeiro, ABNT.

ASAVAPISIT, Suwimol; NANTHAMONTRY, Weena; POLPRASET, Chongrak. Influence of condensed sílica fume on the properties of cement-based solidified wastes. Cement and concrete research, n. 31, p. 1147-1152, 2001.

BREHM et al. Análise da estabilização por solidificação de lodo de fosfatização em matrizes de cimento Portland e de cerâmica vermelha para a utilização na construção civil. Ambiente Construído, v. 13, n. 2, p. 15-27, abr-jun, 2013.

BRITO, André Luiz Fiquene. Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos. Florianópolis, 179 p., 2007. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

FLACH, Fernanda. Investigação do potencial de absorção acústica de compósitos de argamassa com materiais reciclados. São Leopoldo, 152 p., 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos.

GOLLMANN, Maria Angélica Cardoso. Estudo da solidificação/estabilização de Pb, Ni, Mn e Cr em matrizes de argamassas: uso de crisotilas e zeólita A como potenciais aditivos pozolânicos. Porto Alegre, 162 p., 2013. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ISAIA, Geraldo Cechella et al. Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte I: propriedades mecânicas e microestrutura. Ambiente Construído, v.10, n. 1, p. 121-137, jan-mar, 2010a.

ISAIA, Geraldo Cechella et al. Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte II: propriedades de durabilidade. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 8. Gramado, RS, 2010b.

KIELING, Amanda Gonçalves. Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente. São Leopoldo, 130 p., 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

MARQUES, Maria Lidiane et al. Potencialidades do uso de resíduos de celulose (DREGS/GRITS) como agregado em argamassas. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v. 16, n. 4, p. 423-431, 2014.

MOOSHER, Leandro. Utilização de resíduos sólidos de fundição como matérias primas para fabricação de blocos de concreto para pavimentação. São Leopoldo, 134 p., 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

SANTOS, Maria Luiza Lopes de Oliveira. Aproveitamento de resíduos minerais na formulação de argamassas para a construção civil. Natal, 163 p., 2008. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SCHNEIDER, Joice Brochier. Solidificação/Estabilização do adsorvente composto por cinza de casca de arroz e carvão ativado, contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, em matriz de cimento Portland. São Leopoldo, 126 p., 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos.

SILVERSTEIN, Robert M; WEBSTER, Francis X; KIEMLE, David. Spectrometric Identification of Organics Compounds. 7. Ed John Wiley, 2005.

STEGEMANN, J. A.; BUENFELD, N. R. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. Journal of Hazardous Materials, B 90, p. 69-188 , 2002.

TESSARI, Janaína. Utilização de poliestireno expandido e potencial de aproveitamento de seus resíduos na construção civil. Florianópolis, 102 p., 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.