

A Importância do Monitoramento do pH em Resíduos Industriais de Beneficiamento de Minerais Não-Metálicos

José Júlio Garcia Freitas*, Valério Raymundo, Honório Coutinho de Jesus

*Laboratório de Química Analítica – LQA, Departamento de Química – DQUI
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES
Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, 29075-910, Vitória - ES, Brasil
e-mail: profjuliogarcia@hotmail.com

Resumo: O trabalho que se segue pretende propor uma implementação do monitoramento da alcalinidade dos resíduos gerados na serragem de blocos de rochas ornamentais, como uma das formas de adequar os resíduos gerados a legislação ambiental vigente, bem como gerar redução de custos de produção e ambientais possíveis, advindos deste passivo ambiental em questão. Foram realizadas amostragens de lama residual de serragem de blocos rochosos de forma segregada por tipo comercial de rocha em três momentos do processo industrial, monitorando-se para cada momento de coleta, o pH das amostras. Foram propostos estudos da uniformização dos processos de serragem para tentar estabelecer tendências na utilização de insumos. Em seguida, amostras de materiais secos a 42 °C foram submetidos a análise térmica, procurando-se avaliar possíveis estratégias de redução da alcalinidade dos rejeitos e comparar massas perdidas ao calor com as utilizadas como insumos nos processos de serragem de rochas ornamentais. Como relação à alcalinidade os resíduos de rochas silicáticas (graníticas) demonstram-se mais impactantes ao ambiente do que os de serragem de blocos de mármore.

Palavras-chave: *granito, resíduos sólidos, alcalinidade.*

1. Introdução

As rochas ornamentais, principalmente o granito e o mármore, são intensamente utilizadas em aplicações estéticas e decorativas, na construção civil. Apenas no Brasil, estima-se a existência de mais de 500 tipos comerciais de rochas ornamentais numa produção estimada de 3 milhões de toneladas anuais⁹.

A indústria de beneficiamento de rochas ornamentais já mostrou ao estado do Espírito Santo o grande potencial produtivo e grande capacidade de gerar divisas para este estado. Contudo, existem grandes carências no setor que necessitam de investimentos, seja na área humana, no melhoramento de processos, na área de saúde ocupacional ou na área ambiental, o setor carece de pesquisas que fomentem novas tecnologias produtivas e que viabilizem, pelo menos, a qualidade de vida aos que vivem do setor e das populações de entorno das unidades de produção.

Economias modernas consomem recursos naturais de forma crescente na produção de bens e serviços; também é crescente, porém não na mesma proporção a preocupação com o destino a ser dado aos resíduos gerados nos processos industriais, pois há indícios de que estamos chegando numa era limítrofe para a manutenção da qualidade de vida de nossas populações⁷.

Quanto maior a produção de bens minerais manufaturados, certamente o passivo ambiental do descarte inadequado de resíduos sólidos industriais terá sua evolução proporcional. Muitos resíduos, hoje descartados misturados, se estivessem segregados poderiam gerar reduções significativas de custo ao setor de rochas ornamentais.

O resíduo gerado na serragem de blocos silicáticos e carbonáticos, em teares multilâminas (convencionais), é monitorado apenas quanto a sua viscosidade, muitas vezes de forma precário e não confiável, o que reflete uma preocupação apenas com a vida útil dos insumos utilizados no processo supracitado, a saber, granalha e lâmina de corte. Portanto, a única preocupação vigente refere-se a questão financeira em detrimento dos possíveis impactos ambientais gerados no descarte desses resíduos.

Sabe-se que o resíduo gerado no processo de serragem é alcalino, dada a aplicação de generosas quantidades de cal virgem durante o corte, com o intuito de elevar a vida útil da granalha e lâminas de serragem.

Nesse contexto, o trabalho em questão sugere a necessidade de implantação do monitoramento da alcalinidade dos resíduos sólidos gerados na etapa de serragem, fundamentando-se em estudos realizados no município de Cachoeiro de Itapemirim, em diversas empresas de beneficiamento do setor de rochas ornamentais da região, responsáveis por mais de 50% da produção do setor em nível nacional.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Para realização deste trabalho foram utilizados resíduos (lama) de serragem de blocos de graníticos e mármore segregados por tipo comercial de rocha ornamental, em três momentos (início, meio e fim) dos processos de secção dos blocos rochosos. Tais amostragens foram conduzidas de forma a garantir que as amostras fossem específicas dos materiais segregados já citados.

Tais resíduos analisados são predominantemente silicáticos (graníticos) ou carbonáticos, como no caso dos mármore.

2.2. Métodos

A amostragem foi realizada durante o processo de serragem, logo após o esurgo do hidrociclone, em três momentos não necessariamente iguais para todas as amostras, que serão denominados arbitrariamente, início, meio e fim, não havendo intervalos idênticos⁵.

Foram realizadas avaliações de pH, diretamente, em todas as amostras com eletrodos de vidro e medidor da marca ANALON, modelo PM 608.

Após secagem em estufa, a 42 °C, amostras secas de 2,0 g de resíduos de serragem de granitos (10 amostras), conforme a Figura 1⁴, foram acondicionadas em recipientes virgens, conforme a Figura 1, rotuladas com identificação peculiar de cada material, datadas⁵ e encaminhadas ao Laboratório Instrumentação para Petróleo (Labpetro – UFES) para serem submetidas à análise térmica (TG e DTG), com o objetivo de gerar dados comparativos com os obtidos nas Figuras 3 e 4.

As análises foram conduzidas em atmosfera inerte de N₂, em cadinhos de alumina, no aparelho modelo SDTQ600 do fabricante TA Instruments.

3. Resultados e Discussão

Com a adição de grandes volumes de cal durante o processamento das rochas ornamentais é esperado um elevado pH no rejeito final (Tabela 1), como resultado da dissolução da cal hidratada:

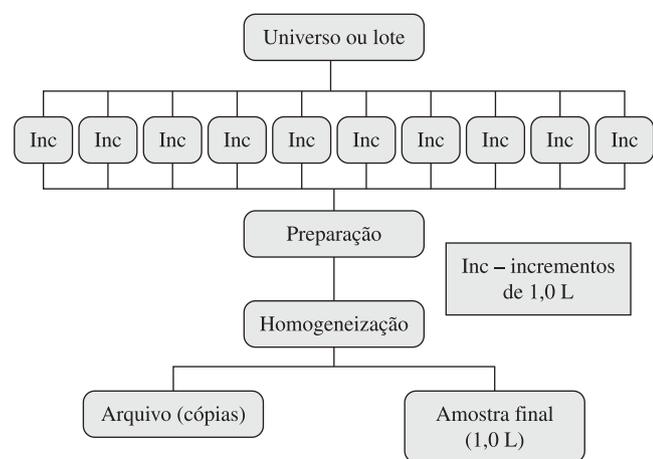
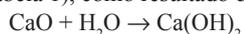


Figura 1. Diagrama mostrando a metodologia adotada na amostragem de resíduos sólidos de corte de granitos e mármore⁸.

Tabela 1. Avaliação do parâmetro pH em resíduos sólidos de serragem de rochas ornamentais.

Etapa de serragem	Início	Meio	Fim
Branco Siena (BS)	12,61	12,46	12,50
Verde Pavão (VP)	12,34	12,08	12,29
Amarelo São Francisco (ASF)	12,80	12,70	12,57
Amarelo Icarai (AI)	12,85	12,91	12,64
Beje Ipanema (BI)	12,54	12,33	12,65
Preto Aracruz (PA)	12,50	12,47	12,57
Preto São Gabriel (PSG)	12,46	12,07	12,22
Ocre Itabira (OITA)	12,68	12,75	12,80
Cinza Corumbá (CC)	12,20	12,29	12,34
Amarelo Santa Cecília (ASC)	12,80	12,81	12,80
Giallo Napoleone (GN)	12,48	12,42	12,50
Jade Green (JG)	12,70	12,66	12,67
Preto Florido (PF)	12,47	12,42	12,35
Mármore Branco Clássico (MBC)	11,25	11,26	11,25
Mármore Pinta Verde Claro (PVC)	10,65	10,67	10,63

■ Resíduos de mármore □ Resíduos silicáticos

O pH aproximado desta reação é:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}].[OH^-]^2, \text{ considerando } [\text{Ca}^{2+}] = x \text{ e } [OH^-] = 2x$$

para $K_{ps} = 5,02 \cdot 10^{-6}$ (CRC²) temos $\text{pH} = 12,33$.

Neste trabalho foi proposta a avaliação do pH no rejeito durante o processo de serragem do bloco rochoso no sentido de investigar uma possível variação deste parâmetro com os insumos (cal e granalha) adicionados. Ribeiro³ relata uma tendência no uso de menor quantidade de insumo na etapa final de serragem devido à maior pressão que as lâminas exercem sobre o bloco rochoso nesta etapa, a favor da gravidade. Não foi possível avaliar nas visitas aos teares a ocorrência de uma sistematização na diminuição dos insumos, visto que a maioria das empresas não adota procedimentos de registro adequados a este propósito. Contudo, através de informações obtidas junto ao setor, soube-se que algumas empresas tendem a assumir esta postura, normatizando e sistematizando a utilização de insumos durante a manufatura de blocos rochosos.

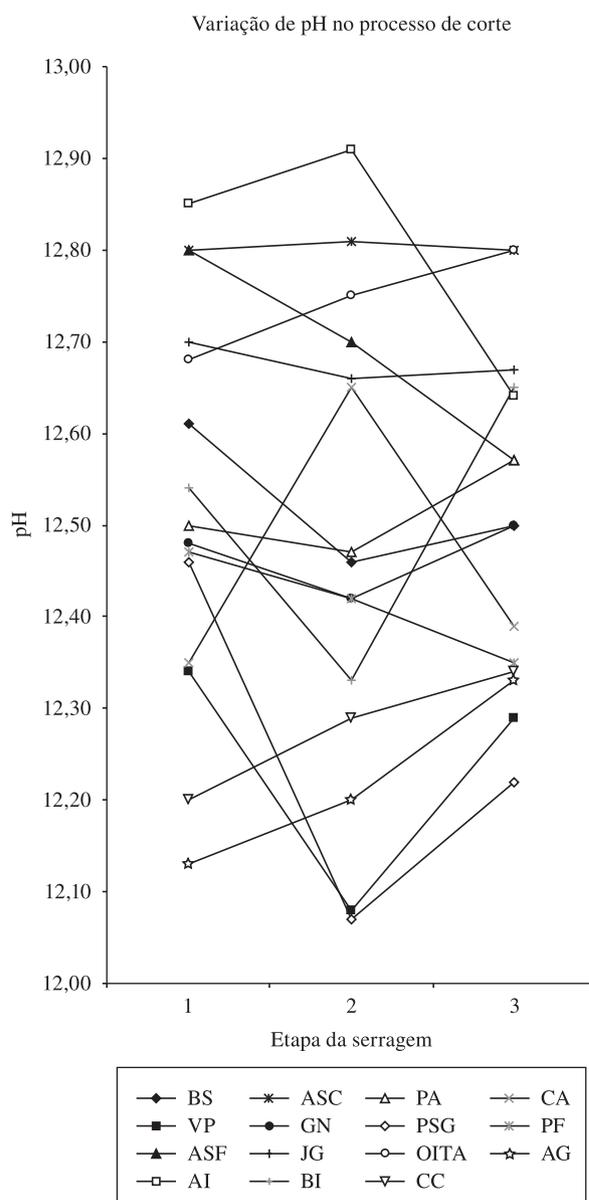


Figura 2. Avaliação do pH original das amostras por etapa de serragem, de diferentes resíduos segregados de rochas ornamentais silicáticas (as siglas de algumas rochas podem ser identificadas na Tabela 1).

Tabela 2. Quantificação de insumos por tipo comercial de algumas rochas durante o processo de serragem dos blocos de granito. (a diferença de coloração refere-se a empresa onde foram realizadas as amostragens)

Amostras residuais de granitos coletadas (nomes comerciais)	Estágio de amostragem no tear	Medida bruta do bloco (m ²)	Medida líquida do bloco (m ²)	Volume de cada placa (m ²)	Quantidade de placas	Volume gerado de placas (m ²)	Resíduo gerado (m ²)
Branco Siena (BS)	início (1) meio (2) fim (3)	11,86	10,35	0,06	94	5,88	4,47
Verde Pavão (VP)	início (1) meio (2) fim (3)	12,213	10,659	0,097	73	7,07	3,59
Amarelo São Francisco (ASF)	início (1) meio (2) fim (3)	12,744	11,92625	0,15225 0,1015 2 esp. placas	3 54 57	0,46 5,48 5,94	5,99
Amarelo Icarai (AI)	início (1) meio (2) fim (3)	13,572	11,4885	0,100	72	7,19	4,30
Beje Ipanema (BI)	início (1) meio (2) fim (3)	12,340	11,543	0,103	73	7,49	4,05
Preto Aracruz (PA)	início (1) meio (2) fim (3)	12,831	11,031	0,09805 0,147075 2 esp. placas	1 55 56	0,10 8,09 8,19	2,84
Preto São Gabriel (PSG)	início (1) meio (2) fim (3)	14,030	12,331	0,130	69	8,96	3,37

Tabela 2. Continuação...

Amostras residuais de granitos coletadas (nomes comerciais)	Quantidade de granalha (saco)	Total de granalha (kg)	Quantidade de cal (kg)	Relação kg cal.m ⁻² resíduo seco	Consumo lâmina (cm)	Tempo útil serrada (h)	% cal no rejeito seco	% ferro no rejeito seco
Branco Siena (BS)	2 11 5	450	203	45	1,5	58	1,7%	5,7%
Verde Pavão (VP)	1 7 8	400	278	78	1,5	79,5	2,9%	6,0%
Amarelo São Francisco (ASF)	3 15 2	375	197	33	1,5	56,5	1,2%	2,4%
Amarelo Icarai (AI)	8 7 0	375	234	54	1,5	67	2,0%	4,8%
Beje Ipanema (BI)	8 8 4	500	273	67	2	78	2,5%	6,8%
Preto Aracruz (PA)	0 5 5	250	162	57	1	48,5	2,1%	3,3%
Preto São Gabriel (PSG)	2 3 1	150	130	39	1	61	1,4%	2,9%

Elevados valores de pH foram observados, para resíduos silicáticos (Tabela 1), devido à solubilização da cal hidratada (próximo de 12,33), enquanto resíduos de serragem de mármore

estudados apresentaram pH máximo de 11,26. Nota-se em geral que o pH dos rejeitos varia entre as empresas e com o tipo de bloco serrado, e que ainda para o mesmo bloco não há uma

N₂ (100 mL.min⁻¹) (20 °C/min) (A-900) (Alumina)

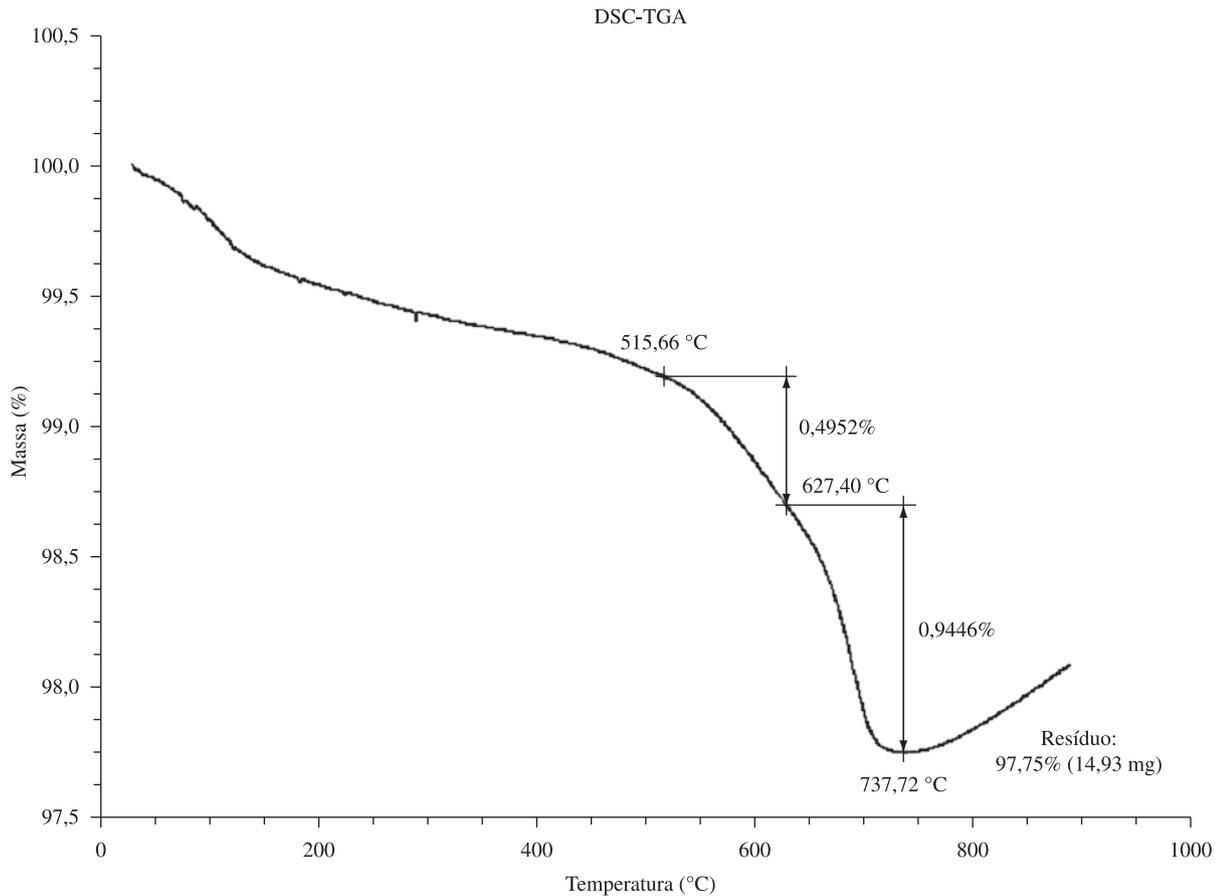


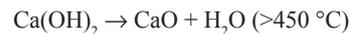
Figura 3. Termograma do rejeito da serragem de granito Preto Florido (PF). Massa inicial de amostra: 15,2700 mg, condições de análise/atmosfera inerte de N₂ em cadinho de alumina.

tendência evidente de queda ou aumento no pH, como consequência de uma provável não uniformidade no emprego dos insumos (principalmente cal).

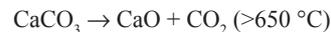
Tal variabilidade pode ser atribuída à falta de uniformidade no processo industrial (Figura 2), onde não existe um registro adequado da quantidade de insumos durante o processo, que fica dependente da experiência e da capacidade de percepção dos encarregados do corte.

Nos ensaios de análise térmica, pode-se observar termogramas com uma perda total entre 0,5 a 1,2% em massa (Figuras 3 e 4), em grande parte devida a desidroxilação do Ca(OH)₂ oriundo da cal utilizada no processo de serragem (CaO + H₂O → Ca(OH)₂) e também devido a formação de CaCO₃ gerado na amostra seca em estufa (42 °C – vários dias) resultante da reação da cal hidratada com o CO₂ atmosférico. A primeira decomposição (Ca(OH)₂) é observada a partir de 450 °C (também observada para metacaolinita⁶) e a segunda decomposição (CaCO₃) a partir de 650 °C^{6,1}. Na verdade, é difícil associar tais transições com compostos específicos presentes no rejeito de granito única e exclusivamente com o insumo cal (CaO) adicionado na serragem, já que durante a secagem da amostra em estufa, alguns minerais poderiam ser formados, além daqueles presentes nos insumos e na rocha mãe. Contudo, pelo fato de se tratarem de materiais de origem silicática, boa parte das perdas de massa ocorridas na análise

termogravimétrica teriam sua origem na cal utilizada na serragem dos blocos rochosos. Abaixo são apresentadas algumas equações referentes a possíveis decomposições. Algumas equações possíveis são descritas a seguir:



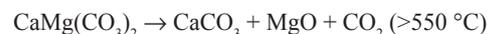
Decomposição da cal hidratada¹⁰



Decomposição da calcita¹



Decomposição da magnesita⁶



Decomposição da dolomita¹⁰

A perda total de massa (0,5-1,2%) nos termogramas avaliados está de acordo com a quantidade de cal virgem utilizada como insumo no processo industrial (Tabela 2 – coluna % cal no rejeito seco). Portanto, boa parte do decaimento de massa das amostras silicáticas se deve ao insumo cal. Este fato talvez justifique a queda de basicidade que o resíduo apresenta com o tempo, pois todo vestígio de Ca(OH)₂ tende a ser convertido de CaCO₃, conforme afirmado anteriormente.

N₂ (100 mL.min⁻¹) (20 °C/min) (A-900) (Alumina)

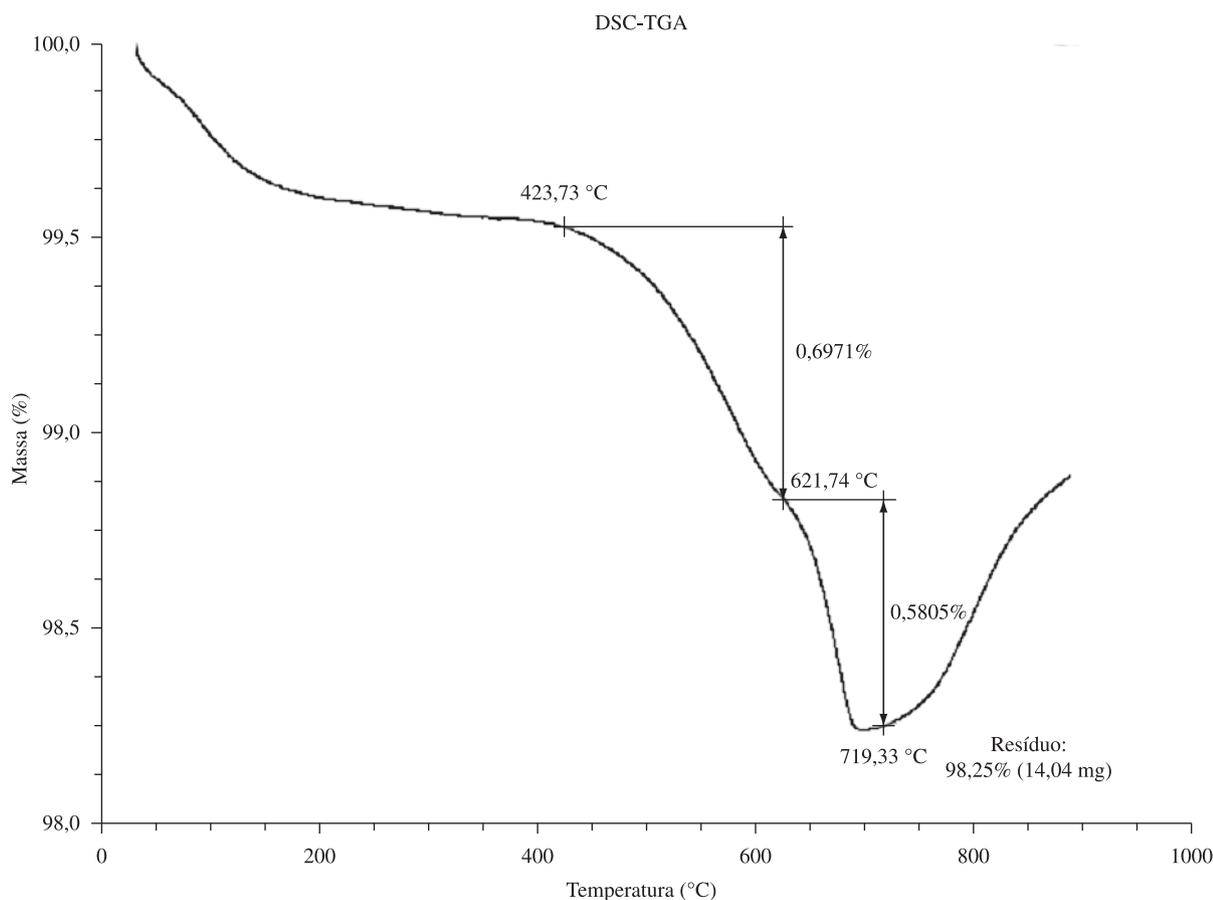


Figura 4. Termograma do rejeito da serragem de granito Amarelo Santa Cecília (ASC). Massa inicial de amostra: 14,2940 mg; condições de análise/atmosfera inerte de N₂ em cadinho de alumina.

4. Conclusões

Os processos de manufatura avaliados, com a utilização de teares multilâminas, apontam para perdas 35 a 45% de matéria-prima rochosa. Dado o elevado custo de tecnologias mais modernas de serragem de rochas e a tendência atual de queda nas exportações, pode-se concluir que o investimento em modernizações de equipamentos será afetado, portanto, medidas relativas ao gerenciamento sustentável de resíduos de serragem devem ser tomadas o mais rápido possível. A geração de resíduos é potencializada pela adição, aparentemente desuniforme, de insumos abrasivos.

É fundamental que se associem parâmetros tecnológicos tradicionais de rochas com outros já existentes, não utilizados neste setor produtivo, como o monitoramento do pH dos rejeitos e de teores metálicos. Mais informações tendem a facilitar o processo de gerenciamento da geração e destinação de resíduos de serragem da indústria de rochas ornamentais.

A avaliação do pH nos diferentes momentos da serragem de blocos graníticos revelou uma extrema heterogeneidade dos processos industriais amostrados, visto que mesmo para materiais de uma mesma empresa e em geral, não foram detectadas tendências de elevação ou decréscimo de alcalinidade nos resíduos. Como

este parâmetro está intimamente ligado à cal utilizada no referido processo, fica evidente que neste quesito, as empresas adotam critérios de difícil análise científica. A impressão é de que as medidas de viscosidade da lama, normalmente realizadas durante o processo de serragem, não são suficientes para avaliar tendências químicas no rejeito gerado.

Os resultados da análise térmica (TG e DTG) foram concordantes com as informações de funcionários das empresas acerca da quantidade de insumos (cal e granalha), utilizada no processo de serragem. Nos termogramas duas zonas de decomposição foram observadas, provavelmente devido a Ca(OH)₂ e formação de CaCO₃.

Além de confirmar as dosagens utilizadas de cal no processo de serragem, a análise térmica (TG e DTG) também revelou a necessidade de se fazer um estudo de especiação química junto aos compostos de cálcio, presentes nos resíduos de serragem. Além disso, a TG enfatiza ainda mais a necessidade de disposição dos resíduos de serragem em grandes superfícies de contato para favorecer a conversão do de hidróxidos em carbonatos metálicos.

Portanto, apesar de não conclusiva, a análise térmica é uma ferramenta analítica útil na investigação da basicidade do resíduo e dos elevados valores de pH avaliados no resíduo de serragem estudados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FACITEC/Vitória - ES pelo apoio científico da bolsa de mestrado concedida e ao Labpetro – UFES, pela condução das análises térmicas apresentadas nesse trabalho. Somos gratos igualmente ao SINDIROCHAS e SEBRAE/ES pelo apoio financeiro e logístico sem os quais, este trabalho não poderia ser realizado.

Referências

1. ACCHAR, W.; RULFF, B. M.; SEGADÃES, A. M. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 657-660, January 2009.
2. CRC Press. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 88 ed. New York, 2008.
3. RIBEIRO, R. P. Influência das características petrográfica de granitos no processo industrial de desdobramento de blocos. São Carlos, 2005. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Programa de Pós-Graduação, Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo – USP.
4. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 10.006**. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
5. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 10.007**. Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
6. CARNEIRO, B. S. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 237-244, 2003
7. PEREIRA, F. R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral**: composições cerâmicas e cimentícias. Aveiro, 2006. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro.
8. SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de minérios**: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.
9. VIEIRA JÚNIOR, H. T. **Proposta de recuperação da granalha não ativa no desdobramento de rochas ornamentais em teares multilâminas**. Porto Alegre, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Metalurgia, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
10. LAWRENCE, R. M. H.; MAYS, T. J.; WALKER, P.; D'AYALA, D. Determination of carbonation profiles in non-hydraulic lime mortars using thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 444, n. 2, p. 179-189, 2006.