

CAROLINA AFONSO PINTO

**ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO EM CIMENTO DO  
RESÍDUO DO CURTIMENTO DE COURO CONTENDO  
CROMO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia.

São Paulo  
2001

Engenheira Química  
CAROLINA AFONSO PINTO

**ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO EM CIMENTO DO  
RESÍDUO DO CURTIMENTO DE COURO CONTENDO CROMO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia Química  
Orientador: Professor Titular Pedro Maurício Büchler - Departamento de Engenharia Química  
da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

São Paulo  
2001

Ao meu pai, Anselmo,  
mãe, Maria, irmãos Junior e  
Eliane e ao Rubens.

*“Conhecer  
é trazer para nossa consciência algo que sabemos  
ou que supomos fora de nós.”*

*Miguel Reale*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Titular Pedro Maurício Büchler pela amizade, orientação e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Doutor Francisco Rolando Valenzuela Diaz do Departamento de Engenharia de Materiais da EPUSP, pela constante e paciente assistência técnica.

Ao Professor Doutor Jo Dweck da Escola de Química da UFRJ, pela colaboração nas interpretações dos resultados.

Ao Engenheiro Civil Luiz T. Hamassaki do laboratório de concreto do AMCC-DEC, Instituto de Pesquisas Tecnológicas pelo auxílio na realização dos ensaios e estimulante troca de idéias.

Ao Professor Titular Pérsio Souza Santos e aos Professores Doutores Antônio Carlos Vieira Coelho e Samuel Toffoli do Departamento de Engenharia de Materiais da EPUSP, pelos ensinamentos e contribuições.

Aos amigos Wilson Maia da Silva, e Valquíria de Fátima Justo Kozievitch do Departamento de Engenharia de Materiais da EPUSP, pelo auxílio experimental.

Aos amigos Marilda, Carmen e Ricardo pela amizade, apoio e grande auxílio em todas as etapas do trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade de desenvolver-me profissionalmente.

À Maria Lúcia Adamo Attar pela dedicação e carinho prestados nesse período.

À Rubens Rejowski Júnior pelo companheirismo, auxílio e paciência.

À minha família, meus pais, Anselmo e Maria, irmãos, Júnior e Eliane pelo incentivo incessante e ao Dylan.

Ao CNPq Processo nº 139833/1999-4 pelo auxílio financeiro e à FAPESP, Projeto Temático 1995/00544-0, financiador das instalações utilizadas ao longo da pesquisa.

**LISTA DE ANEXOS**

Anexo A - Diagrama de blocos característico de curtumes.....	78
Anexo B - Fulão.....	79
Anexo C - Resíduo de curtume contendo cromo armazenado em tambores.....	79
Anexo D – Esquema do Incinerador de batelada.....	80
Anexo E – Esquema do Incinerador dinâmico.....	80
Anexo F - Instalação de solidificação para resíduos perigosos.....	81
Anexo G – Modelo esquemático de hidratação do cimento.....	82
Anexo H - 1 - Representação dos grãos de cimento Portland antes da hidratação.....	83
Anexo H - 2 - Silicato gel começa a se formar em torno de cada grão enquanto silicato de cálcio dissolve.....	83
Anexo H - 3 - Fibras tubulares são formadas no estágio final de hidratação, que juntamente com vários outros produtos hidratados ligam-se ao cimento e a outros componentes da mistura numa massa rígida.....	83
Anexo I - Resíduo de cromo em pó.....	84
Anexo J - Corpos de prova para os ensaios de resistência à compressão e porosidade.....	84

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 3.1 Difratoograma de raio-X do cimento Portland comercial.....	51
Figura 3.2 Difratoograma de raio-X da bentonita sódica.....	54
Figura 3.3 Difratoograma de raio-X da argila organofílica.....	57
Figura 3.4 Curva da Análise Térmica Diferencial da argila organofílica.....	59
Figura 3.5 Difratoograma de raio-X do resíduo de cromo.....	60
Figura 3.6 Curvas de Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica das amostras do resíduo do curtume e sulfato de cromo hidratado.....	61
Figura 4.1 Densidade aparente medida para as formulações em estudo.....	71
Figura 4.2 Resistência à compressão das formulações analisadas.....	72
Figura 4.3 Porosidade obtida para as formulações.....	74
Figura 4.4 Lixiviação.....	75

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1.1 Destinos das exportações brasileiras de calçados em 1997.....	1
Tabela 1.2 Expotações e importações de couro bovino no Brasil em milhões de dólares.....	2
Tabela 1.3 Poços com indícios de contaminação de cromo total, 1990-1997.....	5
Tabela 1.4 Características do lodo dos decantadores de um curtume de curtimento combinado (curtimento ao cromo e ao tanino).....	6
Tabela 2.1 Tipos de aminoácidos presentes nas proteínas, em termos de porcentagem .....	12
Tabela 2.2 Materiais recuperáveis no curtimento do couro.....	17
Tabela 2.3 Características dos banhos descartados no processo de curtimento ao cromo.....	18
Tabela 2.4 Concentrações para efluentes bruto de acordo com o processo de curtimento.....	19
Tabela 2.5 Eficiências dos tratamentos das águas residuárias de curtumes.....	24
Tabela 2.6 Concentrações limites permissíveis para determinados elementos por um período de 10 anos (kg/ha).....	31
Tabela 2.7 Principais componentes do cimento.....	37
Tabela 2.8 Composição química do cimento Portland.....	46
Tabela 3.1 Composição química do cimento Portland comercial.....	50
Tabela 3.2 Resultados de CTC e CT da amostra de bentonita sódica.....	52
Tabela 3.3 Inchamentos de Foster da bentonita sódica em líquidos orgânicos.....	53
Tabela 3.4 Análise química da bentonita sódica como recebida.....	53
Tabela 3.5 Inchamento de Foster da argila esmectítica organofílica que contém o cátion alquil-benzil-dimetil-amônio.....	56
Tabela 3.6 Formulações utilizadas nas análises de densidade aparente, resistência à compressão, porosidade.....	64
Tabela 3.7 Formulações utilizadas no ensaio de lixiviação.....	69

Tabela 4.1 Resultados para densidade aparente.....	71
Tabela 4.2 Resultados para a resistência à compressão.....	72
Tabela 4.3 Resultados encontrados para porosidade.....	73
Tabela 4.4 Quantidade de cromo lixiviado em cada sistema.....	75

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma proposta de tratamento e disposição final para o resíduo de curtume contendo cromo, que corresponde ao processo de estabilização por solidificação. O método consiste na mistura de cimento e água juntamente com o resíduo de forma que, quando solidificado tem-se um bloco rígido com perigo reduzido de contaminação de solo e aquífero após ser disposto em aterro industrial.

O sistema elaborado é constituído de cimento, água, bentonita sódica, argila organofílica e resíduo. A adição de argila tem a propriedade de adsorver o resíduo e fixar-se ao cimento, reduzindo o poder de lixiviação do resíduo pela água para o solo.

O objetivo do trabalho é estudar a viabilidade desse processo na aplicação para o resíduo de cromo. Alguns ensaios foram realizados para estudar o comportamento de cada componente adicionado ao cimento. Para analisar o desempenho mecânico da matriz solidificada formada, ensaiaram-se resistência à compressão e porosidade. Realizou-se também ensaio de lixiviação, fator de suma importância no tratamento de resíduos perigosos. Foram feitas análise de difração de raio-X e análise térmica diferencial do resíduo.

Os resultados obtidos mostraram-se favoráveis à aplicação desse processo para o tratamento de resíduo perigoso gerado na indústria curtumeira.

## ABSTRACT

This work presents a propose of treatment and final disposal of tannery waste with chromium, which corresponds to stabilization/solidification process. The method consists in the mixture of cement and water with the waste such that, when the system is solidified, a rigid block is obtained with low hazardous of contamination of soil and groundwater after its disposal into landfill.

The elaborated system is constituted by cement, water, sodic bentonite, organoclay and waste. The addition of clay has the property of adsorb the waste and to be fixed at the cement, decreasing the ability for leachate of the waste by the water to the land. The objective of the work is to study the viability of this process into its application at the waste with chromium. Some experiments were realized to study the behavior of each component added at the cement. To analyze the mechanical performance of the solidified matrix formed, attempted strength resistance and porosity. Leachate essay was performed too, that is a very important factor in the hazardous wastes treatment. X-Ray Diffraction Analysis and Differential Thermal Analysis of the waste were analyzed.

The results obtained showed that the application of this process to the treatment of the hazardous waste generated into the tannery industry is viable.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ANEXOS</b>	
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>LISTA DE TABELAS</b>	
<b>RESUMO</b>	
<b>ABSTRACT</b>	

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1) A indústria do couro.....	1
1.2) O cromo no processo de curtimento e como resíduo perigoso .....	3
1.3) Objetivo.....	7
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>9</b>
2.1) Processo de curtimento do couro .....	9
2.1.1) Preparação do couro .....	9
2.1.2) Curtimento do couro .....	11
2.1.3) Acabamento.....	16
2.2) Tratamento das Águas Residuárias de Curtumes.....	17
2.2.1) Tratamento Preliminar .....	19
2.2.2) Tratamento Primário .....	20
2.2.3) Tratamento Químico .....	20
2.2.4) Tratamento Secundário .....	21
2.2.5) Tratamento do lodo de Curtumes.....	24
2.3) Toxicologia do Cromo .....	26
2.4) Resíduos Sólidos Poluentes.....	29
2.5) Cimento Portland .....	36
2.6) Argilas .....	37
2.6.1) Bentonitas.....	39
2.6.2) Argilas Organofílicas .....	40
2.7) Estabilização por solidificação.....	41
2.7.1) Definição .....	41
2.7.2) Reações do processo de solidificação .....	45
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
3.1) Materiais utilizados .....	50
3.1.1) Cimento Portland .....	50
3.1.1.1) Análise química.....	50
3.1.1.2) Difração de raios-X.....	51
3.1.2) Bentonita sódica .....	52
3.1.2.1) Capacidade de troca catiônica .....	52
3.1.2.2) Inchamento de Foster .....	52

3.1.2.3) Análise química.....	53
3.1.2.4) Difração de raios-X.....	54
3.1.3) Argila organofílica.....	55
3.1.3.1) Inchamento de Foster.....	55
3.1.3.2) Difração de raios-X.....	56
3.1.3.3) Análise Térmica Diferencial.....	57
3.1.4) Resíduo de curtume.....	58
3.1.4.1) Difração de raios-X.....	58
3.1.4.2) Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica.....	59
3.1.5) Água.....	62
3.2) Métodos.....	62
3.2.1) Preparação das formulações.....	62
3.2.2) Densidade aparente.....	65
3.2.3) Resistência à compressão.....	65
3.2.4) Porosidade.....	67
3.2.5) Lixiviação.....	69
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>71</b>
4.1) Densidade aparente.....	71
4.2) Resistência à compressão.....	72
4.3) Porosidade.....	73
4.4) Lixiviação.....	75
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>78</b>
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1) A indústria do couro

Os cinco maiores produtores e consumidores mundiais de calçados são China, Estados Unidos, Japão, Índia e Brasil, sendo o maior deles a China.

Um relatório do INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (1988) mostra que a produção mundial de calçados, apresenta um crescimento constante em relação ao aumento da população, estimando uma produção de 10 bilhões de pares no ano 2000, ou seja, um faturamento de aproximadamente US\$ 70 bilhões. Em GORINI e SIQUEIRA (2000) o calçado brasileiro, com preço médio na faixa de US\$10/US\$12, situa-se em nível intermediário entre o calçado italiano, cujo preço médio de exportação para os Estados Unidos é de US\$22, e o produto chinês, na faixa de US\$4 a US\$5 o par. As exportações de calçados apresentadas na tabela 1.1, evidenciam que o mercado brasileiro permanece em função do mercado americano.

Tabela 1.1 – Destino das exportações brasileiras de calçados em 1997.

País	% de exportações
Estados Unidos	66
Reino Unido	6
Argentina	4
Canadá	3
Alemanha	2
Bolívia	1
Demais	12

Fonte: BNDES – Complexo Coureiro-Calçadista Nacional: Uma Avaliação do programa de apoio do BNDES, 2000.

A participação das indústrias curtumeiras nas exportações brasileiras, de acordo com BUZZINI (1992) apoia-se no couro do tipo *wet-blue* ou semi-processado, correspondendo a 72% do couro total exportado em 1997 seguindo com uma grande

diferença o couro acabado, com 24%, que são direcionados particularmente às indústrias de vestuários, móveis e materiais esportivos e por fim os couros salgados, correspondendo a 4% do total exportado em 1997.

O Programa Calçado Brasil, analisou a produção nacional de calçados para o ano 2000, sapatos, tênis e chinelos e o resultado obtido foi que apenas 38% da produção utiliza o couro como matéria-prima, perdendo espaço portanto para materiais sintéticos como plásticos, borracha e lona. Deste modo, aumenta a disponibilidade do couro para ser exportado ou utilizado para outros fins como móveis e revestimento de veículos que atualmente encontram-se entre 2% e 4%.

O desempenho das exportações nacionais de couro bem como as importações, pode ser acompanhado na tabela 1.2 onde observa-se uma recuperação nas exportações com relação à 1998 e 1999 e diminuição das importações, estas provenientes principalmente da China, Argentina, Indonésia e Hong-Kong.

Tabela 1.2 – Exportações e importações de couro bovino no Brasil em milhões de dólares.

<b>Ano</b>	<b>Exportações</b>	<b>Importações</b>
1990	248	123
1991	272	108
1992	386	165
1993	394	205
1994	459	190
1995	574	184
1996	677	158
1997	740	170
1998	671	145
1999	594	141
2000	700	Não divulgado

Fonte: Folha de São Paulo, 12/10/2000.

Em GORINI e SIQUEIRA(2000) são apresentados dados referentes à indústria brasileira de calçados, onde é dito que a mesma compõe-se de aproximadamente 4 mil

empresas, empregando diretamente cerca de 300 mil pessoas e indiretamente, mais de 1 milhão. A capacidade produtiva é estimada em 600 milhões de pares de calçados por ano, dos quais 70% são destinados para o mercado interno e 30% à exportação. O setor coureiro, constituído por cerca de 700 indústrias curtidoras, gera 50 mil empregos e também destina 30% do total produzido à exportação.

A região Sudeste, onde se destacam os pólos calçadistas de Franca (SP), Birigüi (SP), produtor de calçados infantis, Nova Serrana (MG) e Belo Horizonte (MG), é responsável por 45% da produção nacional. A região Sul, onde se destaca Vale dos Sinos (RS), concentra aproximadamente 33% da produção nacional de calçados.

Ainda em GORINI e SIQUEIRA (2000) as empresas nacionais voltadas para a exportação de calçados compram externamente grande parte de sua principal matéria-prima, o couro, pois obtém uma qualidade superior ao couro nacional.

Atualmente, os curtumes estão sendo transferidos para países subdesenvolvidos por dois motivos, problemas ambientais, devido ao resíduo gerado na produção e pelo menor custo da mão-de-obra e da matéria-prima desses países.

## **1.2) O cromo no processo de curtimento e como resíduo perigoso**

O curtimento do couro impede a putrefação do couro. Ele pode ser vegetal, ao cromo, combinado e ao óleo. Cerca de 90% da produção de couros leves realiza o curtimento ao cromo, por ser mais resistente ao calçado de curtimento vegetal, este realizado pelo tanino, curtiente extraído da casca de acácia, eucalipto ou castanheiro. No curtimento ao cromo, obtém-se couros mais leves, com maior firmeza, mais permeável e mais transpirável.

O processo de curtimento ao cromo é utilizado para a produção de couro para calçados, roupas, luvas, bolsas e outros. Atualmente, o curtimento ao cromo é realizado utilizando  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  (sulfato básico de cromo).

De acordo com BRAILE e CAVALCANTI (1979) uma pele de vaca com peso de 27kg, pode originar 1360 litros de despejo, ou seja de 30 a 100 litros por quilograma de pele.

Os resíduos gerados durante o processo normalmente são separados em duas formas: as águas residuárias das operações de ribeira, que constituem das etapas de preparação da pele para o curtimento e as águas residuárias do curtimento e acabamento do couro.

Os resíduos e efluentes gerados no processo de transformação da pele animal em couro são classificados, segundo GORINI e SIQUEIRA (2000) em:

- Efluentes atmosféricos: gases e emissões;
- Resíduos sólidos: aparas, lodos da estação de tratamento e cromo;
- Efluentes líquidos: provenientes principalmente dos banhos.

O lodo do curtimento ao cromo apresenta grande quantidade de cromo, tóxico, classificado de acordo com a norma brasileira NBR-10004 da ABNT como Resíduo Classe I- Perigoso, o que necessita de tratamento para sua disposição final.

Assim, as águas residuárias da etapa de curtimento apresentam grandes quantidades de cromo, que pode estar presente sob duas formas: forma inorgânica como  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  (sulfato básico de cromo) e eventualmente como  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , por este ser matéria-prima para produção do sulfato básico de cromo ou na forma orgânica como complexos de proteínas, obtidos durante o processo de curtimento.

Existem vários estudos relacionados à contaminação do solo e de águas subterrâneas por cromo, alguns deles estão apresentados a seguir.

Uma análise realizada pela COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1997) mostra que 72% dos municípios no Estado de São Paulo são total ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas, sendo que dentre os municípios que dependem totalmente desse recurso tem-se Ribeirão Preto, Bauru, Jacaré e Lins. Embora as águas subterrâneas sejam mais protegidas dos agentes contaminantes do que as superficiais, o desenvolvimento tanto nas áreas urbanas quanto rurais, tem provocado a poluição dos sistemas aquíferos, sobretudo através de lixões, aterros industriais, armazenamento, manuseio e descarte inadequados de produtos químicos, efluentes e resíduos. Nesse estudo, também analisaram-se os poços da rede do Estado de São Paulo, e em alguns deles encontrou-se elevadas concentrações de cromo total, como mostra a tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Poços com indícios de contaminação de cromo total, 1990-1997.

Município	Regional	Aquífero	Profundidade (m)	Período de Análise	Amplitude de Variação (mg/L)
Alfredo Marcondes	Presidente Prudente	ADAN*	234	95-97	<0,05-0,07
Caiabu	Presidente Prudente	ADAN	189,5	92-97	<0,05-0,06
Dirce Reis	S.J.Rio Preto**	ADAN	101	93-97	<0,05-0,09
Guzolândia	S.J.Rio Preto	ADAN	211	92-97	<0,05-0,16
Nova Granada	S.J.Rio Preto	ADAN	84	94-97	<0,05-0,11
Potirendaba	S.J.Rio Preto	ADAN	120	93-97	<0,05-0,07
São João das Duas Pontes	S.J.Rio Preto	ADAN	120	93-97	<0,05-0,08
Taquaritinga	Araraquara	BOPI***	658	95-97	<0,05-0,1
Urânia	S.J.Rio Preto	ADAN	130	93-97	<0,05-0,1

\*Sistema Aquífero Adamantina-Anastácio

\*\*Entende-se por São José do Rio Preto

\*\*\*Sistema Aquífero Botucatu-Pirambóia

Fonte: CETESB, 1997.

Pelos resultados obtidos, constatou-se que a presença de cromo nas águas subterrâneas pode estar associada a dois fatores, um pela origem natural, associados aos sedimentos da formação de Adamantina e outro pela disposição no solo de resíduos sólidos da indústria do couro.

Num segundo estudo relacionado à contaminação de águas subterrâneas, realizado pelo INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS (IG), CETESB E DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (DAEE) (1997) dentre as 1600 indústrias do Estado de São Paulo, exceto as da Região Metropolitana, com potencial de poluição das águas subterrâneas controladas pela CETESB, foram selecionadas e classificadas 526 indústrias, sob índice elevado, moderado e reduzido de carga poluidora nas águas subterrâneas. As atividades que apresentaram proporcionalmente índices mais elevados de risco de geração de carga estavam associadas à indústria do couro (49 atividades analisadas com 34 de índice elevado), seguida da química e metalúrgica. No caso da indústria de couro a região onde encontrou-se maior índice elevado foi em Franca (11), seguida de Campinas (6), Ribeirão Preto, São José do Rio Preto e Araçatuba. Daí fica explícita a necessidade de uma política de proteção de recursos hídricos.

A tabela 1.4 mostra as concentrações de metais em termos de massa de metal por litro de efluente de um curtume inspecionado pela CETESB, com decantação primária e tratamento secundário, que representa 10% do volume da vazão total diária dos efluentes.

Tabela 1.4 – Características do lodo dos decantadores de um curtume de curtimento combinado (curtimento ao cromo e ao tanino).

<b>Parâmetros</b>	<b>Decantação Primária</b>	<b>Decantação Secundária</b>
Cromo total	516g/L	122g/L
Mercúrio	0,1375g/L	0,1165g/L

Fonte: CETESB – Estabelecimento de padrões de emissão para curtumes - São Paulo –1980.

### 1.3) Objetivo

Pelos casos mostrados sobre contaminação de solo e águas subterrâneas pelo cromo, é analisada a importância do estudo de formas de tratamento do resíduo de cromo proveniente da indústria de curtimento do couro. Este trabalho apresenta uma forma de estabilizar quimicamente este resíduo, de maneira que ele possa ser disposto em aterro industrial e/ou ser aplicado de acordo com as suas condições.

O objetivo deste trabalho, consiste no estudo das propriedades das pastas de cimento ao adicionar argilas e resíduo de cromo tendo em vista a imobilização do metal pesado na matriz de cimento.

O sistema assim formado constitui-se de um bloco sólido contendo cimento Portland como fixador e o cromo permanecendo na matriz solidificada de cimento adsorvido às argilas, que corresponde ao processo de estabilização por solidificação. Desta forma, o bloco pode ser disposto em aterros seguindo a legislação ambiental ou ser aplicado na construção civil de acordo com as necessidades requeridas ao material.

A solidificação é considerada atualmente como uma das melhores tecnologias a ser aplicada no tratamento de resíduos perigosos, solos e aterros contaminados por vários metais como Cádmio, Cobre, Níquel, Zinco e Chumbo. Ainda é utilizado em resíduos complexos contendo: óleos e lodos de óleos; cloreto de vinila; dicloreto de etileno; resinas; plásticos; asbestos; sulfídricos e outros.

De acordo com POJASEK (1982) a disposição de materiais residuários envolve um ou mais tipos de tratamento:

- Tratamento ou processamento para a reciclagem dos resíduos;
- Tratamento para descarregamento em água;
- Tratamento e/ou incineração para descarregamento na atmosfera;

- Tratamento e/ou disposição no solo.

Se o material não puder ser disposto em aterro sanitário, a próxima etapa é determinar se o material pode ser tratado e estabilizado quimicamente para que a sua disposição final no solo seja adequada.

Segundo LIMA (1988) o resíduo, quando disposto inadequadamente, pode poluir o solo, alterando suas características físicas, químicas e biológicas, chegando, em alguns casos a comprometer a saúde pública.

Este trabalho é apresentado da seguinte forma: no capítulo 1, introdução, está sendo apresentada a situação da indústria do couro no Brasil e no mundo e em seguida o resíduo perigoso gerado durante o processo de curtimento, o cromo. Para finalizar este capítulo, é colocado o objetivo e a importância deste trabalho para o meio ambiente. O capítulo 2, revisão de literatura, contém a descrição do processo de curtimento do couro, bem como os tratamentos realizados aos efluentes gerados.

Como atualmente não há um tratamento específico sendo realizado pelos curtumes para o resíduo de cromo, são descritos alguns processos de tratamento de resíduos sólidos, que não podem ser aplicados a este resíduo específico e é proposto o tratamento de estabilização por solidificação, já utilizado em muitos resíduos perigosos, principalmente metais pesados. No capítulo 3, materiais e métodos, são apresentados os ensaios realizados de resistência à compressão, porosidade, lixiviação e densidade nas pastas de cimento contendo argila e resíduo. O capítulo 4, resultados e discussões contém todos os dados obtidos experimentalmente, bem como uma análise comparativa entre os ensaios. Por fim, no capítulo 5 tem-se as conclusões obtidas neste trabalho e que principalmente, viabilizam a aplicação deste processo ao resíduo de cromo.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1) Processo de curtimento do couro

O processo encontra-se representado em diagrama de blocos no anexo A.

#### 2.1.1) Preparação do couro

Como citado em SHREVE e BRINK (1977) as peles utilizadas para a obtenção do couro são de origem caprina e bovina, com uma tendência a peles alternativas como das rãs, galinhas, peitos de peru, tubarões e cobras. Pelas características do processo de produção de calçados, pode-se ter escala artesanal, com pouco desenvolvimento tecnológico, onde utilizam-se tambores cilíndricos de madeira, os fulões, (ver anexo B), como único tipo de equipamento para a maioria das operações.

Segundo BRAILE e CAVALCANTI (1979) a pele ao chegar ao curtume pode passar por uma salmoura. A salmoura consiste na imersão da pele em solução de NaCl, permanecendo por 16 a 20 horas no banho. Em seguida é feita uma salga seca, empilhando as peles com camadas de NaCl entre elas, desidratando parcialmente o couro, com eliminação de parte das proteínas solúveis e aumento da resistência aos microrganismos. Esta etapa pode levar de 3 a 4 semanas. Alguns curtumes não realizam a salga, passando-se à etapa seguinte:

#### *Lavagem*

Consiste na lavagem do couro com água em fulões por um período de uma a seis horas, para remoção de sujeiras, sangue, sal e suor e em seguida a água é retirada. Pode-se utilizar desinfetantes contra as bactérias presentes, prolongando esta etapa em até 24 horas para curtumes pequenos (FORESTI, 1972).

### *Depilação*

Esta etapa dependerá da aplicação final do couro. Adiciona-se  $\text{Na}_2\text{S}$  (sulfeto de sódio) a 20% , que por difusão, penetra na pele e esta adquire uma coloração branca pois o sulfeto de sódio atravessa as fibras e retira os pelos (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

### *Encalagem*

A encalagem é feita tratando-se as peles com solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 10% em peso, que por difusão, provoca o inchamento da pele, além de auxiliar na remoção de pelos. Este inchamento facilita a retirada da carnaça na etapa seguinte. Podem ser utilizados aceleradores como  $\text{Na}_2\text{S}$  a 2% ou o sulfidrato de sódio e a dimetilamina (BELAVSKY, 1965).

### *Descarnagem*

As peles são comprimidas entre dois cilindros , havendo remoção dos tecidos adiposos, musculares, subcutâneos e do sebo, facilitando a penetração do curtiente. Alguns curtumes realizam a descarnagem manualmente (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

### *Mesa de aparas*

São feitas as aparas das peles para remoção de irregularidades da periferia das peles e pesagem (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 1989).

### *Purga e Desencalagem*

Lavagem em água limpa por um período de uma hora para remoção de parte da alcalinidade, preparando assim a pele para o curtimento (SHREVE e BRINK, 1977).

Ainda em SHREVE e BRINK (1977) esta etapa consiste na retirada da cal presente nas peles, adicionando-se sais de amônio, como solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (sulfato de amônio)

de 2 a 4% em peso, formando  $\text{CaSO}_4$  (sulfato de cálcio), permanecendo as fibras vazias. É importante na purga adequar as peles para o curtimento.

### *Piquelagem*

Segundo BRAILE e CAVALCANTI (1979) a adição de ácidos como ácido sulfúrico ou ácido fórmico neutraliza traços de cal residual, controlando o pH para 5,0, evitando assim o inchamento e a precipitação dos sais de cromo, para o curtimento ao cromo.

### 2.1.2) Curtimento do couro

O processo de curtimento impede a putrefação do couro. O curtimento pode ser vegetal, ao cromo, combinado e ao óleo (SHREVE e BRINK, 1977).

A pele, segundo KIRK e OTHMER (1995) é composta por proteínas, gorduras e água. As proteínas são formadas por 4 classes: colágeno, elastina, albume e queratina. As gorduras presentes são trigliceridas e ésteres misturados. A tabela 2.1 mostra os aminoácidos presentes nas proteínas da pele.

A proteína Albume tem o maior número de grupos ácidos e básicos e é a mais solúvel das proteínas da pele. A Queratina está presente no pelo e na superfície da pele, grande parte dela é removida na etapa de depilação. Elastina é a menos solúvel das proteínas presentes, sua pouca reatividade prejudica o curtimento do couro. A sua presença limita em muito a maciez do couro. O colágeno é a principal proteína da pele, a reatividade com agentes curtientes, coloração, resistência, flexibilidade e durabilidade do colágeno quando curtido, são fatores importantes que dão ao couro a possibilidade de sua utilização (KIRK e OTHMER, 1995).

Tabela 2.1 – Tipos de aminoácidos presentes nas proteínas, em termos de porcentagem (%).

<b>Aminoácidos</b>	<b>Colágeno</b>	<b>Elastina</b>	<b>Queratina</b>	<b>Albume</b>
Não polar				
Glicínia	20	22	5	2
Alanina	8	15	3	6
Valina	3	12	5	6
Leucina	5	10	7	12
Outro	4	15	7	9
<i>Total</i>	40	74	27	35
Ácidos				
Ácido aspártico	6	0,5	7	11
Ácido glutâmico	10	2,5	15	17
<i>Total</i>	16	3	22	28
Bases				
Arginina	8	1	10	6
Lisina	4	0,5	3	13
Outro	2	0,5	1	4
<i>Total</i>	14	2	14	23
Outros				
Serina	2	1	8	4
Cistina			14	
Prolina (hidroxiprolina)	25	15	6	5
Outro	3	5	9	5
<i>Total</i>	30	21	37	14

Fonte: KIRK e OTHMER, 1995.

### *Curtimento Vegetal*

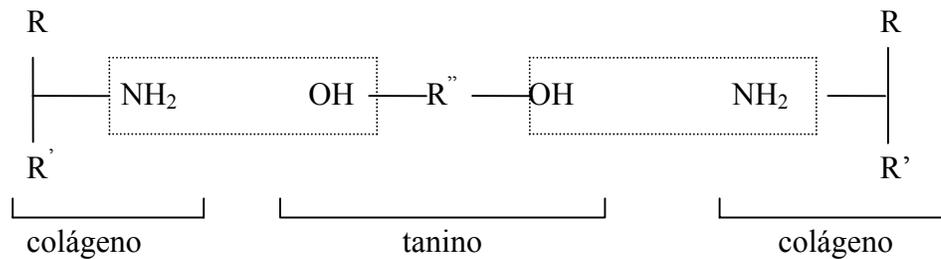
O curtimento vegetal é mais utilizado para couros pesados e solas.

As peles são colocadas em banho de solução de tanino . O tanino é proveniente de extratos secos, como casca de acácia, eucalipto ou castanheiro. Segundo VIAN ORTUÑO (1980) o tanino é formado por derivados do ácido gálico e da catequina.

No curtume, ao tanino é adicionado água até obter um melaço. A proteína da pele absorve grandes quantidades de curtiente, preenchendo os espaços vazios e enrijecendo o couro. O curtimento é feito por 24 horas e em seguida adiciona-se ácido fórmico para

aumentar a ligação do tanino com a fibra por 5 horas. O couro é deixado em repouso por 48 horas e lavado com água para retirar o excesso de tanino (SHREVE e BRINK, 1977).

Como mostrado por VIAN ORTUÑO (1980) o tanino liga-se ao grupo amino do colágeno da seguinte forma:



De acordo com SHREVE e BRINK (1977) este curtimento produz um couro mais incorporado e mais fácil de ser usinado e compactado. Devido ao alto custo do tanino, ele é reutilizado quantas vezes for possível.

#### *Curtimento ao cromo*

Ainda em SHREVE e BRINK (1977) o processo inicia-se pela piquelagem, tratando o couro com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico) e NaCl. O processo pode ser feito em um banho ou em dois banhos.

- ◆ Em um banho: utiliza-se solução de Cr(OH)SO<sub>4</sub> (sulfato básico de cromo),

formado a partir da reação:



Pode ser feita por borbulhamento de SO<sub>2</sub> ou adição lenta de solução de glicose.

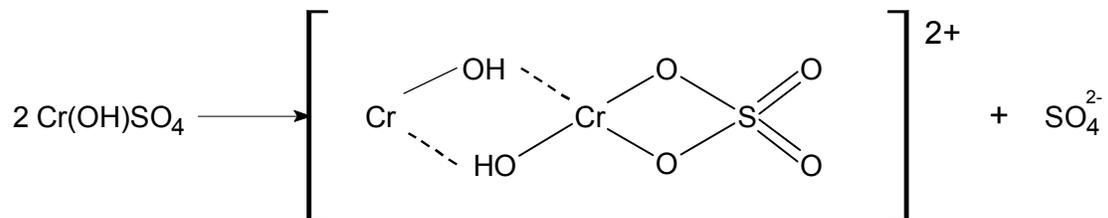
- ◆ Em dois banhos: utiliza-se solução de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Neste processo, o couro é colocado sucessivamente em dois fulões. O primeiro contendo  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a 5% na base do peso das peles,  $\text{HCl}$  e  $\text{NaCl}$  por um dia e no segundo com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a 15% do peso das peles e por fim, lavadas com água.

O controle do pH é feito pela adição do bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), este fixa o sal de cromo às fibras (SHREVE e BRINK, 1977).

Atualmente utiliza-se o processo de um banho apenas.

O  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  ioniza-se, formando o seguinte complexo:

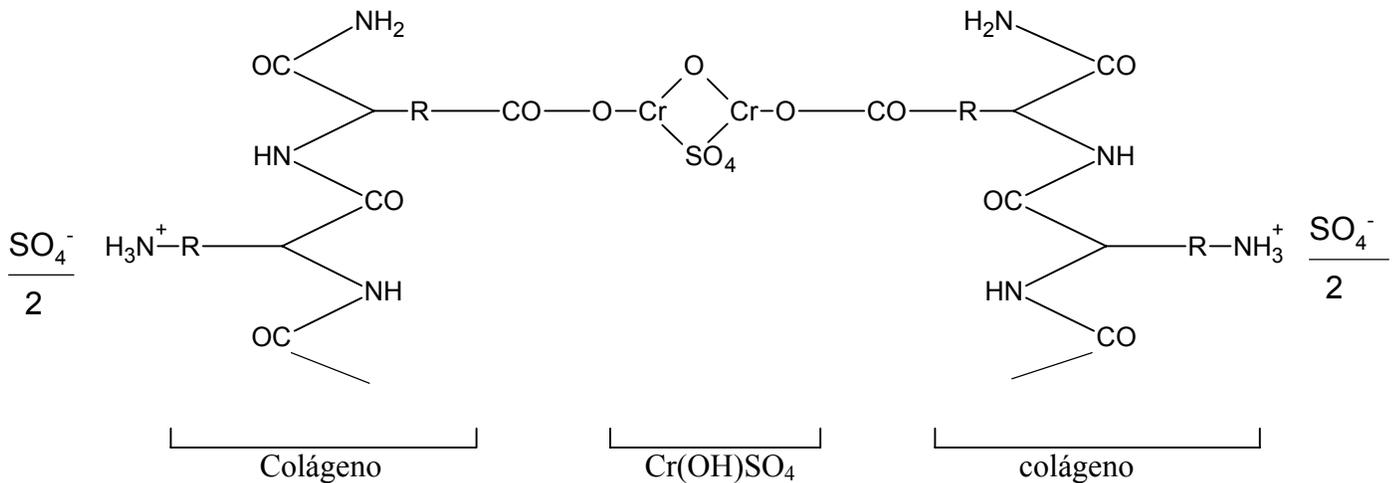


O complexo penetra na pele a pH abaixo de 3,0. Primeiramente ocorre uma fixação do cromo na proteína da pele pela reação com grupos carboxílicos livres dos aminoácidos das proteínas. Em seguida o pH é elevado a 3,5-4,0 removendo o hidrogênio do complexo, formando uma estrutura estável (KIRK e OTHMER, 1995).

As vantagens desse curtimento são maior resistência ao calor e ao desgaste, maior flexibilidade, além de um curtimento mais rápido quando comparado ao vegetal (FORESTI, 1972).

Ainda em BELAVSKY (1965) no curtimento vegetal, a quantidade de curtiente e de graxa adicionada ao couro, soma-se a 60% enquanto que o couro propriamente dito corresponde a 35%, ou seja, para uma massa fixa de material, ao couro deve-se adicionar grande quantidade de tanino, por isso obtém-se um couro mais impermeável e pesado. Já no curtimento ao cromo, o curtiente e a graxa podem atingir no máximo 16% do material, enquanto que a substância dérmica chega a 80%, tornando-o mais leve e permeável.

A estrutura , apresentada por BELAVSKY (1965) das substâncias polipeptídicas da derme ligadas pelo composto de cromo pode ser representada como:



Um estudo de FABIANI apud ALANIS e ALEGRE (2000) cerca de 60% do total de cromo adicionado no processo de curtimento do couro, reage com a pele e 40% do cromo, permanece nos resíduos sólidos e líquidos.

#### *Curtimento combinado*

Os couros são inicialmente curtidos ao cromo e em seguida curtidos ao tanino. Quando realizado após a enxugadeira, equipamento utilizado no acabamento do couro onde o mesmo é prensado em rolos cilíndricos para retirada do excesso de água, é denominado recurtimento (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

#### *Curtimento ao óleo*

Este curtimento é utilizado para peles de ovelha e cordeiro. Após a piquelagem, as peles são separadas, parte da flor e raspa<sup>1</sup>, esta é utilizada para obter a camurça. As peles são pré-curtidas com formaldeído e em seguida tratadas com óleo de peixe a 10% do peso

<sup>1</sup> Flor e raspa são denominações referentes às dermes externa e interna respectivamente do couro.

das peles por 4 horas e empilhadas em camadas para oxidação e fermentação. A camurça é então lavada e iniciam-se as etapas de acabamento (SHREVE e BRINK, 1977).

### 2.1.3) Acabamento

As etapas de acabamento dependerão das condições e das espécies de couro.

#### *Enxugadeira, engraxe e tingimento*

Em BRAILE e CAVALCANTI (1979) nesta etapa, o couro é comprimido em cilindros para retirar a água residual. Aos couros para solas, adiciona-se açúcar para dar brilho e  $MgSO_4$  para dar peso. Aplica-se solução de óleos sulfonados misturados a óleos crus para engraxe, aumentando a flexibilidade das fibras. O tingimento pode ser feito antes ou após o engraxe, utilizando corantes sintéticos derivados do alcatrão de hulha.

#### *Estira e calandra*

Máquinas que comprimem ainda mais as fibras, nivelando sua superfície (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 1989).

#### *Estufa*

Ainda na nota da COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1989) o couro é aquecido com ar quente a  $45^{\circ}C$  até obter umidade de 15 a 18%.

#### *Palecionamento*

Dobragem do couro para soltar e amaciar as fibras (SHREVE e BRINK, 1977).

#### *Cilindragem*

Passagem a prensa para uniformizar o couro (SHREVE e BRINK, 1977).

## 2.2) Tratamento das Águas Residuárias de Curtumes

Segundo BRAILE e CAVALCANTI (1979) os despejos de um curtume correspondem a 65% em volume proveniente da operação de ribeira, ou seja, das etapas de remolho, caleação, lavagem, piquelagem e purga enquanto que os 35% restantes correspondem ao curtimento e acabamento. Com relação à DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) presente nos despejos, 40% corresponde à operação de ribeira e 60% ao curtimento e acabamento.

Ainda em BRAILE e CAVALCANTI (1979) alguns dos resíduos do processo são recuperados e comercializados como mostra a tabela 2.2 . O sebo presente, possui cerca de 40% de ácido graxo e o restante, fibras musculares, proteínas, água e impurezas.

Tabela 2.2 – Materiais recuperáveis no curtimento do couro.

<b>Material</b>	<b>Aplicação</b>
Aparas e carnaças	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extração de gorduras, sebo para sabão</li> <li>- Produtos comestíveis como gelatina</li> <li>- Ração proteica</li> <li>- Fabricação de cola industrial</li> </ul>
Pelos	Produção de tapetes, feltros
Despejo de Caleação	Após sedimentação, pode ser misturado com outros resíduos sólidos do curtume e vendido como fertilizante
Resíduos líquidos do curtimento ao cromo	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Retenção e reutilização no curtume.</li> <li>- Precipitação de hidróxido crômico, filtração, redissolução com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para obtenção de sulfato de cromo (considerada por muitos economicamente desvantajosa)</li> </ul>
Resíduos líquidos do curtimento vegetal	Evaporação para venda como aditivos para caldeiras
Casca residuária da extração do tanino	Algumas vezes empregado na fabricação de papelão e de pigmento de zinco branco (Carbonato de zinco hidratado)

Fonte: BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. – Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais – CETESB – São Paulo – 1979.

A quantidade de despejos, como a carga poluidora, dependerão do porte do curtime, do método de curtimento e aplicação do couro. A tabela 2.3 apresenta as características dos efluentes das etapas do curtimento ao cromo.

Tabela 2.3 – Características dos banhos descartados no processo de curtimento ao cromo.

Operação	Parâmetro				
	DBO	DQO	Cromo	Sulfeto	pH
Remolho	5456	12633	-	-	7,3
Caleação	11083	43966	-	1893	12,5
Lavagem	2280	4880	-	461	12,9
Descarnagem	13700	36800	-	439	11,5
Purga e desengalagem	2541	11670	-	272	9,6
Piquelagem e curtimento	903	4070	2024	-	3,9
Recurtimento	1830	4345	174	-	4,4
Lavagem	1980	1960	153	-	3,9
Neutralização	695	2130	387	-	4,6
Lavagem	385	1093	319	-	4,3
Tingimento e Engraxe	1422	4310	248	-	4,1

Fonte: CETESB – Estabelecimento de padrões de emissão para curtumes - São Paulo –1980.

Os constituintes dos despejos de curtumes são: cal e sulfetos livres; matéria orgânica, ou seja, elevada DBO, proveniente de sangue, soro, proteínas, suor e outros; sólidos em suspensão e alta salinidade e cromo potencialmente tóxico (FORESTI, 1972).

Em BRAILE e CAVALCANTI (1979) nas etapas de depilação e enalagem, obtém-se despejos nocivos aos cursos d'água e aos próprios equipamentos, pela presença de cal e sulfetos. Os sulfetos podem formar gás sulfídrico ( $H_2S$ ), tóxico, na presença de ácidos e microrganismos e também pode haver a formação de  $H_2SO_4$ , provocando corrosão e consumo de oxigênio no esgoto. Por sua vez, a cal pela ação do gás carbônico do ar, pode formar carbonato de cálcio, insolúvel, causando problemas nas canalizações. Além disso, pode haver a presença de mercúrio, como impureza do sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ).

No curtimento vegetal, a solução contendo tanino é deixada em repouso, separando assim os sólidos sedimentáveis, diminuindo a quantidade de despejo do

curtimento (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 1989).

A elevada DBO provoca o consumo do oxigênio nas águas residuárias e a alcalinidade elevada pode causar a mortandade de peixes. Os sabões presentes originam espuma e os sólidos sedimentáveis formam uma camada de lodo que acabam por atrair insetos e cheiro desagradável (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Por esses motivos, torna-se necessário o tratamento dos despejos industriais dos curtumes, tanto em relação ao líquido quanto aos sólidos presentes.

Um exemplo das concentrações dos efluentes de acordo com o processo de curtimento está na tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Concentrações para efluentes bruto de acordo com o processo de curtimento.

<b>Parâmetros</b>	<b>Curtimento Vegetal</b>	<b>Curtimento ao cromo</b>
DBO (mg/L)	2430	2576
DQO (mg/L)	5765	4780
Cromo (mg/L)	-	105
Sulfeto (mg/L)	219	74
pH	5,4 a 12,6	3,2 a 13,1
Volume (m <sup>3</sup> /t couro processado)	14	34

Fonte: CETESB – Estabelecimento de padrões de emissão para curtumes - São Paulo –1980.

Os processos de tratamento das águas residuárias dos curtumes, são:

### 2.2.1) Tratamento Preliminar (BRAILE e CAVALCANTI, 1979)

Este pré-tratamento consiste na remoção dos sólidos grosseiros, sebo e controle do pH para o posterior tratamento. Os processos são:

- Gradeamento: para retirada de sólidos como pelos e carnaça. Utilizam-se grades de barras, normalmente de limpeza manual.

- Tanque retentor de sebo: as águas residuárias da operação de ribeira são enviadas para o tanque por um período de retenção de no mínimo três minutos, onde o sebo, com densidade menor, flutua, podendo-se retirar as águas por um nível abaixo do nível do sebo e assim este é removido.

- Tanque de homogeneização: os despejos de todas as etapas são misturados para diminuição do pH, pela acidez do curtimento, permanecendo em 9,0, uniformizando a descarga.

### 2.2.2) Tratamento Primário

Este tratamento, de acordo com HAANDEL e MARAIS (1999) é realizado para remoção de sólidos sedimentáveis, através da utilização de decantadores. O lodo sedimenta-se no decantador e é removido pelo fundo, o qual deverá receber um tratamento adequado às características desse lodo. Quando o decantador primário é devidamente projetado, pode-se obter remoção de até 96% dos sólidos sedimentáveis, 62% da DBO e 80% do cromo existente no sistema.

### 2.2.3) Tratamento Químico

É realizado para controlar o pH e precipitar os sulfetos, evitando o desprendimento de  $H_2S$  e cal presentes nos despejos pela adição de compostos químicos. Um dos reagentes é o  $FeSO_4$  (sulfato ferroso), na qual precipita sulfeto na forma de  $FeS$  (sulfeto ferroso) e a cal na forma de  $CaSO_4$  (sulfato de cálcio), além de diminuir o pH ( SHREVE e BRINK, 1977) .

Em BRAILE e CAVALCANTI (1979) outros reagentes que podem ser aplicados são: sais de alumínio, contestado por alguns autores, por não obter uma boa floculação devido ao elevado pH e o lodo apresenta uma consistência gelatinosa, dificultando sua secagem;  $\text{FeCl}_3$  (cloreto férrico), que apresenta bons resultados mas tem um custo elevado do reagente; carbonatação, onde insufla-se  $\text{CO}_2$  (gás carbônico) precipitando a cal como  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio) e diminuindo o pH, mas pode ocorrer a expulsão de  $\text{H}_2\text{S}$  (gás sulfídrico);  $\text{NaHSO}_4$ , podendo precipitar o sulfeto pela reação:



Estudos mais recentes, mostram novas técnicas de tratamento químico às águas residuárias de curtumes, como o trabalho de NAMASIVAYAM e SENTHILKUMAR (1994) que utiliza  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , resíduos da indústria de fertilizantes, juntamente com cal para remover cromo, sódio, potássio, sólidos totais e reduzir a DQO (Demanda Química de Oxigênio) comparando-se com a remoção a partir de  $\text{FeCl}_3$  e cal.

#### 2.2.4) Tratamento Secundário

Os tratamentos biológicos utilizados para rejeitos de curtumes são lodos ativados, lagoas de estabilização e filtros biológicos. O tipo de tratamento dependerá do tamanho do curtume e das características das águas residuárias.

##### Lodos ativados

O sistema de lodos ativados pode ser caracterizado por decantador primário, seguido de tanque de aeração e por fim, decantador secundário. É definido como uma massa biológica colocada em contato com matéria orgânica na presença de oxigênio,

havendo assim remoção da matéria orgânica pelos microrganismos. O oxigênio é proveniente de bolhas de ar injetado por aeradores (HAANDEL e MARAIS, 1999).

Ainda em HAANDEL e MARAIS (1999) após a sedimentação dos sólidos, é aplicada aeração. A teoria da aeração pode ser explicada pela Lei de Henry: quando há um contato entre a fase gasosa e líquida, há uma tendência de se estabelecer um equilíbrio entre essas fases pois há uma proporcionalidade entre a pressão parcial de um componente gasoso, no caso oxigênio, e a concentração desse componente dissolvido na fase líquida. Mas no licor misto (efluente), a concentração de oxigênio dissolvido não é igual a concentração de saturação, que é a concentração de equilíbrio na fase líquida, devido ao consumo de oxigênio pelos microrganismos, não havendo equilíbrio entre o licor misto e o ar. Assim, há uma transferência de oxigênio do ar para o licor, com conseqüente aumento da concentração de oxigênio dissolvido. A taxa de transferência é proporcional à diferença entre a concentração de saturação e a concentração no licor misto.

A aeração portanto efetua a transferência de oxigênio atmosférico para o licor misto, onde é consumido pelos microrganismos para oxidação da matéria orgânica e ao mesmo tempo, a agitação provocada pela aeração mantém o lodo ativado em suspensão.

Após o tanque de aeração, tem-se o decantador secundário, onde sedimenta-se o lodo, rico em microrganismos e parte dele é retornado ao sistema, por conter uma grande quantidade de microrganismos que podem ser reutilizados no tanque de aeração (METCALF& EDDY, 1991).

### Filtros Biológicos

Os filtros são preenchidos com material inerte, como PVC, polipropileno, ou como antigamente pedra. Esse material servirá de apoio aos microrganismos, que se fixam em sua

superfície. Há um sistema de ventilação para entrada de oxigênio e faz-se o efluente passar por esse leito. Assim, os microrganismos consomem o oxigênio e oxidam a matéria orgânica presente no efluente. Com o crescimento dos microrganismos, a espessura da biomassa também aumenta e o oxigênio que entra nesta por difusão é consumido antes que ele penetre por toda a camada, formando um ambiente anaeróbio no interior, perdendo a habilidade de se prenderem à superfície do material de enchimento, sendo arrastado pelo líquido. Na parte inferior há um sistema de drenagem para retirada do líquido já percolado, levado para um decantador para separação dos sólidos (CAMPOS, 1999).

#### Lagoas de Estabilização (YANEZ COSSION, 1993)

Podem ser: anaeróbia, facultativa, aeróbia e de maturação.

As lagoas anaeróbias são utilizadas normalmente antes de uma facultativa com redução da DBO em até 50%. Os microrganismos presentes realizam respiração anaeróbia, ou seja sem oxigênio, oxidando a matéria orgânica do efluente, liberando  $\text{CH}_4$ (metano)e água.

Nas lagoas aeróbias, ao contrário da anterior, os microrganismos realizam respiração aeróbia, consumindo oxigênio para oxidar a matéria orgânica. O sistema ocorre da seguinte forma: os microrganismos, consomem o oxigênio e decompõem a matéria orgânica, liberando  $\text{CO}_2$  e água, formando novos microrganismos. O gás carbônico é utilizado pelas algas presentes que juntamente com energia solar libera oxigênio e originam novas algas. Mas este sistema torna-se limitado quanto às suas dimensões, pois as algas têm uma profundidade máxima de alcance de energia solar, assim essas lagoas podem apresentar profundidade de até 0,5m.

As lagoas facultativas possuem a região superior aeróbia, região intermediária aeróbia e anaeróbia e inferior anaeróbia, cujos sistemas já foram colocados anteriormente. Em alguns tratamentos coloca-se uma lagoa anaeróbia antecedendo a lagoa facultativa para diminuir as dimensões desta, que apresenta menos lodo e uma DBO reduzida.

Lagoas de maturação são utilizadas para redução do número de bactérias.

O sistema convencional consiste em:

Lagoa Anaeróbia → Lagoa Facultativa → Lagoa de Maturação

A tabela 2.5 mostra as eficiências dos tratamentos dos efluentes dos curtumes até o tratamento secundário, de onde pode-se notar que o tratamento por lodos ativados apresentou melhores resultados, comparado ao filtro biológico e à lagoa de estabilização.

Tabela 2.5 – Eficiências dos Tratamentos das águas residuárias de curtumes.

Unidade de Tratamento	Porcentagem de remoção				
	DBO	SS	Cor	Cromo	Sulfetos
Gradeamento	5	5-10	0	0	0
Tanques de homogeneização	0	0	0	5-10	0
Tratamento primário	25-62	69-96	5-10	5-30	5-20
Tratamento químico	41-70	70-97	6-90	50-80	14-50
Lagoas de estabilização	70	80	25	10-20	0
Filtros biológicos	65-80	85-90	15-70	25-75	75-100
Lodos ativados	85-95	80-95	75	75	75-100

Fonte: BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. – Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais – CETESB – São Paulo – 1979.

### 2.2.5) Tratamento do lodo de Curtumes

#### Adensamento (QASIM, 1985)

Redução do volume de lodo, concentrando a matéria seca, feito em adensadores do tipo:

- ❖ Gravidade, mais utilizado para lodo primário, funciona como um decantador com remoção de espuma.

- ❖ Flotação por ar dissolvido, com melhores resultados para lodos ativados, havendo separação dos sólidos e líquidos. O sistema consiste na adição de ar no líquido que é dissolvido por um compressor a uma determinada pressão. O ar em contato com o sólido, envolve-o, fazendo flotar e na superfície há um raspador, retirando assim o lodo. A utilização de polímeros aumenta a eficiência do processo, pois facilita a absorção.
- ❖ Mecânico, que pode ser por esteiras, bom para lodos de filtros biológicos sendo fixas ou giratórias e por centrífugas. Nos dois sistemas são adicionados polieletrólitos catiônicos com alto peso molecular por diluição ou com bomba dosadora para retirar a estabilidade da mistura.

#### Desidratação do lodo (CAMPOS, 1999)

Visa o aumento do teor de sólidos no lodo, formando um sólido. Pode ocorrer por processos naturais ou artificiais.

Os processos naturais são leitos de secagem, cuja redução de umidade ocorre com a drenagem e a evaporação, constitui-se de uma camada de tijolos, de areia e duas camadas de brita, que são suportes para a areia. O lodo é adicionado, seca-se, retira-se, limpa-se o sistema e adiciona-se novo lodo, formando um ciclo, cujo número de ciclos dependerá da capacidade de guardar o lodo.

Lagoas de secagem, com funcionamento semelhante aos leitos de secagem mas com a possibilidade de retirar a camada de água que se forma sobre o lodo e o restante é evaporado e por fim a disposição do lodo no solo.

Os processos artificiais podem ser: filtros prensa de placas, de esteiras, filtros a vácuo e centrífugas.

Os filtros prensa de placas, que são filtros de pressão, constituem-se de placas de ferro entre as quais se prendem panos filtrantes. Ao encher o filtro todas as placas se juntam e forma-se no meio das placas um vazio. Com a compressão, o líquido passa pelo pano e sai pelos canais.

Filtros prensa de esteiras, possuem duas correias em movimento contínuo, sendo uma delas com tela filtrante.

Nos filtros a vácuo, o lodo é aspirado de fora para dentro e este fica retido em um pano.

As centrífugas separam os sólidos da água por diferença de força centrífuga.

O resíduo de cromo, permanece estocado em tambores como mostra anexo C onde é secado ao ambiente.

### **2.3) Toxicologia do Cromo**

O cromo é um elemento metálico do grupo VI B da tabela periódica e possui as valências 2, 3 ou 6.

No processo de curtimento de couro ao cromo, ele pode ser encontrado de duas formas: como  $\text{Cr}^{3+}$ , sob a forma  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ , que é o curtiente utilizado e como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , gerado no tratamento de precipitação do cromo, e eventualmente como  $\text{Cr}^{6+}$ , sob a forma de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , (SHREVE e BRINK, 1977).

O cromo apresenta peso atômico 52,01, densidade específica  $7,20\text{g}/\text{cm}^3$ , ponto de fusão  $1615^\circ\text{C}$  e ponto de ebulição  $2200^\circ\text{C}$ . É classificado como perigoso nas formas  $\text{CrO}_3$  e derivados solúveis (cromatos e dicromatos) e de periculosidade menor, cromo metálico, sais de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ELKINS, 1950).

Com relação aos compostos de  $\text{Cr}^{6+}$  existem evidências de ação carcinogênica em humanos, cujo aumento de sua incidência é devido à possíveis interações com outros agentes carcinógenos, enquanto que os compostos de  $\text{Cr}^{3+}$  não oferecem riscos ao homem. A absorção de cromo pela via cutânea depende do tipo de composto, de sua concentração e do tempo de contato com o tecido cutâneo. Uma vez presente na célula, o  $\text{Cr}^{6+}$  é parcialmente reduzido ao  $\text{Cr}^{3+}$ , tornando-se apenas uma exceção a excreção de  $\text{Cr}^{6+}$  pela via biliar. A maior parte do  $\text{Cr}^{6+}$  é eliminada principalmente através da urina. Os compostos de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , apresentam capacidade alergógena. A presença de  $\text{Cr}^{6+}$  pode provocar o aparecimento de danos renais, além do cromo relacionar-se à elevada incidência de úlceras gastroduodenais. Ainda podem ocorrer lesões nasais, irritação brônquica e alterações da função respiratória. Um aumento significativo de asma brônquica foi evidenciado em indivíduos expostos ao  $\text{Cr}^{6+}$  (OGA,1996).

Ainda em ELKINS (1950) soluções cromadas, como ocorre em curtumes, podem causar dermatites, hipersensibilidade e irritação da pele.

De acordo com PATTY (1949) cromatos e dicromatos atuam como precipitantes de proteínas além da característica de penetração cutânea.

#### Estudo de casos de contaminação de solos e água por cromo

Existem diversos trabalhos relacionados à contaminação de solos, plantações e água por resíduos de curtumes despejados sem tratamento, seja pela presença de sódio, potássio, elevada DBO, mas principalmente, pela grande quantidade de cromo presente, causando um desequilíbrio na água e no solo.

No Estado de Minas Gerais, por exemplo produz aproximadamente 10% do couro nacional. Cerca de 75% dos curtumes estão registrados, mas a maioria deles descarta seus

resíduos em rios sem tratamento (FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE, 1994).

JORDÃO et al. (1999) estudou a contaminação por cromo em águas de rios localizadas em Minas Gerais, próximas as indústrias de curtimento de couro sem tratamento de efluentes, com relação ao pH, análise de cromo nas águas acidificadas e no material particulado, ambos responsáveis pelo transporte do poluente em rios. Pelos resultados obtidos, notou-se que o pH manteve-se entre 6 e 9, favorecendo a precipitação do cromo; a análise das concentrações de cromo nas águas acidificadas mostrou que grande parte das águas apresentou valores acima do máximo permitido pela legislação brasileira, que de acordo com a Resolução nº 20/86 DO CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, é de  $50\mu\text{gL}^{-1}$ . Quanto a avaliação do material particulado, a maioria das concentrações de cromo ficou acima da média mundial, ou seja, acima de  $100\mu\text{g.g}^{-1}$ . Assim, observa-se a importância do tratamento de efluentes de curtumes, para evitar a contaminação de águas e material em suspensão por cromo.

Em um outro trabalho de JORDÃO (1997) foram analisadas plantas e peixes presentes em rios que recebem carga dos curtumes, que possivelmente estivessem contaminados com cromo, proveniente de resíduos de curtumes no sudeste de Minas Gerais. As vegetações estudadas apresentaram concentrações altas de cromo, como também os peixes analisados, sendo que dentre estes, os peixes que se encontravam no fundo dos rios apresentaram concentrações maiores dos que estavam na superfície. Portanto a não remoção do resíduo de cromo nos efluentes de curtumes, pode causar contaminação de peixes e vegetações próximas a rios que recebam essa carga poluidora.

Outras plantações foram estudadas, como no trabalho de DURAIRAJAN et al (1969) que consta do estudo das águas residuárias de curtume no solo quando aplicada a plantações de tomates e arroz, concluindo-se que o cromo, quando em quantidade crescente, reduz o crescimento de arrozais e provoca crescimento atrofiado de tomates.

Em um outro estudo, de BERA e SAHA (1998) analisou-se o comportamento de duas plantações quando efluente de curtume foi adicionado ao solo. As plantações eram de ervilha e arroz e notou-se que para concentrações acima de 5% em arrozal e de 10% para plantação de ervilha, não há mais crescimento e germinação, devido a alta salinidade e a presença de cromo. Ainda neste trabalho, conclui-se que apesar da ervilha apresentar uma maior tolerância quanto ao efluente, ele não pode ser aplicado diretamente nas plantações, necessitando de uma diluição e conhecer a concentração máxima permitida para a plantação de efluente de curtume.

#### **2.4) Resíduos Sólidos Poluentes**

A poluição pode ser definida como uma alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas de nosso ar, solo e água que podem ou não afetar adversamente a vida humana ou outras espécies, as condições de vida e os recursos naturais (SEWELL, 1978).

De acordo com a AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS apud NOVOTNY (1995) os treze metais mais poluentes de acordo com a são: antimônio (Sb), arsênio (As), berílio (Be), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni), selênio (Se), prata (Ag), tálio (Tl) e zinco (Zn).

Segundo POJASEK (1982) com a variedade e eficiência dos processos de controle da poluição aumentando com o decorrer dos anos, grandes quantidades de lodos

inorgânicos e mistos têm sido gerados e assim requerem tratamento para sua disposição final.

Ainda em SEWELL (1978) os resíduos sólidos são os materiais indesejados pelo homem que não podem fluir diretamente para os rios ou se elevar imediatamente para o ar. Após serem gerados, não podem ser reutilizados sem que haja dispêndio no local onde são descartados. O recolhimento e o custo de produção podem ser tipicamente inaceitáveis.

O mesmo autor ainda explica que os resíduos sólidos mal tratados, ou não tratados, podem tornar-se poluentes do ar e água e abrigarem agentes portadores de doenças. Um exemplo comum disto pode ser descrito quando a água da chuva entra em contato com os resíduos. Ela leva os sais e materiais orgânicos para as correntezas próximas ou para a água subterrânea. Este processo é conhecido como lixiviação e nestes casos pode apresentar sérios riscos à segurança, tanto para a população como aos profissionais encarregados da coleta de lixo e seu processamento.

#### *Tipos de tratamento e disposição de lodos contendo resíduos sólidos*

HALL (1992) comenta que a seleção do local para uma disposição do lodo mais adequada deve ser iniciada pela identificação do destino final mais segura e ambientalmente aceitável para em seguida, estabelecer o tipo de tratamento requerido antes da disposição.

#### Agricultura

Ainda em HALL (1992) a utilização de lodos contendo resíduos sólidos na agricultura deve ser controlada para garantir a inexistência de problemas provenientes de elementos potencialmente tóxicos e patogênicos. Além disso, não pode prejudicar à agricultura, poluir a água e trazer riscos para o homem, animal e planta.

Os solos são considerados perigosos ou tóxicos se apresentarem alguma característica de resíduo ou conterem um constituinte considerado resíduo em quantidade acima do máximo estabelecido (TESTA, 1994).

Um estudo realizado por HALL (1992) mostrou que para um pasto, há concentrações limites permissíveis para determinados elementos como mostra a tabela 2.6, devido a ingestão por animais de pasto. Assim, é necessária uma inspeção regular no solo utilizado para que permaneça nos padrões adequados, como por exemplo: os solos de um pasto tendem a se tornar ácidos e assim estes requerem limites baixos aos elementos potencialmente tóxicos pois certos elementos tendem a aumentar sua concentração com a diminuição do pH. O lodo não pode ser aplicado ao solo onde o pH encontra-se abaixo de 5,0.

Tabela 2.6 - Concentrações limites permissíveis para determinados elementos por um período de 10 anos (kg/ha).

Elemento	pH ≤ 5	5,0 < pH < 5,5	5,5 < pH < 6,0	6,0 < pH < 7,0	pH > 7	Taxa de adição (kg/ha)
Zinco		200	250	300	450	15
Cobre		100	100	135	200	7,5
Níquel		60	60	75	110	3
Cádmio	3	-	-	-	-	0,15
Chumbo	300	-	-	-	-	15
Mercúrio	1	-	-	-	-	0,1
Cromo	400	-	-	-	-	15
Molibdênio	4	-	-	-	-	0,2
Selênio	3	-	-	-	-	0,15
Arsênio	50	-	-	-	-	0,7
Fluor	500	-	-	-	-	20

Fonte: HALL, 1992.

A contaminação de alimentos resultante do uso do lodo em pastos é considerado mínimo, pois metais pesados não acumulam em qualquer tipo de carne ou laticínios para consumo humano, com exceção apenas do cádmio.

### Disposição no mar

Este tipo de disposição já se tornou proibido em alguns países, pelo fato de provocar, a longo prazo, a retirada do lodo, para não prejudicar a vida marinha, o que traria elevados custos para sua remoção e disposição final em terra.

Segundo LIMA (1988) os mecanismos de poluição são desenvolvidos a partir do momento em que os despejos industriais e domésticos são lançados indiscriminadamente nos cursos d'água, como forma de destino final. Tal comportamento pode ocasionar uma série de perturbações físicas que conseqüentemente, modificam as condições iniciais do meio. Em geral, as perturbações físicas resultantes desse processo são verificadas na forma de aumento da turbidez, na formação de bancos de lodo ou de sedimentos inertes, nas variações do gradiente de temperatura e outros. Além disso pode trazer impactos ao meio aquático, como, por exemplo, a possível quebra do ciclo vital das espécies. O aumento da turbidez pode modificar a vida das espécies reduzindo a visibilidade como também reduzir a penetração da luz solar vital a esses seres.

O mesmo autor ainda coloca que a poluição química surge, em função de despejos industriais, como por exemplo resíduos tóxicos. As formas aparentes de revelação deste processo são verificadas através da mudança de coloração das águas, da formação de correntes ácidas, águas tóxicas, bem como pela observação do envenenamento de peixes, aves e outros animais, inclusive o homem.

Ainda com relação ao despejo de resíduos em cursos d'água, BRANCO (1986) explica que devem ser levados em conta vários fatores relacionados à intoxicação de organismos aquáticos por metais. Embora o principal responsável pela ação tóxica do composto metálico seja, quase sempre, o cátion metálico, podem ocorrer variações do grau de toxidez, relacionadas com a natureza do ânion, temperatura, e oxigênio presentes na

água. A própria agitação da água, causada pelo borbulhar de ar ou a presença de ar emulsionado na água, pode contribuir, de maneira apreciável, para um aumento da toxidez – em relação aos peixes – dos metais pesados nela presentes, uma vez que as intoxicações se devem à coagulação de muco sobre as brânquias, impedindo a respiração e esse fenômeno é facilitado pela agitação, que promove maiores possibilidades de encontro das partículas coloidais desse material.

A recuperação ou o tratamento de águas poluídas quimicamente para fins de abastecimento, segundo BRANCO (1986) é uma operação onerosa e em alguns casos impossível do ponto de vista econômico.

#### Aterros

Para HARRIES-REES (1993) o aterro sanitário é a opção mais barata para se dispor um resíduo industrial, desde que também sejam atendidas as exigências legais quanto a forma de disposição de determinados resíduos.

Atualmente, os aterros sanitários apresentam revestimentos de argilas naturais, bentonita, materiais plásticos e geocompósitos. As principais funções do revestimento são flexibilidade, alta resistência ao cisalhamento e baixa permeabilidade. Existem 5 tipos de bentonitas utilizadas em revestimento: bentonita sódica, cálcica, com troca por sódio, ativada e organofílica. Uma bentonita natural tendo o sódio como cátion trocável apresenta grande capacidade de inchamento e forma um gel quando misturado à água. A bentonita natural cálcica, por sua vez, apresenta pequena capacidade de inchamento mas que pode adquirir essa propriedade se o cátion trocável, cálcio, for trocado com sódio (LIMA, 1988).

Os aterros podem ser classificados, de acordo com LIMA (1988) conforme a técnica de operação ou pela forma de disposição.

*Aterro comum*- caracterizado pela simples descarga de lixo sem qualquer tratamento. Este método de disposição é o mais prejudicial ao homem e ao meio ambiente.

*Aterro controlado*- uma variável da prática anterior em que o lixo recebe uma cobertura diária de material inerte. Esta cobertura diária, entretanto, é realizada de forma aleatória, não resolvendo satisfatoriamente os problemas de poluição gerados pelo lixo, uma vez que os mecanismos de formação de líquidos e gases não são levados a termo.

*Aterro sanitário*- processo utilizado para a disposição de resíduos sólidos no solo, executado segundo os critérios e normas de engenharia e atendem aos padrões de segurança preestabelecidos.

### Incineração

Segundo LIMA (1988) a incineração é definida como o processo de redução de peso e volume do lixo através de combustão controlada. Os remanescentes da incineração do lixo são geralmente, gases como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , cinzas e escórias que se constituem de metais ferrosos e inertes como vidros, pedras, etc. Quando a combustão é incompleta, além de liberar CO podem aparecer particulados que consistem de carbono finamente dividido lançado na atmosfera como fuligem ou negro de fumo. Quando a combustão é realizada em temperaturas elevadas pode haver dissociação de nitrogênio, surgindo ainda compostos resultantes da combinação deste com o oxigênio, como NO e  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Segundo o relatório da COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1985) os processos de incineração podem ser classificados em dois tipos:

*Incineradores estáticos ou de batelada*- caracterizam-se por seu funcionamento intermitente. O processo envolve quatro estágios ou fases principais:

1. Alimentação do forno;

2. Combustão dos resíduos;
3. Resfriamento e tratamento dos gases e produtos da combustão;
4. Emissão dos gases e escórias.

Os incineradores de batelada consistem basicamente em dispor os resíduos diretamente na câmara de combustão, processando-se a queima com o uso de combustíveis líquidos ou gasosos. A câmara de combustão possui um dispositivo de alimentação; queimador de óleo ou de gás; grade superior e inferior e transportador de cinza. A fumaça, juntamente com os componentes voláteis, é repassada para a câmara de resfriamento. No estágio final da incineração, a cinza é precipitada gravimetricamente em dispositivos próprios, de onde é removida posteriormente. Ainda nesse estágio os gases da combustão são forçados a passar por trocadores de calor onde são resfriados. Alguns incineradores apresentam sistemas de lavagem dos gases onde os particulados e o CO<sub>2</sub> são removidos. O diagrama do incinerador de batelada está representado no anexo D (LIMA, 1988).

*Incineradores dinâmicos ou contínuos*- caracterizam-se pelo seu funcionamento direto. O processo envolve seis estágios:

- 1- Alimentação do forno;
- 2- Secagem do lixo;
- 3- Combustão dos resíduos;
- 4- Resfriamento e tratamento dos gases e produtos da combustão;
- 5- Filtragem e tratamento dos gases da combustão;
- 6- Emissão dos gases e escórias.

Os resíduos, após serem colocados no fosso receptor são secados e enviados para a câmara de combustão, onde o ar é introduzido pela região inferior da grelha, provocando o turbilhonamento dos gases para haver combustão completa. Os gases resultantes da

combustão são resfriados em trocadores de calor. Em seguida são filtrados em equipamentos como precipitadores eletrostáticos; coletores gravitacionais; ciclones e outros. O estágio final consiste na emissão dos gases à atmosfera através da chaminé.

O mesmo autor explica que os incineradores dinâmicos têm em geral grande capacidade, entretanto são mais complexos que os incineradores de batelada e exigem uma série de equipamentos auxiliares. O diagrama de um incinerador contínuo encontra-se no anexo E.

Quando o tratamento não é suficiente para a sua disposição final, a etapa seguinte é determinar o tratamento próprio para dispor em solo seguro. Este solo seguro diferencia-se de um aterro sanitário pelo fato dele assegurar que os resíduos não entrarão em contato com ar, água, ou lençol freático. Este isolamento do ar e água é obtido pela aplicação de camadas espessas de essencialmente argilas não permeáveis ou combinação de argila e revestimentos sintéticos (POJASEK, 1982).

## **2.5) Cimento Portland**

Os sistemas mais eficientes para tratamento de resíduos inorgânicos envolvem o uso de cimento Portland, argamassa de cal e cimento pozolânico (POJASEK, 1982).

A definição para cimento, de acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994) é um material finamente pulverizado, que sozinho não é aglomerante, mas desenvolve propriedades ligantes, como resultado da hidratação, isto é, de reações químicas entre os minerais do cimento e água. O cimento Portland é o mais utilizado como concreto, consistindo essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos. Os silicatos de cálcio hidratados, formados pela hidratação do cimento Portland, são os principais responsáveis

por sua característica adesiva e são estáveis em meios aquosos. Os principais componentes do cimento Portland, estão tabelados a seguir, tabela 2.7 com a representação simplificada, utilizada pela Engenharia Civil.

Tabela 2.7 – Principais componentes do cimento.

Composição química	Representação simplificada
Silicato tricálcico	$C_3S$
Silicato dicálcico	$C_2S$
Aluminato tricálcico	$C_3A$
Alumino-ferrita	$C_4AF$
Gesso	$CSH_2$

Onde: S= $SiO_2$  ; C= $CaO$  ; A= $Al_2O_3$  ; F= $Fe_2O_3$  ;  $\underline{S}$ = $SO_3$  ; H= $H_2O$ .

O cimento Portland anidro é um pó cinza que consiste de partículas angulares de tamanho comumente entre 1 e  $50\mu m$ . É produzido pela moagem do clínquer com uma pequena quantidade de sulfato de cálcio, sendo o clínquer uma mistura heterogênea de vários minerais produzidos em reações a alta temperatura, entre óxido de cálcio e sílica, alumínio e óxido de ferro. A composição química dos minerais principais do clínquer corresponde aproximadamente a  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ ; no cimento Portland comum as suas respectivas quantidades estão comumente entre 45 e 60%, 15 e 30%, 6 e 12% e 6 e 8% (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

## 2.6) Argilas

SANTOS (1992) define argila como um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água, ou seja, propriedade do material úmido ficar deformado pela aplicação de uma tensão sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada.

A argila é essencialmente constituída por silício, alumínio e água e freqüentemente ferro e metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Apresenta uma granulometria inferior a  $2\mu\text{m}$ .

Segundo GOMES (1986) algumas características das argilas são: grande e variada superfície específica não necessitando de moagem; capacidade de troca iônica; dispersão em água ou outros solventes proporcionando suspensões estáveis ou instáveis quimicamente e com uma gama ampla de propriedades reológicas; inércia química e forte poder adsorvente.

A capacidade de troca de íons, de acordo com SANTOS (1992) nos argilominerais, ocorre através dos íons, fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina que podem ser trocados, por reação química, por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. Podem-se modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela permuta do íon adsorvido. Os íons trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Ainda em SANTOS (1992) as argilas têm a propriedade de reagir química e reversivelmente com cátions pelo fato de apresentarem uma carga negativa em sua superfície externa devido a substituições isomórficas dentro do cristal dos argilominerais de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  nas folhas octaédricas e  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nas folhas tetraédricas e também devido a ligações partidas dos íons superficiais do cristal, além da substituição do hidrogênio das hidroxilas. Os cátions naturalmente fixados são  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , podendo ser trocáveis por outro cátion, como por exemplo  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ .

As argilas como afirma NOVOTNY (1995) têm uma alta capacidade de adsorção de muitas substâncias químicas, havendo transporte do contaminante em sistemas

aquáticos. Elas podem adsorver ou precipitar como poluentes de fosfatos, amônia, substâncias orgânicas polares e não-polares e metais tóxicos. Essa adsorção de substâncias pelas argilas, segundo LO e LILJESTRAND (1996) ocorre fisicamente, através de forças de atração como as forças de Van der Waals.

### 2.6.1) Bentonitas

De acordo com SANTOS (1992) apresentam granulação muito fina, compostas por minerais do grupo das esmectitas. Algumas bentonitas incham naturalmente pela adsorção de água, outras não incham e outras apresentam graus intermediários de inchamento.

#### Bentonitas que incham

São caracterizadas por sua propriedade específica de inchar até cinco vezes o volume da argila seca, quando imersas em água; uma vez colocada em água e expandida, a argila entra em suspensão formando espontaneamente um gel, permanecendo em suspensão estável por meses (SANTOS, 1992).

#### Bentonitas que não incham

São idênticas em composição mineralógica às bentonitas que incham, diferindo nos cátions trocáveis, que são predominantemente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . A troca do  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  em uma bentonita sódica destrói a propriedade de inchar e dispersar espontaneamente em água, além da tixotropia, a argila sedimenta e permanece precipitada ou floculada, não formando géis tixotrópicos. Se o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$  forem trocados totalmente pelo  $\text{Na}^+$ , a propriedade de inchamento e de dispersão espontânea em água é adquirida se o  $\text{Mg}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$  em substituição isomórfica forem em baixa proporção (SANTOS, 1992).

Segundo BÜCHLER (1987) as bentonitas sódicas são usadas para revestimento superficial do fundo de lagoas e açudes para água doce, tornando-as impermeáveis, isto é, a água doce não é perdida sendo um revestimento permanente, sem haver mudança nas características da água. O trabalho de JARRETT e MARWOOD (1994) ainda afirma que de acordo com a estrutura e propriedades das argilas, elas podem ser utilizadas para estabilizar os lodos de metais pesados para aterragem, apresentando baixa permeabilidade e evitando a lixiviação, que é um dos grandes problemas da indústria na aterragem de lodos contendo metais pesados.

#### 2.6.2) Argilas Organofílicas

A definição de argila organofílica, de acordo com MORTLAND apud OLIVEIRA (1998) é argila cujo cristal está recoberto externamente por substâncias orgânicas, proveniente da troca catiônica do  $\text{Na}^+$  por cátion amônio, formando compostos esmectitas-aminas. As aminas mais estudadas são os compostos quaternários de amônio. A substituição do cátion inorgânico por cátions quaternários de amônio reduz a hidratação da argila, aumenta o espaço interlamelar e simultaneamente diminui a área superficial do aluminossilicato. Como os cátions inorgânicos são progressivamente substituídos pelos cátions orgânicos, as propriedades da argila podem mudar consideravelmente de altamente hidrofílica a crescente hidrofóbica (NZENGUNG et al, 1997).

Segundo MONTGOMERY (1991) em um sistema, a argila organofílica do sal quaternário de amônio aumenta a capacidade da argila em adsorver os componentes orgânicos do meio aquoso.

O fato das argilas do grupo da montmorilonita, segundo THENG (1974) serem utilizadas como adsorventes de compostos orgânicos é devida a grande área superficial ( $760 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) e grande capacidade de troca de cátions que independe da concentração do sal e do pH.

## **2.7) Estabilização por solidificação**

### 2.7.1) Definição

A solidificação implica na formação de um bloco sólido de material residuário com alta integridade estrutural e perigo reduzido de volatilização e lixiviação. Os contaminantes não necessariamente interagem quimicamente com os reagentes, mas são mecanicamente firmes à matriz solidificada (BARTH e PERCIN, 1990).

Para JOSEPHSON (1982) na solidificação os resíduos são incorporados à matriz de cimento e em alguns casos, ocorrem mudanças físico-químicas que reduzem suas mobilidades na matriz cimento-resíduo.

Um estudo realizado por AKHTER, et al. (1990) mostrou que a solidificação do resíduo de cromo com cimento Portland apresentou uma performance superior na utilização desse cimento, comparada a outros reagentes ou combinações de cinzas finas com escória, cal, sílica com escória, cimento com escória, cinzas finas com cal, cimento com cinzas finas e escória e cal.

Os processos convencionais são geralmente inadequados para o tratamento contendo componentes orgânicos pois eles interferem nas reações de hidratação. Para

solucionar este problema, têm-se adaptado esse processo usando agentes fixadores e/ou adsorventes industriais que isolem os compostos orgânicos do cimento (POLLARD, 1991).

Segundo TITTLEBARM, et al. (1985) a teoria mostra que substâncias orgânicas, mesmo em pequenas quantidades, podem alterar o processo e diminuir substancialmente a habilidade dos agentes fixadores em imobilizar íons metálicos. É conhecido também que orgânicos podem alterar as características de fixação do cimento Portland. Não se sabe, no entanto, em qual concentração os orgânicos interferem nas reações, alterando significativamente a matriz de cimento como por exemplo trietanolamina e etilenoglicol, que aceleram a hidratação do cimento inicialmente e depois retarda.

Segundo CÔTÉ (1983) a adsorção é vista como um mecanismo de imobilização pela afinidade dos aditivos da solidificação pelos metais pesados, afim de evitar que os compostos do resíduo interfiram nas reações de hidratação do cimento.

Assim, POON (1985) estudou alguns aditivos e adsorventes que poderiam auxiliar o processo, dos quais se destacam: cal, silicatos solúveis com silicato de sódio ou de potássio, emulsificantes e surfactantes, carbono, materiais e adsorventes celulósicos que capturam os constituintes tóxicos e são encapsulados com o resíduo. POLLARD (1991) ainda definiu alguns outros adsorventes industriais: carvão ativado; argilas modificadas com sal quaternário de amônio e zeólitas, que adsorvem compostos orgânicos em processos de solidificação. Argilas modificadas têm recebido considerável atenção como potente adsorvente para a solidificação/estabilização de resíduos orgânicos.

O uso de agentes de solidificação orgânicos pode provocar reações irreversíveis e originar produtos inofensivos ou ligações fortes que fazem com que as concentrações de contaminante lixiviado sejam toleradas (KHORASANI, 1988).

Estudo realizado por HANNA (1990) onde analisou-se a fixação de metais em cimento mostrou que dentre as argilas selecionadas utilizadas para adsorver líquido e fixar ânions e cátions específicos tem-se argila bentonita sódica, para resíduos na forma inorgânica e o uso de argila organofílica para resíduos orgânicos.

O processo mais adequado a ser utilizado dependerá das condições de cada resíduo como concentração, substâncias presentes, características físicas e químicas do resíduo além dos custos que podem ser aplicados a este tratamento (OLIVEIRA e BÜCHLER, 1991).

Segundo BARTH E PERCIN (1990) a preparação do resíduo para o tratamento por solidificação consiste na remoção de determinadas substâncias que de alguma forma, prejudicam o bloco sólido, como ácidos e oxidantes, que podem reagir com reagentes da solidificação (cal ou cimento Portland), óleo e gel que podem comprometer a ligação entre as partículas e a baixa resistência havendo algumas limitações como é feito na fixação do resíduo e na estabilidade dos silicatos e aluminatos formados quando o cimento Portland hidrata-se. Em alguns casos, deve ser feito um pré-tratamento do resíduo, que poderá ser a remoção de objetos maiores, desidratação, neutralização ou até pré-homogeneização.

No caso de alguns resíduos de metais pesados, onde a concentração do metal é muito pequena para uma recuperação economicamente viável, mas alto o bastante para representar uma toxicidade perigosa, a tecnologia parece segura e efetiva, desde que os metais sejam convertidos em sais altamente insolúveis para não serem lixiviados para o lençol freático em quantidades preocupantes (BUTLER et al., 1990).

O estudo de COHEN e PETRIE (1997) mostra a estabilização por solidificação para os contaminantes presentes em pós de ligas de ferro, que apresenta cromo, zinco, magnésio, sódio, potássio e silício. Pelo estudo concluíram que o cromo(III) deve estar na

sua forma alcalina para uma estabilização por solidificação adequada em termos de lixiviação e que a relação água/cimento é um fator importante na operação, pois sendo esta alta, pode promover uma maior lixiviação.

A eficiência do mecanismo de solidificação para OLIVEIRA e BÜCHLER (1991) depende da permeabilidade e durabilidade do produto solidificado, pois os constituintes do resíduo podem interferir com as reações de pega no desenvolvimento de uma massa rígida, havendo problemas como a durabilidade. Produtos insolúveis de precipitação podem ser resolubilizados se as condições de lixiviação forem diferentes das condições onde ocorreu a precipitação. Em particular, pH e potencial de oxidação – redução podem ser alterados, percolando água para resolubilizar metais tóxicos.

Há diversos tipos de argilas minerais mas somente algumas segundo KUPIEC apud LEA (1971) apresentam capacidade de troca catiônica suficiente para o processo. Por exemplo vermiculita e montmorilonita com capacidade de troca catiônica de 130-150meq/100g têm sido utilizadas na fixação de resíduos radioativos. As bentonitas apresentam uma grande afinidade com água e são capazes de trocar seus cátions  $\text{Na}^+$  com íons metálicos. O agente de pega, cimento Portland, reforça a ação da argila e forma um material fisicamente estável que tem as características de ligar e fixar os resíduos presentes. Assim o material residuário é convertido em material sólido fisicamente estável e sua lixiviação é reduzida.

Pelo artigo de CONNER (1974) do ponto de vista ambiental, o fator mais importante a ser aplicado ao método de fixação química relaciona-se com a lixiviação.

Pela definição de lixiviação por CÔTÉ (1983) ela ocorre pela percolação da água da chuva e pela água presente no solo, onde os contaminantes são transferidos da forma residual para a fase líquida.

Na matriz de cimento, a lixiviação, segundo JOSEPHSON (1982) é definida como processo onde um composto residual é removido mecanicamente ou quimicamente na solução da matriz solidificada pela passagem de um solvente como a água. Alguns fatores que podem afetar a lixiviação são pH, temperatura e potencial de óxido-redução. Quando lixiviado pela água, a migração do resíduo solidificado pode se estender por muitos anos.

Estudos realizados por POON, et al. (1985) do efeito de óxidos de metais pesados como cromo, cobre, zinco, arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo, nas propriedades físicas do cimento têm mostrado que os metais interagem com a hidratação do cimento nos estágios iniciais de endurecimento e rigidez. Certos metais têm sido encontrados para promover o crescimento de cristais de etringita (este assunto será melhor explorado no item reações com cimento) e havendo mudança na microestrutura do produto hidratado do aluminato tricálcico. O modo de interação do metal e o sistema de solidificação influencia a lixiviação do metal. Estudos de lixiviação de certos metais estabilizados nas matrizes de cimento têm mostrado que a quantidade presente no lixiviado é consideravelmente menor que o valor calculado teoricamente. Isso pode ocorrer devido à uma variedade de mecanismos de fixação, envolvendo absorção por cimentos hidratados, substituição em estrutura hidratada e formação de componentes insolúveis.

Um problema encontrado na estabilização segundo BARTH E PERCIN (1990) é que cada resíduo tem seu próprio conjunto de características químicas, necessitando de uma mistura química específica.

O anexo F representa uma instalação de solidificação de lodos perigosos.

#### 2.7.2) Reações do processo de solidificação

Reações com cimento (POLLARD, 1991)

### Hidratação do cimento

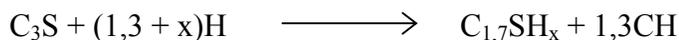
As propriedades dos produtos estabilizados por solidificação à base de cimento dependem do comportamento característico dos aditivos do cimento e como eles reagem com os resíduos. O cimento Portland comum é hidratado; ele fixa, endurece e não se decompõe na água. O cimento Portland comum anidro consiste de partículas esféricas (de aproximadamente 20µm de diâmetro) e é tipicamente composto de acordo com a tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Composição química do cimento Portland.

Composição química	Massa da substância/massa de cimento
Silicato tricálcico(C <sub>3</sub> S)	54%
Silicato dicálcico(C <sub>2</sub> S)	17%
Aluminato tricálcico(C <sub>3</sub> A)	11%
Alumino-ferrita(C <sub>4</sub> AF)	9%
Gesso(CSH <sub>2</sub> )	4%

Onde: S=SiO<sub>2</sub> ; C=CaO ; A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; F=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; S=SO<sub>3</sub> ; H=H<sub>2</sub>O.

A hidratação do silicato tricálcico é o mecanismo dominante na hidratação e endurecimento do cimento ocorrendo a seguinte reação:



Onde C<sub>1,7</sub>SH<sub>x</sub> corresponde ao silicato de cálcio hidratado e CH ao hidróxido de cálcio. O silicato de cálcio hidratado corresponde a 70% do material hidratado e é responsável pelo desenvolvimento de rigidez.

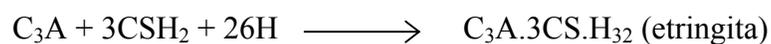
#### Estágios de hidratação do silicato tricálcico.

Inicialmente o cimento Portland é disperso em água, como mostra o anexo G, correspondendo ao estágio I, íons de cálcio são rapidamente lixiviados dos sólidos para formar um solução de principalmente hidróxido de cálcio, deixando os grãos de cimento ricos em sílica. A solução de hidróxido de cálcio reage com ácidos silicatos na superfície do cimento para formar uma membrana semi-permeável de gesso em volta das partículas de

cimento. Esta membrana semi-permeável causa uma fase de lentidão no processo de hidratação com o permanente aumento da pressão osmótica. Esta pressão eventualmente causa a ruptura da membrana, correspondendo ao estágio II, com o desenvolvimento de outro gesso externo ao grão. A abertura da membrana gelatinosa ocorre por esfoliação, assim, na área hidratada forma túbulos de gesso e na área anidra permanece como grão. Esses túbulos têm sido associados à hidratação de aluminato tricálcico e alumino-ferrita na presença de gesso. O estágio III do processo de hidratação é caracterizado pela cristalização inicial de hidróxido de cálcio e a transformação do gesso, que aumenta a área superficial das partículas anidras. A hidratação do aluminato tricálcico é essencial para determinar o tempo de fixação e as características da hidratação dos estágios anteriores. Na ausência de sulfato, a hidratação pode ser representada como:



Muitos cimentos Portland contêm pequenas quantidades de sulfato como gesso ( $CaSO_4$ ) para impedir a fixação rápida do cimento na reação do aluminato tricálcico. Isto modifica sua hidratação para:



A etringita torna lenta a hidratação do aluminato tricálcico por precipitar na superfície, provocando um aumento de volume, aumento de permeabilidade e perda na rigidez. Com o tempo, a etringita pode reagir com aluminato tricálcico e formar monosulfoalumina, como mostra a reação seguinte:



O anexo H-1 representa partículas de cimento Portland que não reagiram. Quando a água é adicionada, as partículas de cimento começam a hidratar e formam um gel hidratado de Ca-silicato (anexo H-2). Em seguida, formam-se produtos hidratados como

Ca(OH)<sub>2</sub> e hidróxido de metal no interstício da matriz de cimento. Durante o estágio final de hidratação, há o desenvolvimento de fibras de sílica (anexo H-3). O entrelaçamento das fibras e a formação de vários produtos hidratados ligam o cimento e outros componentes da mistura numa massa rígida. Materiais não reativos que estão misturados com o cimento para formação do gel e fixação podem tornar-se firmes à matriz sólida. Em muitos casos estes materiais podem apresentar resistência à coesão para o produto final.

O comportamento do cromo na matriz de cimento foi estudado por WANG e VIPULANANDAN (2000) onde analisou-se a estabilização do K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> no cimento. Pelo estudo, concluiu-se que o cromo aumenta o tempo de pega inicial e final. O cromo inibe o processo de hidratação do cimento por reagir com cálcio, com a possível reação:



Este resultado foi confirmado também por OMOTOSO et al. (1996) mostrando que o cromo inibe a formação de Ca(OH)<sub>2</sub> na hidratação do C<sub>3</sub>S.

Durante a lixiviação, o composto formado, CaCrO<sub>4</sub> dissocia-se e reage com hidrogênio da seguinte forma:



Desta forma, o cromo torna-se presente no lixiviado.

A remoção de metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através de utilização de diversos processos, tais como: precipitação por via química, mais utilizada, que caracteriza-se pela adição de cal, havendo a precipitação do cromo como Cr(OH)<sub>3</sub>; adsorção em carvão ativo, ultrafiltração, osmose reversa e resinas de troca-iônicas.

Uma forma de remoção do cromo trivalente presente no efluente de curtumes foi elaborada por ALANIS e ALEGRE (2000) através do uso de resinas de troca-iônica e carvão ativado. O lodo contendo cromo e em meio ácido é passado por uma coluna de troca-iônica, contendo as seguintes resinas: Amberlite 200, Purolite C-106 e Ambelite IRP-88 e carvão ativado. Apesar do custo de matéria-prima a ser utilizada, neste trabalho, o cromo do resíduo de curtume pode ser removido do efluente e em seguida ser recuperado ou realizar um tratamento final para sua disposição.

Uma forma de estabilização de resíduos contendo cromo em solos contaminados é através da adição de escória de alto-forno com cimento e bentonita sódica. Inicialmente deve-se reduzir o cromo na sua forma hexavalente a trivalente. Em seguida o solo contaminado é misturado com cimento, bentonita e escória de alto-forno e assim, reduz-se os riscos de lixiviação do cromo em aterro ou em lençol freático (ALLAN e KUKACKA, 1995).

De acordo com MOLLAH et al. (1992) e IVEY et al. (1990) o cromo trivalente pode substituir o silício na fase de hidratação do cimento do silicato de cálcio.

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1) Materiais utilizados

#### 3.1.1) Cimento Portland

Foi utilizada uma amostra de cimento Portland composto comercial tipo II E-32. Para relação em massa de água/cimento de 0,5 foram realizados, em laboratório ensaio de resistência à compressão e densidade, onde obteve-se resistência à compressão, após 28 dias, de 33,2MPa (ensaio realizado de acordo com a norma ABNT 7215/96 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão) e densidade de 1,84g/cm<sup>3</sup> (determinada com paquímetro e balança semi-analítica).

##### 3.1.1.1) Análise química

A análise química foi realizada pela Associação Brasileira de Cimento Portland e fornecida pelo produtor e encontra-se na tabela 3.1. O cimento em pó apresenta fração retida de 14% na malha ABNT 325.

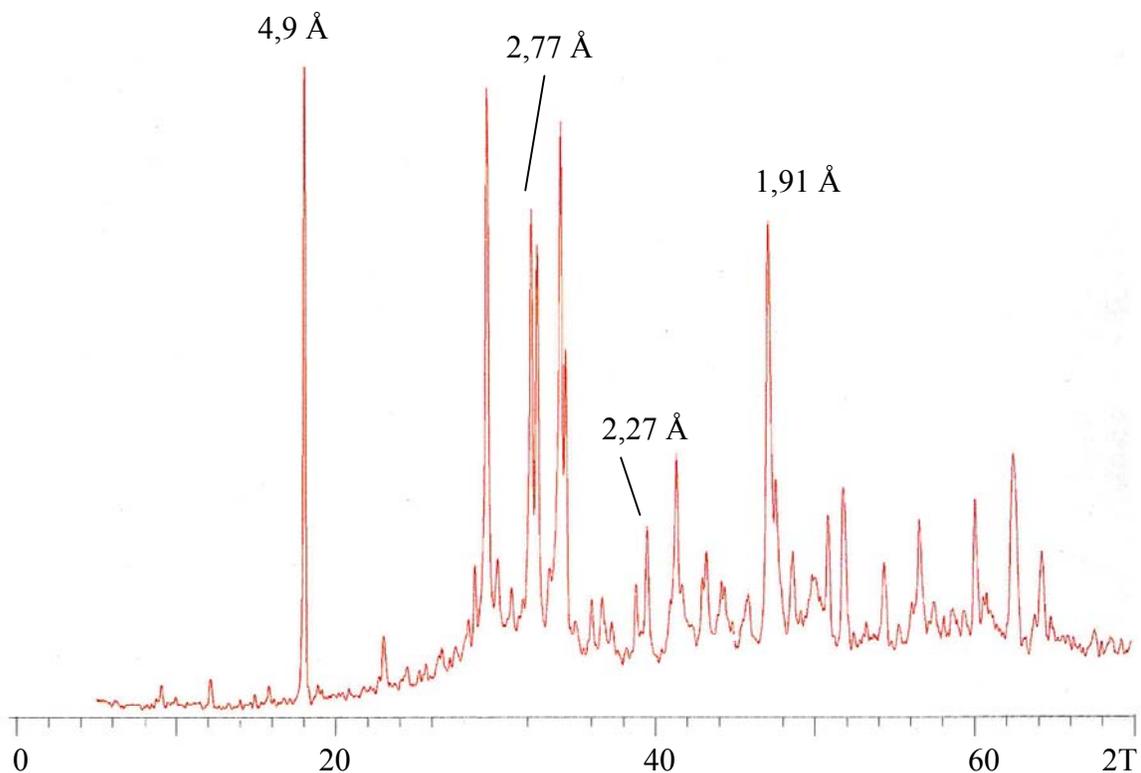
Tabela 3.1 – Composição química do cimento Portland comercial.

<b>Análise química</b>	<b>Quantidade presente (%)</b>
Perda ao fogo	4,63
Resíduo insolúvel	0,87
SiO <sub>2</sub>	20,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56
CaO	59,55
MgO	2,20
SO <sub>3</sub>	3,04
Na <sub>2</sub> O	0,17
K <sub>2</sub> O	1,26
CaSO <sub>4</sub>	5,17

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas. Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregados(CB-18). São Paulo, 1993.

### 3.1.1.2) Difração de raios-X

O cimento Portland foi caracterizado como recebido pelo produtor por difração de raios-X, utilizando-se o método do pó. O difratograma de Raios-X está representado na figura 3.1. O equipamento utilizado foi de difração de raios-X Philips modelo X'PERT MPD utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre e fazendo a varredura entre os ângulos  $1^\circ$  ( $2\theta$ ) e  $70^\circ$  ( $2\theta$ ).



**Figura 3.1 Difratograma de raios-X do cimento Portland comercial.**

A identificação qualitativa da amostra de cimento por difração de raios-X mostrou os seguintes picos:  $\text{Ca(OH)}_2$  a  $4,90\text{Å}$ ;  $\text{CaO}$  a  $2,77\text{Å}$ ;  $\text{SiO}_2$  a  $2,27\text{Å}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $1,91\text{Å}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $1,66\text{Å}$ .

### 3.1.2) Bentonita sódica

Amostra comercial, bege escura e na forma de pó. Submetida industrialmente<sup>2</sup> a processo de troca catiônica por sódio, procedente do Estado da Paraíba.

VALENZUELA DIAZ (1994) preparou algumas argilas esmectíticas organofílicas em laboratório e para isso, foi realizada a caracterização das argilas, como a bentonita sódica, cujos resultados encontram-se a seguir:

#### 3.1.2.1) Capacidade de troca catiônica

A sua capacidade de troca de cátions é de 51meq/100g de argila seca a 110°C, sendo que deles 32meq correspondem ao cátion sódio. A tabela 3.2 apresenta a capacidade de troca catiônica (CTC) e cátion trocável (CT) da bentonita sódica.

Tabela 3.2 - Resultados de CTC e CT da amostra de bentonita sódica.

Argila	CTC(meq/100g argila seca 110°C)	CT (meq/100g argila seca 110°C)				
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Bentonita sódica	51,1	9,5	9,2	0,1	0,2	32,2

Fonte: VALENZUELA DIAZ, 1994.

#### 3.1.2.2) Inchamento de Foster

Os inchamentos de Foster foram realizados por VALENZUELA DIAZ (1994), utilizando etanol hidratado grau farmacêutico, querosene comercial, “Varsol”, tolueno P.A. e óleo de soja comercial. Os ensaios do inchamento de Foster consistiram em adicionar lentamente 1,00g de argila moída (passando pela peneira ABNT n° 200, com abertura de 0,075 mm) à proveta de 100mL, contendo 50mL do líquido. Após 24h de repouso à temperatura ambiente ( permanecendo as provetas tampadas com papel alumínio), registra-se o inchamento em mL/g, fazendo a agitação mecânica (com bagueta de vidro) do

<sup>2</sup> Argila fornecida por Bentonit União Nordeste S.A.

conteúdo da proveta por 5 minutos. Após novo repouso por 24h, faz-se novo registro. Valores iguais ou inferiores a 4mL/g foram considerados como “não inchamento”; de 5mL/g a 8mL/g como “inchamento baixo”; de 9mL/g a 15mL/g como “inchamento médio” e acima de 15mL/g como de “alto inchamento”.

A argila apresenta inchamento de Foster em água de 12mL/g, sendo, assim, uma bentonita que incha em água (VALENZUELA DIAZ, 1994).

Os resultados obtidos para inchamentos de Foster estão colocados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Inchamentos de Foster da bentonita sódica em líquidos orgânicos.

Líquido	Inchamento (mL/g)	
	Sem agitação	Com agitação
Etanol hidratado	1	2
Querosene	2	2
“Varsol”	1	1
Tolueno	1	1
Óleo de soja	1	2

Fonte: VALENZUELA DIAZ, 1994.

Como se observa na tabela 3.3 a bentonita sódica, em estado hidrofílico, não apresenta inchamento em nenhum dos líquidos orgânicos ensaiados.

### 3.1.2.3) Análise química

A análise química da bentonita sódica, encontra-se na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Análise química da bentonita sódica como recebida.

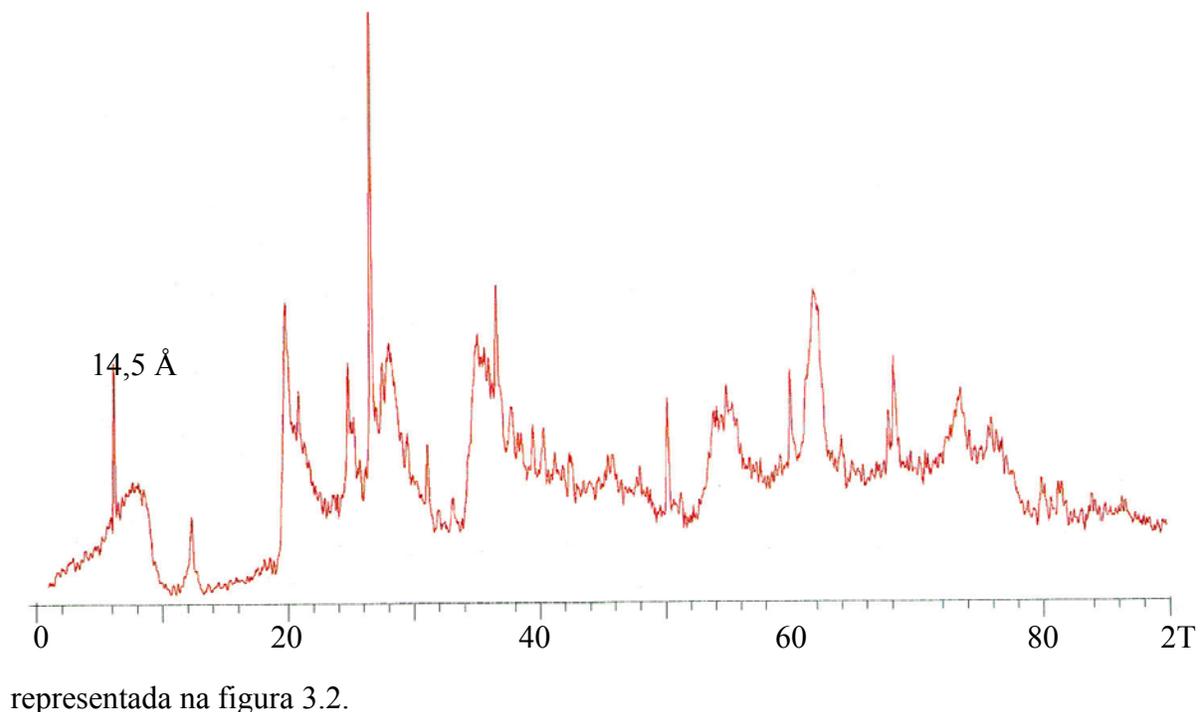
Análise química	Quantidade presente (%)
Perda ao fogo	10,8
SiO <sub>2</sub>	64,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,85
CaO	0,87
MgO	1,30
Na <sub>2</sub> O	2,29
K <sub>2</sub> O	1,91
TiO <sub>2</sub>	não determinada

Fonte: VALENZUELA DIAZ, 1994.

#### 3.1.2.4) Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada com a amostra como recebida. Após a preparação das dispersões, as mesmas foram agitadas mecanicamente por 20 minutos e deixadas em repouso por 48 horas. Pipetou-se o material não sedimentado, o qual foi depositado em lâmina de vidro e deixado secar a temperatura ambiente do laboratório. O aparelho utilizado foi um difratógrafo de raios-X Philips modelo 1880 do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Foi utilizada radiação K- $\alpha$  do cobre, com passo de  $0,040^\circ$  (2theta) e tempo por passo de 0,500s.

A difração de raios-X realizada por VALENZUELA DIAZ (1994) encontra-se



**Figura 3.2 Difratograma de raios-X da bentonita sódica.**

Pelo difratograma de raios-X da bentonita sódica, observa-se o pico característico de argila esmectítica a 14,5Å. Observam-se também os seguintes picos principais correspondentes a minerais não esmectíticos: micas/ilitas (10,0Å e 4,47Å); grupo das caulinitas (7,15Å e 3,58Å); quartzo (3,35Å e 4,23Å). A reflexão basal corresponde à distância basal  $d_{(060)}$  a 1,49Å sugere que o argilomineral esmectítico é dioctaédrico.

### 3.1.3) Argila organofílica

Amostra comercial pulverulenta, creme-clara. A argila foi fabricada no Brasil<sup>3</sup>, conhecida comercialmente como Tixogel-A, partindo-se de bentonita sódica argentina e do sal quaternário de amônio nacional (cloreto alquil-benzil-dimetil amônio, com radical graxo de óleo de babaçu e predomínio da fração C<sub>12</sub> saturada), adquirida em 1991. Este sal é utilizado em amaciantes, condicionadores e desinfetantes.

VALENZUELA DIAZ (1994) analisou ainda a argila organofílica em questão, através dos seguintes ensaios: inchamento de Foster, difração de raios-X e análise térmica diferencial (10°C/min, aparelho Shimadzu DT-40).

#### 3.1.3.1) Inchamento de Foster

O ensaio realizou-se como descrito para a bentonita sódica, obtendo os seguintes resultados:

---

<sup>3</sup> Argila fornecida por STAUCEL-Produtos Químicos Ltda.

Tabela 3.5 Inchamentos de Foster da argila esmectítica organofílica, que contém o cátion alquil-benzil-dimetil-amônio.

Líquido	Inchamento (mL/g)	
	Sem agitação	Com agitação
Etanol hidratado	9	9
Etanol absoluto	9	10
Querosene	5	5
“Varsol”	5	5
Tolueno	20	27
Óleo de soja	f	5

f = flutua, mesmo pressionando levemente com arame.

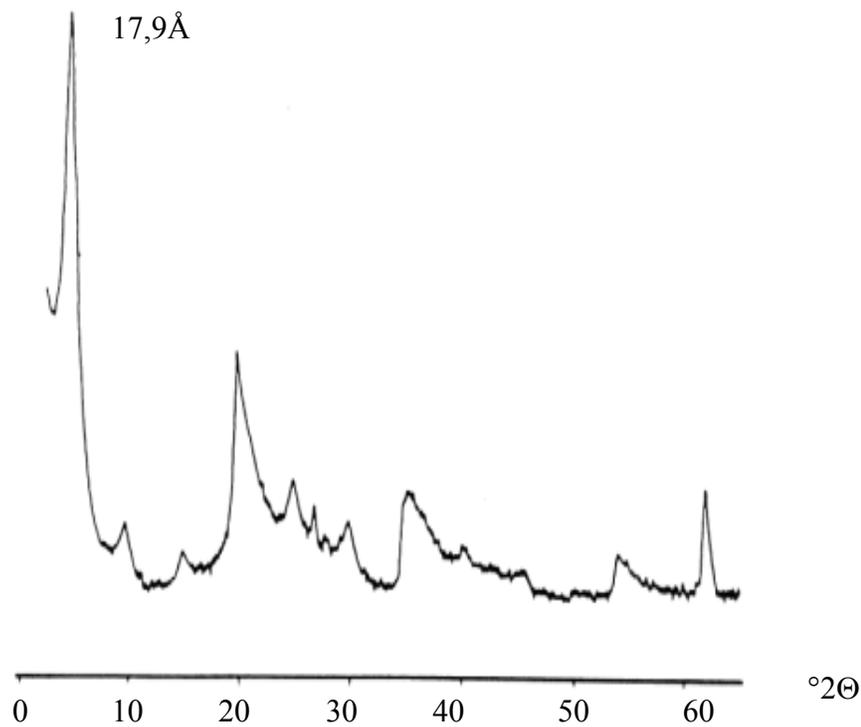
Fonte: VALENZUELA DÍAZ (1994).

Pelos resultados da Tabela 3.5, nota-se que a argila esmectítica organofílica apresentou baixos inchamentos (sem e com agitação) em querosene, “Varsol” e em óleo de soja; inchamentos médios em etanol absoluto e em etanol hidratado e inchamentos altos em tolueno (20 mL/g sem agitação e 27 mL/g com agitação). O inchamento de 27 mL/g significa que (para as condições moderadas de agitação utilizadas), teoricamente, seria necessário uma concentração, em peso de argila, de aproximadamente 4,0%, para se obter uma dispersão na qual a estrutura de “castelo de cartas” da argila ocupasse todo o volume disponível na dispersão argila/tolueno.

### 3.1.3.2) Difração de raios-X

Na difração de raios-X a argila foi ensaiada pelo método do pó, sendo ligeiramente orientada por fricção manual com lâmina, no porta-amostras.

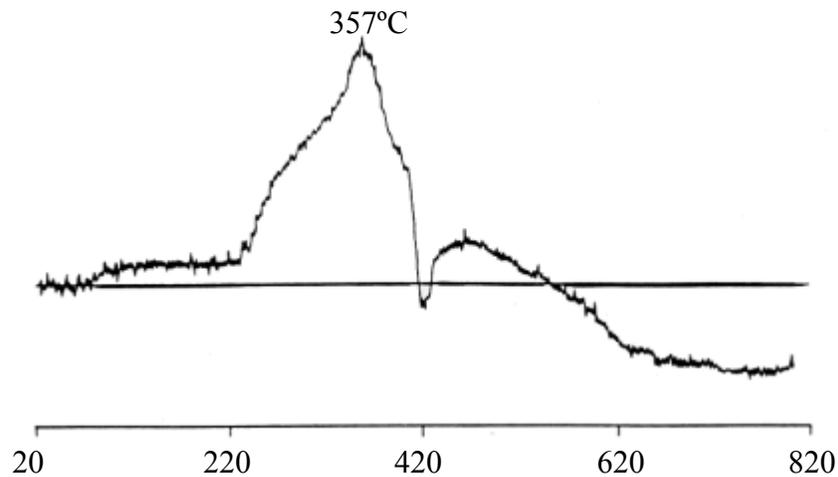
O difratograma de raios-X da amostra, como foi recebida, está na figura 3.3, onde se observa que a distância interlamelar é de 17,9 Å, que correspondente à distância basal  $d_{(0,001)}$ , sendo similar as obtidas com argilas esmectíticas embebidas em etileno-glicol, que é de 17,7 Å ( SOUZA SANTOS, 1992 apud VALENZUELA DIAZ, 1994).



**Figura 3.3 Difratograma de raios-X da argila organofílica.**  
Fonte: VALENZUELA DÍAZ (1994)

### 3.1.3.3) Análise Térmica Diferencial

A curva de análise térmica diferencial da amostra, como recebida, está na figura 3.4, onde se observa pico exotérmico com máximo a 357 °C, pico esse devido à oxidação da matéria orgânica (GRIM, 1968 apud VALENZUELA DIAZ, 1994).



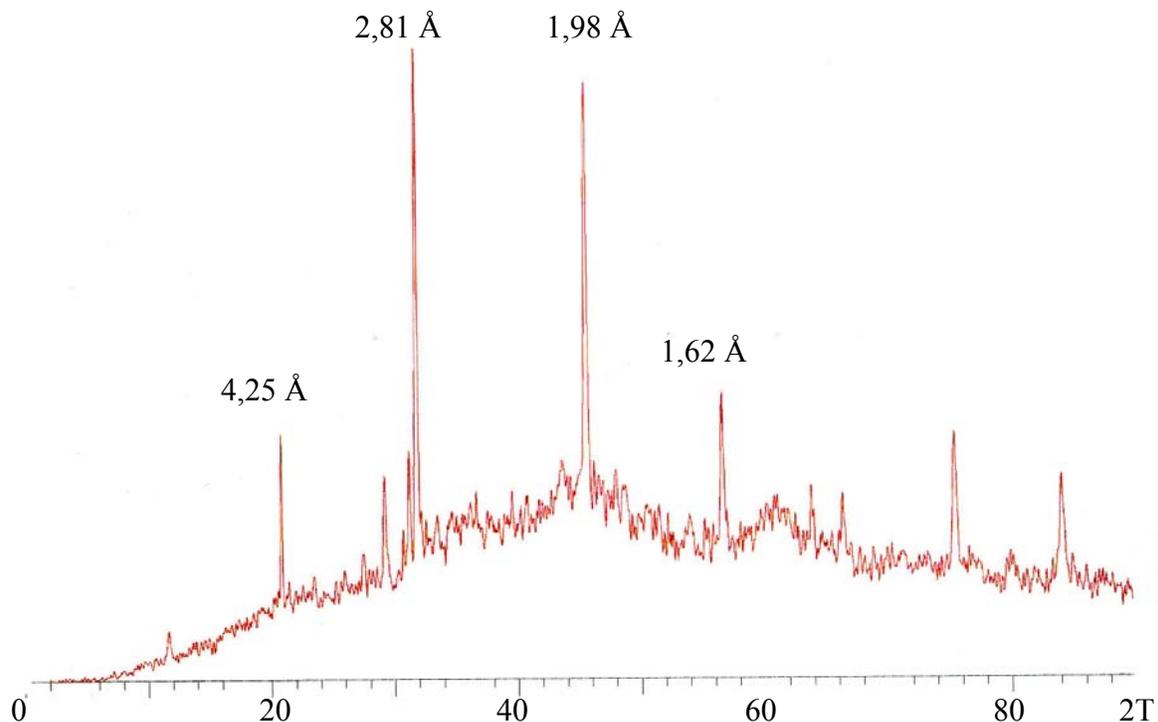
**Figura 3.4 Curva de análise térmica diferencial da argila organofílica.**

#### 3.1.4) Resíduo de curtume

Este resíduo foi recolhido em curtume da Cidade de Franca, no Estado de São Paulo em agosto de 2000. Coletado seco, proveniente do processo de curtimento ao cromo, contendo portanto, cromo na forma inorgânica como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ , e na forma orgânica como compostos complexos de proteínas, ao qual o cromo está presente. O anexo I mostra a forma em que o resíduo foi retirado do curtume. No laboratório ele foi moído até obter um pó com fração retida de 96% em malha ABNT 200 abertura 0,074 mm.

##### 3.1.4.1) Difração de raios-X

O resíduo foi caracterizado por difração de raios-X, como mostra a figura 3.5. O equipamento utilizado foi de difração de raios-X Philips modelo X'PERT MPD utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre e fazendo a varredura entre os ângulos  $1^\circ$  ( $2\theta$ ) e  $90^\circ$  ( $2\theta$ ).



**Figura 3.5 Difratograma de raios-X do resíduo de cromo**

A análise realizada apresentou o pico de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  a 2,81 Å. Outros picos observados foram  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  a 1,98 Å,  $\text{CaSO}_4$  a 4,25 Å,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 1,62 Å e  $\text{CaCrO}_4$  a 1,69 Å.

#### 3.1.4.2) Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica

Foram realizadas análises do rejeito de curtume, pelo Professor Doutor Jo Dweck, do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA), em analisador simultâneo TG/DTA da Seiko Instrument, modelo EXSTAR TG/DTA. As análises foram realizadas com razão de aquecimento de

10°C/min, desde a temperatura de 28°C até 1000°C, utilizando 100mL/min de ar, como gás de purga.

As curvas TG mostram as perdas de massa observadas em função da temperatura. As curvas DTG são obtidas por software do equipamento derivando as curvas TG em função do tempo, as quais permitem pelos picos respectivos, melhor verificar as etapas principais de perda de massa, durante o processo de aquecimento de cada amostra durante as análises. Por uma questão de convenção dos fabricantes, para diferenciação dos picos DTA, as perdas de massa, que correspondem a taxas de variação negativas são representadas para cima.

As curvas DTA representam os efeitos térmicos observados relativos a transformações endotérmicas ou exotérmicas que ocorrem durante o processo de aquecimento de cada amostra, as quais são representadas, respectivamente, pelos picos dirigidos para baixo ou para cima da linha base, conforme convenção da maioria de equipamentos de análise térmica diferencial.

Na figura 3.6 são mostradas as curvas TG, DTG e DTA da amostra de rejeito de curtume que havia sido seca parcialmente e para efeito comparativo as análises do sulfato de cromo hidratado puro. Observa-se que ainda há presença de água livre perdida antes de 100°C, seguida de um pequeno pico endotérmico em torno de 125°C, decorrente da perda de água estrutural do sulfato de cálcio dihidratado presente no resíduo pois no tratamento dos efluentes gerados no processo de curtimento seriam formados, por dupla troca e posterior hidratação, o sulfato de cálcio dihidratado e o hidróxido de cromo III, presentes no rejeito. Entre 200°C e 500°C, ocorre perda de massa devido principalmente à decomposição do material orgânico presente no rejeito e provavelmente a desidroxilação do hidróxido de cromo. Como o efeito exotérmico da combustão dos produtos orgânicos é superior ao efeito endotérmico da referida desidroxilação, observa-se apenas um pico exotérmico significativo resultante na curva DTA, quando comparada com a curva DTA da amostra de sulfato de cromo hidratado puro, na mesma faixa de temperatura. Nota-se na curva DTG do rejeito um pico largo significativo devido a taxa total de perda de massa das referidas decomposições, em função da temperatura de análise. O sulfato de sódio presente no sulfato básico de cromo, utilizado no processamento do couro, por ser solúvel na suspensão efluente do sistema de tratamento primário dos curtumes não está mais presente

no rejeito, e portanto seu pico de fusão não ocorre na curva DTA do rejeito. Por outro lado, o pico de decomposição do sulfato de cromo inexistente na curva DTG do rejeito.

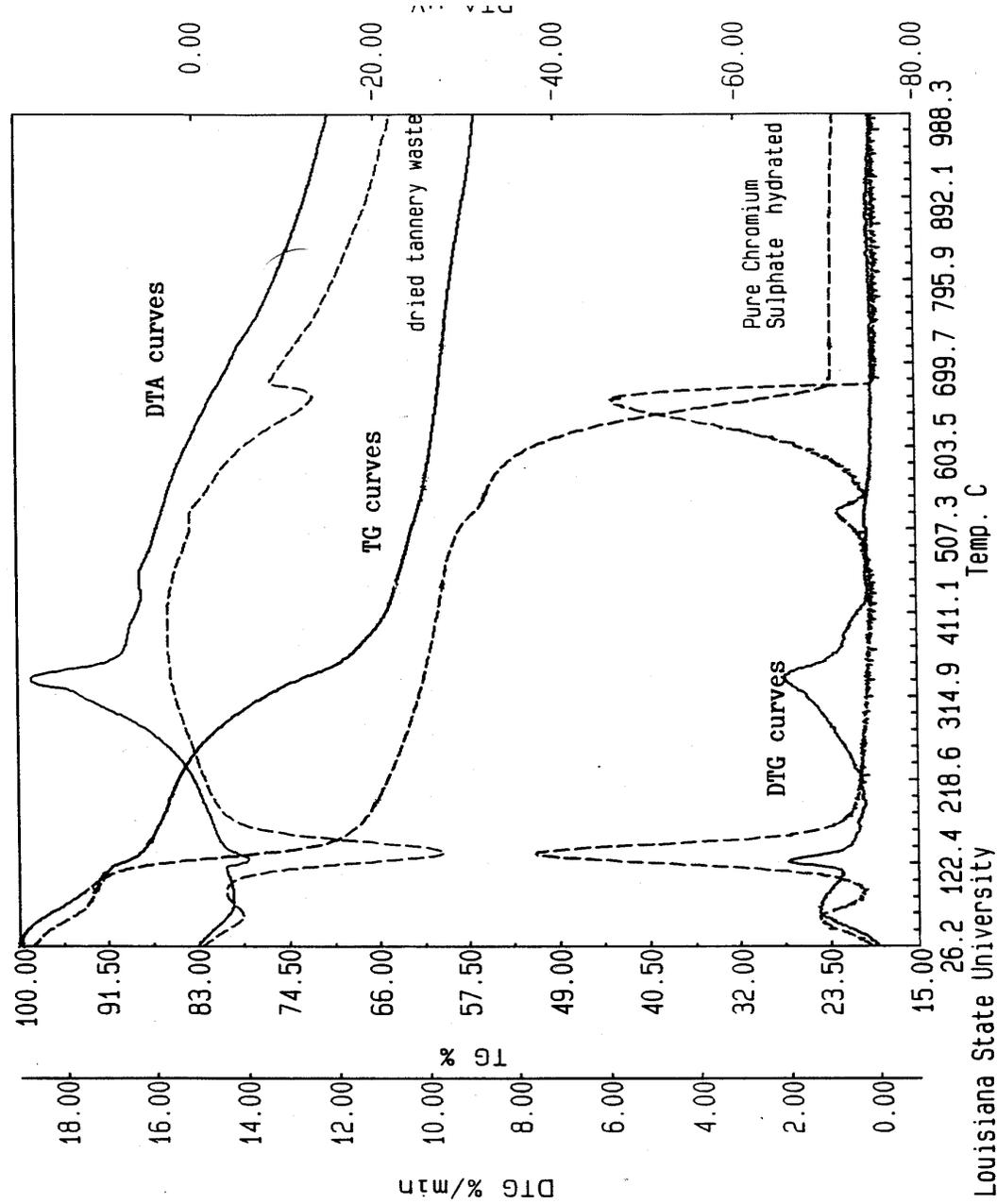


Figura 3.6 Curvas de Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica das amostras de resíduo do curtume e de sulfato de cromo hidratado.

### 3.1.5) Água

Utilizou-se água destilada.

## 3.2) Métodos

Neste trabalho foram realizadas as análises de densidade aparente, porosidade, lixiviação e resistência à compressão.

### 3.2.1) Preparação das formulações

Para os ensaios de densidade aparente, porosidade e resistência à compressão, foram preparadas as seguintes formulações:

Sistema 1- CA (cimento + água)

- Cimento Portland composto comercial
- Água (relação água/cimento de 0,5)

Sistema 2- CAB (cimento + água + bentonita sódica)

- Cimento Portland composto comercial
- Água
- Bentonita sódica (5%)

Sistema 3- CAO (cimento + água + argila organofílica)

- Cimento Portland composto comercial
- Água
- Argila organofílica (5%)

Sistema 4- CABO (cimento + água + bentonita sódica + organofílica)

- Cimento Portland composto comercial
- Água
- Bentonita sódica (5%)
- Argila organofílica (5%)

Sistema 5- CABOR (cimento + água + argila organofílica + resíduo)

- Cimento Portland composto comercial
- Água
- Bentonita sódica (5%)
- Argila organofílica (5%)
- Resíduo de curtume (10%)

Sistema 6-CAR (cimento + água + resíduo)

- Cimento Portland composto comercial
- Água
- Resíduo de curtume (10%)

As quantidades a serem aplicadas das argilas bentonita sódica e organofílica, foram de 5% e de resíduo 10%, com base na massa de cimento Portland seco.

Essas formulações encontram-se tabeladas a seguir:

Tabela 3.6 – Formulações utilizadas nas análises de densidade aparente, resistência à compressão e porosidade.

<b>Formulação</b>	<b>Matérias-primas</b>
CA	Cimento Portland composto comercial Água
CAB	Cimento Portland composto comercial Água 5% Bentonita sódica
CAO	Cimento Portland composto comercial Água 5% Argila Organofílica
CABO	Cimento Portland composto comercial Água 5% Bentonita sódica 5% Argila Organofílica
CABOR	Cimento Portland composto comercial Água 5% Bentonita sódica 5% Argila Organofílica 10% Resíduo contendo cromo
CAR	Cimento Portland composto comercial Água 10% Resíduo contendo cromo

Cada sistema foi homogeneizado em béquer, inicialmente os constituintes secos e em seguida adicionou-se lentamente a água, misturando manualmente com espátula. Após a adição de toda a água, misturou-se até obter uma pasta homogênea.

Quanto ao formato do corpo de prova, dois são os tipos fundamentais utilizados: o prisma de base quadrada e o caso particular, o cubo e o cilindro. Nos ensaios utilizaram-se os corpos de prova cilíndricos de dimensões 100 mm de altura e 50 mm de diâmetro.

A utilização deste tipo de corpo de prova, segundo PETRUCCI (1959) apresenta algumas vantagens com relação aos outros como maior homogeneidade na moldagem do corpo de prova, por não apresentar arestas vivas e menor influência do atrito com os pratos da máquina.

As amostras permaneceram por 24 horas nos moldes e após esse período foram desmoldadas e enviadas para câmara úmida a 22°C, com 99% de umidade por 28 dias e por fim, realizados os ensaios. O anexo J representa as amostras após serem retiradas dos moldes cilíndricos.

### **3.2.2) Densidade aparente**

Este ensaio realizou-se para analisar a variação da densidade pela adição de argila e resíduo de cromo.

Após as amostras serem desmoldadas, foram pesadas em balança analítica e mediu-se altura e diâmetro com auxílio de paquímetro, podendo-se determinar o volume das amostras. Com os valores obtidos, determinou-se a densidade aparente em  $\text{kg/m}^3$ .

### **3.2.3) Resistência à compressão**

Resistência é a medida da tensão exigida para romper o material. Sendo a resistência do cimento função do processo de hidratação, o qual é relativamente lento, tradicionalmente as especificações e ensaios de resistência do concreto são baseados em corpos de prova em condições específicas de temperatura e umidade por um período de 28 dias (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

De acordo com PETRUCCI (1959) o ensaio de resistência à compressão oferece as melhores indicações sobre a qualidade do cimento.

#### Ensaio de resistência à compressão

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT 7215/96 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão.

Após a permanência das amostras em câmara úmida por 28 dias, são capeadas (espessura máxima de 2 mm) com enxofre quente com caulim, que não interferem nos resultados, para obter as condições geométricas adequadas para a realização do ensaio.

O corpo de prova é centrado, no prato da máquina de ensaio. A velocidade de sollicitação, ao transmitir-se a carga de compressão ao corpo de prova, deve ser de cerca de 0,25MPa/s. Terminadas as operações acessórias, o corpo de prova é rompido à compressão. Considera-se como carga de ruptura, a carga máxima em quilograma força indicada pelo ponteiro do dinamômetro da máquina durante o ensaio.

Com a leitura da carga de ruptura, calculou-se:

\*Resistência individual ( $RI$ )

Obtida pela equação:

$$RI = \frac{P}{A_S} \quad (3.1)$$

onde:

$P$ - carga de ruptura em kgf.

$A_S$  - área da seção do corpo de prova

Em seguida determina-se a resistência média à compressão, expressa em MPa, que corresponde a média aritmética dos resultados obtidos.

Os resultados de corpos de prova que apresentem defeitos ou se afastarem 10% ou mais dessa média, são eliminados.

### **3.2.4) Porosidade**

A porosidade de um material é a sua propriedade de apresentar poros ou vazios. No caso do cimento, os poros em uma massa endurecida, se caracterizam por terem quantidade, formas e dimensões muito variadas (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Um dos fatores mais importante que interfere na porosidade é a quantidade de água presente. Quanto maior seu valor, maior a quantidade de espaços vazios e consequentemente, maior sua porosidade.

Segundo CAMPITELI, 1982, as propriedades mecânicas de um material podem ser fortemente influenciadas pela porosidade existente no material. Por exemplo, quanto maior a porosidade de um material, menor sua resistência à compressão.

Outro fator é o tamanho do grão do cimento. Para uma mesma relação água/cimento, um cimento mais grosso tende a produzir uma pasta com porosidade mais elevada do que um cimento mais fino.

Neste ensaio, são determinados dois valores: absorção por imersão e índice de vazios, ambos expressos em termos de porcentagem.

#### Ensaio de porosidade

O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR 9778/87 – Argamassa e Concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão; índice de vazios e massa específica.

Após a permanência das amostras em câmara úmida, estas foram pesadas e enviadas para estufa a 105°C por 24h pesando-as novamente. Secou-se as amostras e mais uma vez, foram pesadas.

Em seguida, as amostras foram imersas em água a 23°C por 72h, determinando-se a massa decorridas 24, 48 e 72h de imersão, sempre enxugando-se a superfície das amostras.

Nesta segunda etapa, a amostra é colocada em um recipiente cheio de água por cinco horas, que deve ser levado progressivamente à ebulição, permanecendo o sistema por 5 horas em ebulição. Retira-se e pesa-se. Em seguida, deixar resfriar, pela perda natural de calor, retirar a amostra da água, enxugá-la e pesá-la.

Com os valores anotados são calculados:

\* Absorção após imersão em água à 23°C e fervura, em porcentagem (*Abs*)

Definida pela expressão:

$$Abs = \frac{M_{SAT} - M_S}{M_S} \times 100 \quad (3.2)$$

onde:

$M_{SAT}$  - massa da amostra, em gramas, com superfície seca, após saturação em água e fervura.

$M_S$  - massa da amostra, em gramas, seca em estufa.

\* Índice de vazios (*IV*)

Dado pela equação:

$$IV = \frac{M_{SAT} - M_S}{M_{SAT} - M_I} \times 100 \quad (3.3)$$

onde:

$M_I$  - massa da amostra, em gramas, imersa em água após saturação e fervura.

### 3.2.5) Lixiviação

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR-10005/87 – Lixiviação de resíduos.

A tabela 3.7 mostra as formulações utilizadas para o ensaio.

Tabela 3.7 - Formulações utilizadas no ensaio de lixiviação.

<b>Formulação</b>	<b>Matérias-primas</b>
CAR	Cimento Portland composto comercial Água* 10% Resíduo contendo cromo **
CABR	Cimento Portland composto comercial Água 5% Bentonita sódica 10% Resíduo contendo cromo
CAOR	Cimento Portland composto comercial Água 5% Argila organofílica 10% Resíduo contendo cromo
CABOR	Cimento Portland composto comercial Água 5% Bentonita sódica 5% Argila organofílica 10% Resíduo contendo cromo

\* Utilizou-se uma relação água/cimento de 0,6.

\*\* As porcentagens são com base ao cimento seco.

Os sistemas analisados foram cimento Portland, cimento Portland com bentonita sódica, cimento Portland com argila organofílica, ambas e cimento Potland, todos com o resíduo de cromo. A relação água/cimento utilizada foi de 0,6, ou seja, para cada 100g de cimento, adicionou-se 60g de água. Foram moídos em fragmentos de até 1,0 cm aproximadamente e suspensos em solução de ácido acético com pH 5,5 em frascos na proporção de 100g de rejeito solidificado/litro de ácido acético.

Cada sistema foi mantido sob agitação durante 24 horas, em seguida separou-se e filtrou-se o lixiviado. A análise da quantidade de cromo lixiviada foi realizada através de espectrofotometria de absorção atômica.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1) Densidade aparente

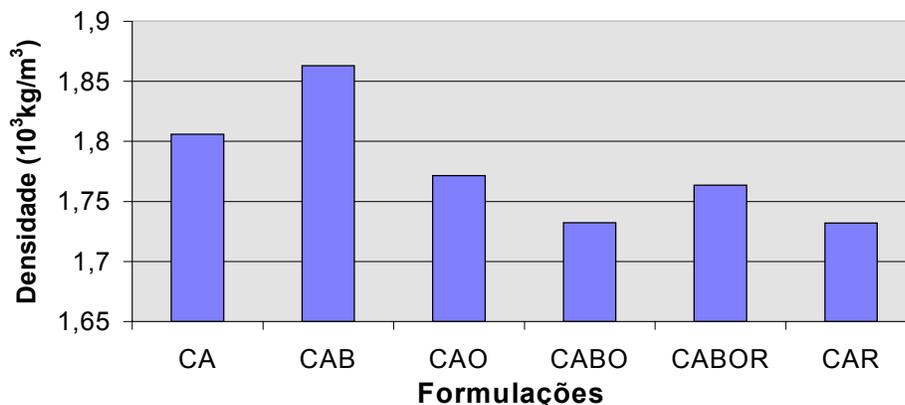
Os valores encontrados para a densidade aparente das amostras para cada formulação, encontram-se, na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados para densidade aparente

Formulações	Densidade ( $10^3 \text{ kg/m}^3$ )
CA	1,81
CAB	1,86
CAO	1,77
CABO	1,73
CABOR	1,76
CAR	1,73

Esta tabela está representada na figura 4.1 a seguir:

*Figura 4.1 - Densidade Aparente medida para as formulações em estudo*



A figura mostra que a presença da bentonita sódica aumentou a densidade aparente em 2,5%. A adição da argila organofílica diminuiu a densidade do sistema, chegando a  $1,77 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , ou seja, uma redução de 2,2% com relação ao sistema cimento/água. Com

as duas argilas, a diminuição da densidade aparente foi de 4,5% e a 5ª formulação contendo o resíduo de cromo a redução foi menor, de aproximadamente 3,0%.

#### 4.2) Resistência à compressão

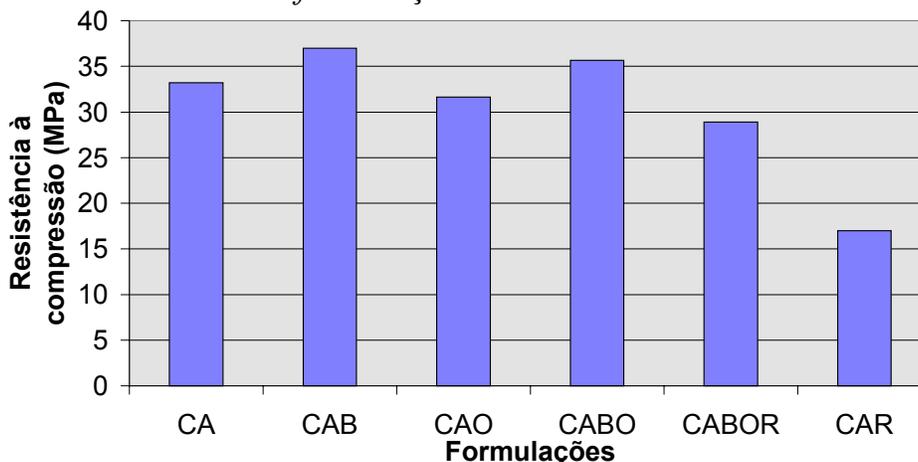
Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão encontram-se na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultados para a resistência à compressão.

Formulações	Resistência à compressão (MPa)
CA	33,2
CAB	37,0
CAO	31,6
CABO	35,7
CABOR	28,9
CAR	17,1

Os resultados da tabela estão melhor representados na figura 4.2.

*Figura 4.2 - Resistência à compressão das formulações analisadas*



Pelo gráfico, nota-se que a presença da bentonita sódica, provocou um aumento de 11,5% na resistência à compressão. A argila organofílica reduziu em 4,8% comparado ao sistema cimento/água. O sistema contendo ambas as argilas, aumentou sua resistência à

compressão em 7,5%. Para a formulação contendo argila e o resíduo de cromo, houve uma diminuição da resistência à compressão em 16% aproximadamente. A formulação contendo cimento e resíduo, apresentou uma redução na resistência à compressão em 48,8%.

Os resultados encontrados para os sistemas contendo o resíduo, ou seja, as formulações CABOR e CAR, mostra que a presença do cromo reduz a resistência à compressão. Esta discussão pode ser confirmada através do estudo de WAN e VIPULANANDAN (2000). Nesse trabalho, cujo objetivo foi analisar o comportamento do cromo, na forma de  $K_2CrO_4$  e adicionado ao cimento com relação água/cimento de 0,5, o ensaio de resistência à compressão mostrou que a presença do cromo na matriz de cimento reduz esse valor pois o cromo retarda a hidratação do cimento, resultando em uma resistência à compressão mais baixa.

As argamassas comuns, utilizadas na construção civil, apresentam uma resistência à compressão entre 32 e 40 MPa<sup>4</sup>, portanto pelos resultados obtidos, tratando-se de um resíduo, a resistência obtida foi considerada boa.

#### 4.3) Porosidade

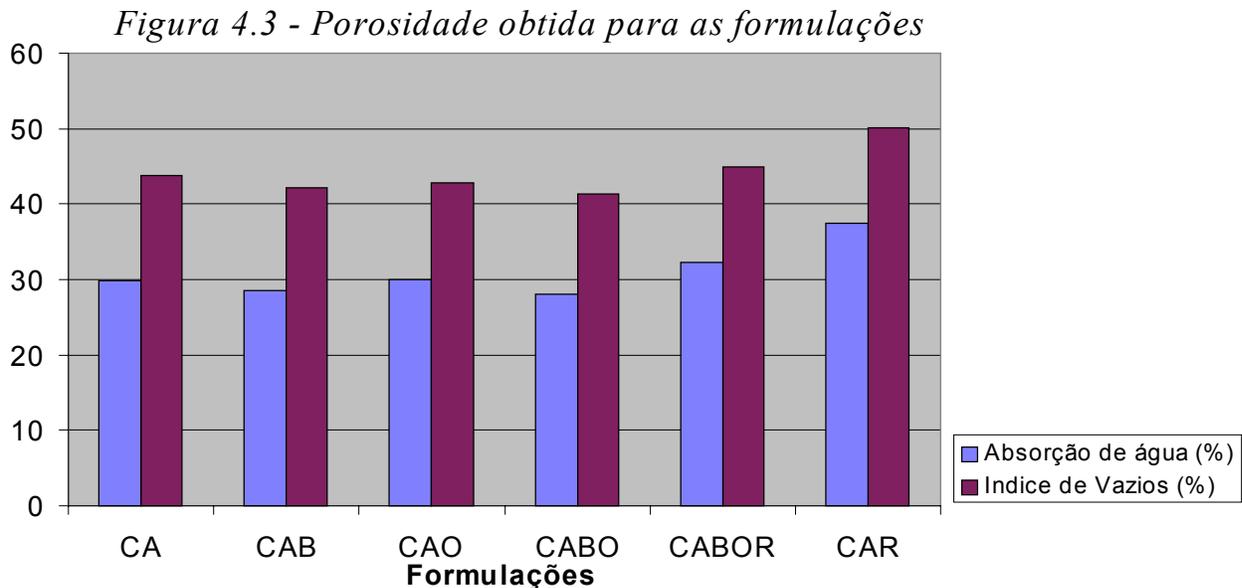
A determinação da porosidade, representada pela absorção da água, em porcentagem e pelo índice de vazios, também em porcentagem, obteve os seguintes resultados.

Tabela 4.3 – Resultados encontrados para porosidade.

Formulação	Absorção de água (%)	Índice de Vazios (%)
CA	29,8	43,8
CAB	28,6	42,2
CAO	29,9	42,8
CABO	28,1	41,3
CABOR	32,2	44,9
CAR	37,5	50,0

<sup>4</sup> HAMASSAKI, L.T. (IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas) Comunicação pessoal, 2000.

Esses valores estão representados na figura 4.3.



No gráfico nota-se que a adição do resíduo de cromo no sistema, provoca um aumento em 14,6% de absorção de água e de 9% de índice de vazios, de acordo com o sistema cimento/bentonita sódica/argila organofílica. A formulação contendo apenas o resíduo com cimento, aumentou, comparado ao mesmo sistema em 33,5% em termos de absorção de água. A argila bentonita reduz em 3,5% com relação ao sistema contendo cimento apenas.

Um estudo realizado por TANGO (1983) mostrou que quanto maior a quantidade de água excedendo a necessária a hidratação do cimento, maior será a proporção de vazios e conseqüentemente menor será a resistência à compressão.

Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994) os fatores que interferem na porosidade são os vazios capilares, que representam o espaço não preenchido pelos componentes sólidos da pasta e em segundo plano o ar incorporado que quando presente no sistema,

provoca um adensamento com o efeito de aumentar a porosidade e reduzir a resistência do sistema.

As argamassas comuns, utilizadas na construção civil, apresentam porosidade entre 15 e 25%<sup>5</sup>.

#### 4.4) Lixiviação

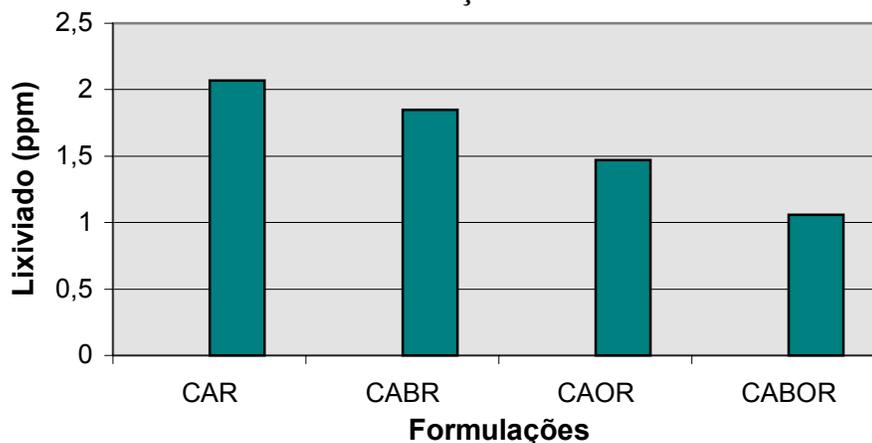
Os ensaios realizados apresentaram os seguintes resultados:

Tabela 4.4 – Quantidade de cromo lixiviado em cada sistema.

<b>Formulação</b>	<b>Cromo lixiviado (ppm)</b>
CAR	2,07
CABR	1,85
CAOR	1,47
CABOR	1,06

Estes valores, estão representados na figura 4.4, a seguir.

*Figura 4.4 - Resultados para o ensaio de Lixiviação*



<sup>5</sup> HAMASSAKI, L.T. (IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas) Comunicação pessoal, 2000.

Pela análise da figura 4.4, nota-se que no sistema contendo bentonita sódica, reduziu o lixiviado em 11% e o sistema com argila organofílica, diminuiu em 30% de cromo lixiviado. A presença de ambas argilas reduzem em 49% a quantidade de cromo lixiviado do sistema, com relação ao desempenho de cada argila, chegando a 1,06 ppm.

De acordo com a legislação ambiental, a quantidade máxima de resíduo de cromo que pode ser lixiviado é de 5 ppm (REIBLÉ, 1999). Esse resultado obtido mostra a eficiência do sistema formado, visto que este ensaio apresenta elevada consideração no estudo de tratamento de resíduos perigosos através da estabilização por solidificação.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

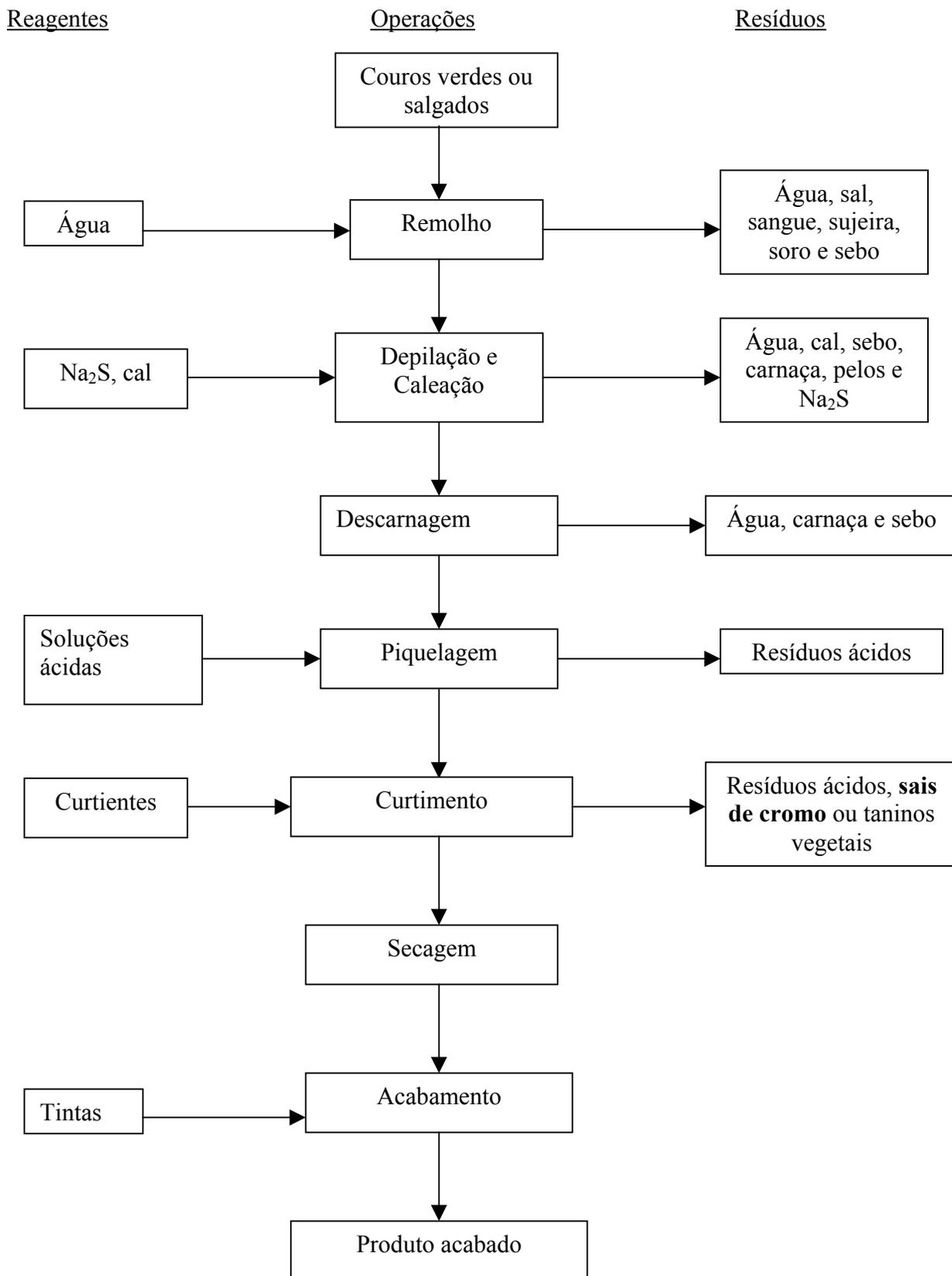
O estudo realizado sobre estabilização por solidificação do resíduo contendo cromo, proveniente do processo de curtimento de couro, mostrou a viabilidade da aplicação desse processo visando a sua disposição final como forma de tratamento para o resíduo, obtendo um composto sólido, resistente e com poder reduzido de lixiviação.

Os ensaios realizados para analisar o desempenho mecânico do sistema apresentaram uma boa resistência à compressão e porosidade no sistema contendo cimento, água, bentonita sódica, argila organofílica e resíduo com as seguintes características: sem grandes variações quanto a densidade aparente; o desempenho mecânico das matrizes de cimento mostrou uma redução na resistência à compressão e conseqüente aumento na porosidade e na análise de lixiviação, o resultado obtido esteve inferior ao exigido pela legislação ambiental.

A presença do cromo na matriz provocou uma diminuição na resistência à compressão e aumento na porosidade, mas com a adição da bentonita sódica e da argila organofílica houve uma melhora nos resultados para todos os ensaios. Assim há necessidade de adicionar as argilas ao bloco de cimento contendo o resíduo para obter-se bons resultados quanto à resistência à compressão, porosidade e lixiviação.

Este trabalho realizou alguns ensaios que podem caracterizar o bloco formado de cimento, argilas e o resíduo por análises macroscópicas e microscópicas. A complementação para a continuidade deste estudo concentra-se em outras análises como Ressonância Magnética Nuclear, permeabilidade e novas análises de Difração de raios-X e de Análise Térmica Diferencial, para uma melhor interpretação e entendimento do comportamento das argilas e do resíduo na matriz de cimento.

## ANEXOS



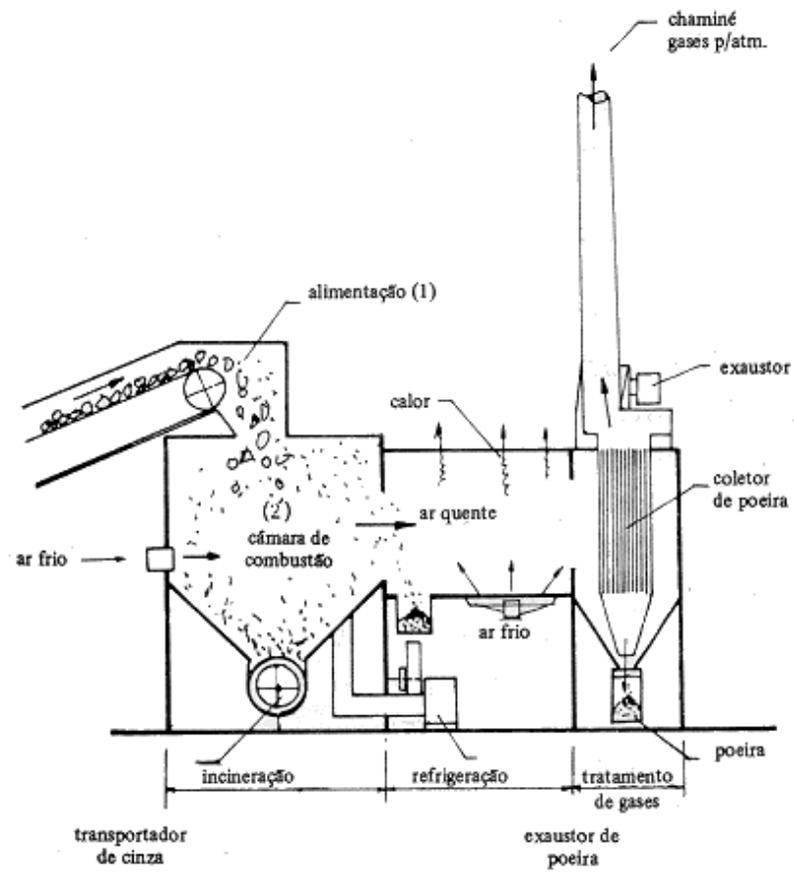
Anexo A – Diagrama de blocos característico de Curtumes



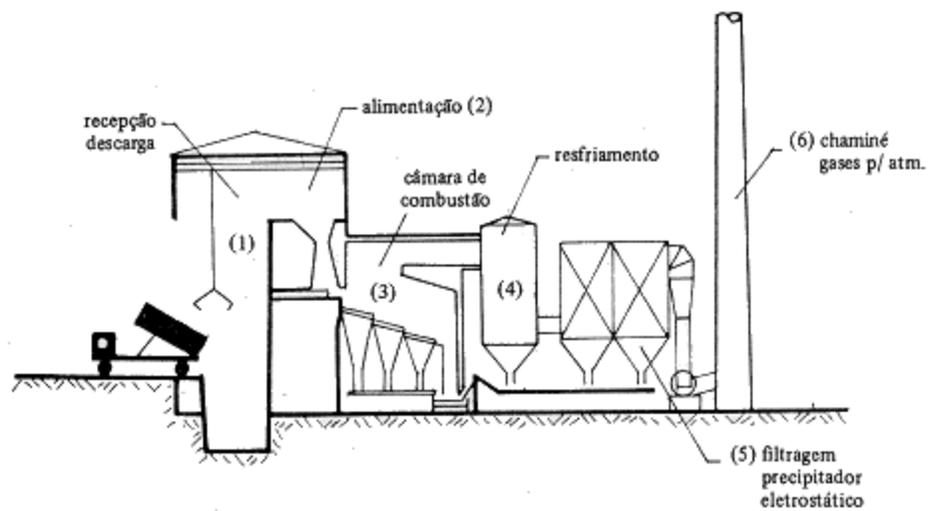
Anexo B - Fulão



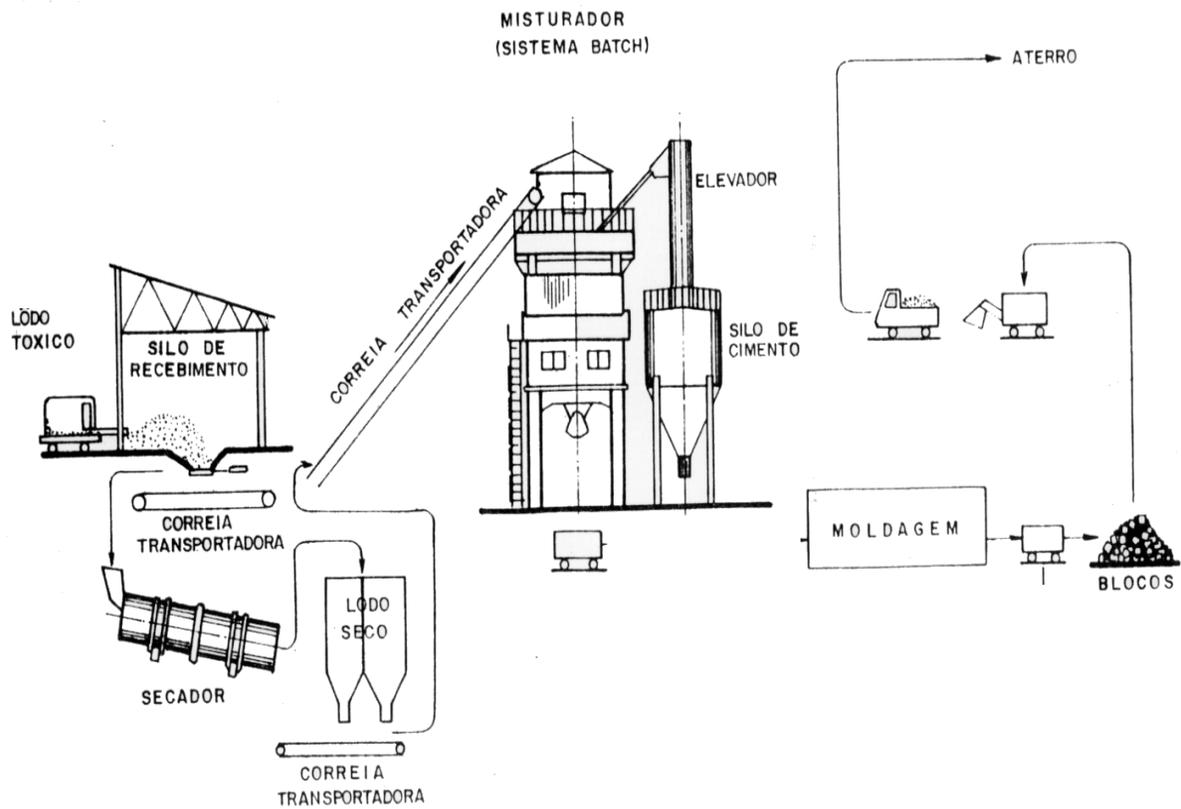
Anexo C – Resíduo do curtume contendo cromo armazenado em tambores.



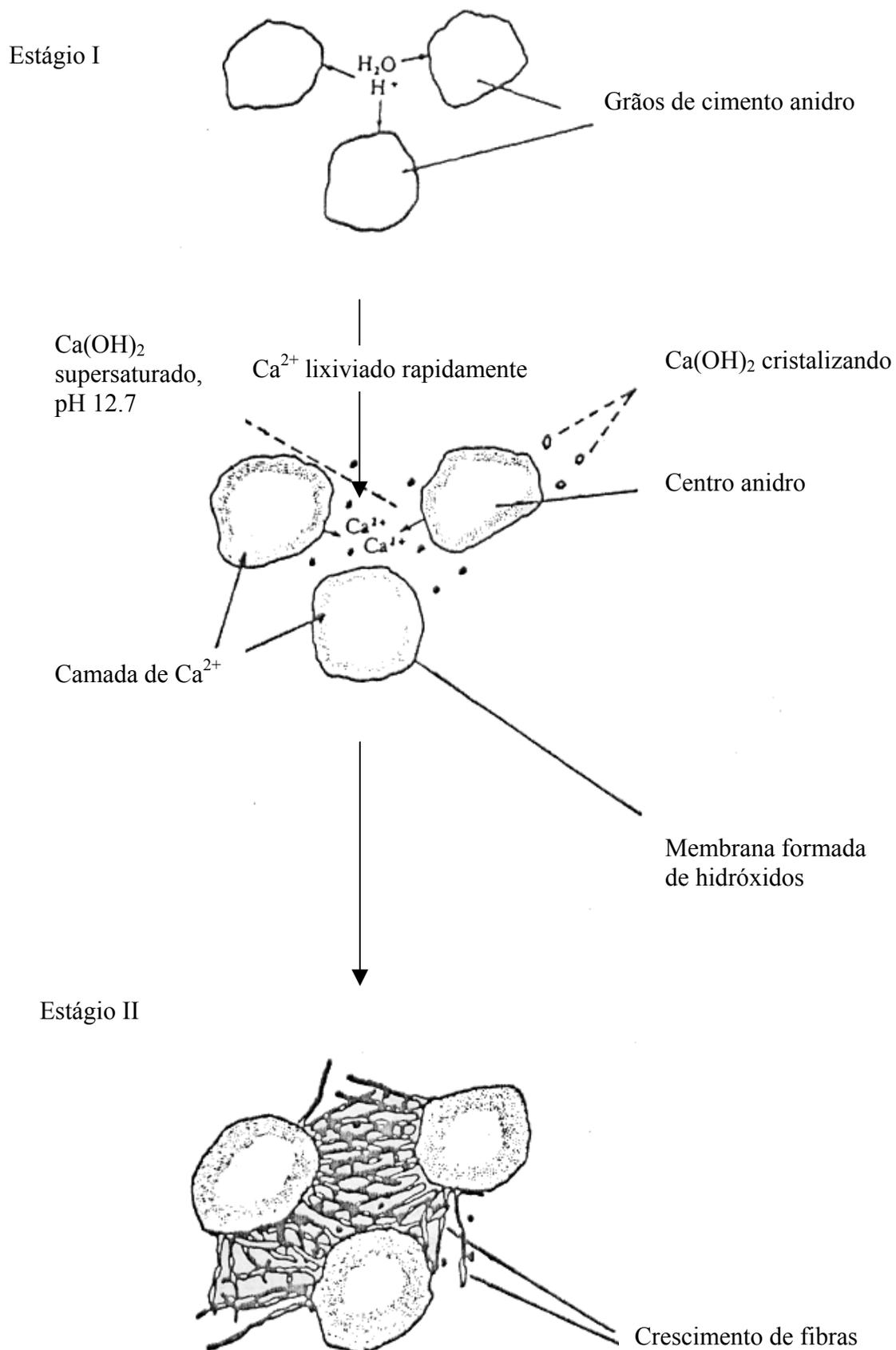
Anexo D – Esquema do Incinerador de batelada



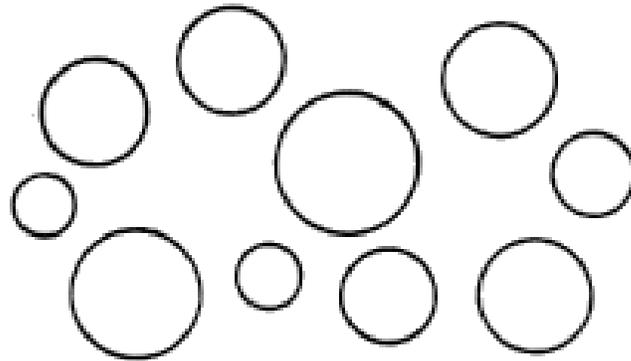
Anexo E – Esquema do Incinerador dinâmico



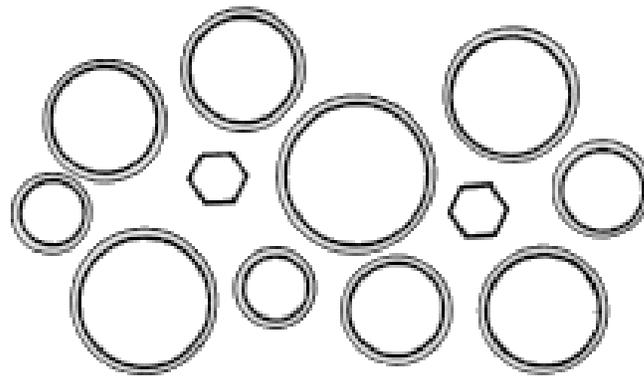
Anexo F – Instalação de solidificação para resíduos perigosos.



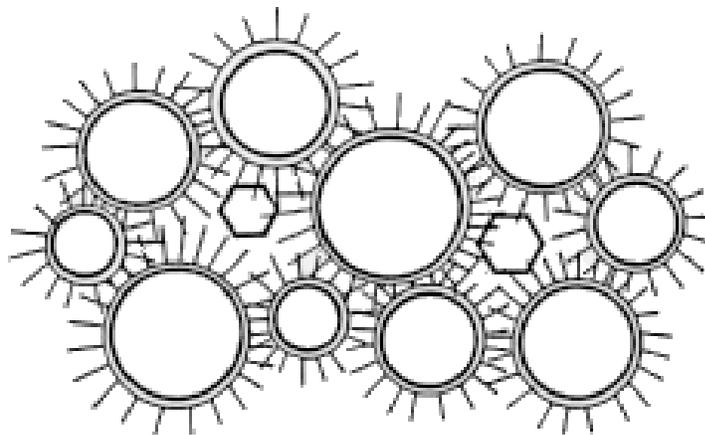
Anexo G – Modelo esquemático de hidratação do cimento.



Anexo H - 1 - Representação dos grãos de cimento Portland antes da hidratação.



Anexo H - 2 - Silicato gel começa a se formar em torno de cada grão enquanto silicato de cálcio dissolve.



Anexo H -3- - Fibras tubulares são formadas no estágio final de hidratação, que juntamente com vários outros produtos hidratados ligam-se ao cimento e a outros componentes da mistura numa massa rígida.



Anexo I – Resíduo de cromo em pó.



Anexo J – Corpos de prova para os ensaios de resistência à compressão e porosidade.

**CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- AKHTER, H. ; BUTLER, L.G. ; BRANZ, S. ; CARTLEDGE, F.K. ; TITTLEBAUM, M.E. Immobilization of As, Cd, Cr and Pb : containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents. **Journal of Hazardous Materials**, v.24, n.2/3, p.145-155, 1990.
- ALANIS, J.C. ; ALEGRE, R.M. Remoção e reaproveitamento de cromo (III) em resíduos de curtumes usando resinas de troca-iônicas e carvão ativado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 13., São Pedro, 2000. **Anais**. São Paulo, ABEQ, 2000.
- ALLAN, M.L. ; KUKACKA, L.E. Blast furnace slag-modified grouts for *in situ* stabilization of chromium-contaminated soil. **Waste Management**, v.15, n.3, p.193-202, 1995.
- BARTH, E. F. ; PERCIN, P. **Stabilization and solidification of hazardous wastes**. Park Ridge, Noyes Data, 1990. (Pollution technology review, n.186)
- BELAVSKY, E. **O curtume no Brasil**. Porto Alegre, Globo, 1965.
- BERA, A.K. ; SAHA, A. Effect of tannery effluent on seed germination and early seedling of pigeon pea and rice. **Seed Research**, v. 26, n.1, p.34-38, 1998.
- BRAILE, P.M. ; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB, 1979.
- BRANCO, S. M. **Hidrobiologia aplicada à Engenharia Sanitária**. São Paulo, CETESB, 1986.
- BÜCHLER, P.M. **Estudo, em escala de laboratório, da adsorção dos componentes orgânicos do vinhoto em esmectitas sódicas trocadas com cátion tetrametilamônio, tendo em vista sua utilização como revestimento em lagoas de estabilização**. São Paulo, 1987. 78p. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BUZZINI, R. R. **Estratégias de Tecnologia, mudança técnica e desempenho das indústrias processadoras de couro**. São Paulo, 1992. 93p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- CAMPITELI, V.C. **A porosidade do concreto e a sua modificação com o uso de algumas adições**. São Paulo, 1985. 270p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

- CAMPOS, J.R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. São Carlos, EESC/USP, 1999.
- COHEN, B. ; PETRIE, J.G. Containment of chromium and zinc in ferrochromium flue dusts by cement-based solidification. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v.36, n.4, p.251-260, 1997.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos sólidos industriais**: estudo técnico. São Paulo, CETESB 1985. (Série atas da CETESB)
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Tecnologia de controle de curtumes**. São Paulo, CETESB, 1989. (Nota técnica, n.14)
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo**. São Paulo, CETESB. 1997.
- CONNER, J.R. Ultimate disposal of liquid wastes by chemical fixation. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 29., Purdue, 1974. **Proceedings**. Lafayette, Purdue University, [1974?]. p.906-922.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº20 de 18 de junho de 1986**, art.7º, inciso IX, Decreto 88.351, de 1º de junho de 1983. Brasília.
- CÔTÉ, P. L. Evaluation of the long term stability of solidified wastes. In: WORKSHOP ON ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF WASTE STABILIZATION / SOLIDIFICATION. **Proceedings**. Alberta, s.ed., 1983.
- DURAIRAJAN, M. ; HARITHAANA, A. S. ; VEERARAGHAVAN, K.G. The tannery waste problem in Tamil Nadu. In: SYMPOSIUM OF INDUSTRIAL WASTES, Hydrabad, 1969. **Proceedings**. s.l. , s.ed., 1969.
- ELKINS, H. B. **The chemistry of industrial toxicology**. New York, John Wiley, 1950.
- FORESTI, E. **Estudos preliminares das características e tratamento das águas residuárias de curtumes**. São Carlos, 1972. 118p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Controle de processos técnicos e científicos**. Belo Horizonte, 1994. FEMA (Relatório).
- GOMES, C.F. **Argilas, o que são e para que servem**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

- GORINI, A.P.F. ; SIQUEIRA, S.H.G. **Complexo coureiro-calçadista nacional: uma avaliação do programa de apoio do BNDES.** [On-line] Disponível: [www.bndes.org.br/2000](http://www.bndes.org.br/2000). (Relatório BNDES)
- HAANDEL, A.V. ; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado.** Paraíba, EPGRAF, 1999.
- HALL, J.E. Treatment and use of sewage sludge. In: BRADSHAW, A.D. , SOUTHWOOD, R. , WARNWR, F. **The treatment and handling of wastes.** London, Chapman & Hall, 1992.
- HANNA, R.A. **Estudo em escala de laboratório da fixação de metais pesados em matriz de cimento tendo em vista a disposição final de rejeitos industriais perigosos.** São Paulo, 1990. 101p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- HARRIES-REES, K. Minerals in waste and effluent treatment. **Industrial Minerals**, n.308, p.29-39, 1993.
- INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. **Mapeamento da vulnerabilidade e risco de poluição das águas subterrâneas no Estado de São Paulo**, São Paulo, 1997. v.1. (Boletim CETESB)
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Programa de atualização tecnológica industrial.** São Paulo, 1988. (Estudo Técnico, IPT )
- IVEY, D.G. ; HEIMANN, R.B. ; NEUWIRTH, N. ; SHUMBORSKI, S. ; CONRAD, D. ; MIKULA, R.J. ; LAM, W.W. Electron microscopy of heavy metal waste in cement matrices. **Journal of Materials Science**, v.25, n.12, p. 5055-5062, 1990.
- JARRETT, P.J.D. ; MARWOOD, E.W. The application of artificial clays in the control of toxic pollutants. In: SYMPOSIUM ON CLAY BARRIERS FOR THE ISOLATION OF TOXIC CHEMICAL WASTES, Stockholm, 1984. **Proceedings.** Stockholm, s.ed., 1984. n.p.
- JORDÃO, C.P. ; PEREIRA, J.L.; JHAM, G.N. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.207, n.1/2, p.1-11, 1997.
- JORDÃO, C.P. ; SILVA, A.C. ; PEREIRA, J.L. ; BRUNE,W. Contaminação por cromo de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v.22, n.1, p.47-52, 1999.
- JOSEPHSON, J. Immobilization and leachability of hazardous waste. **Environmental Science Technology**, v.16, n.4, p.219 A- 223 A, 1982.

- KHORASANI, R. ; WINBERG, R. ; FÖRSTNER, U. Solidification, stabilization and encapsulation of organic compounds from remedial actions using inorganic and organic fillers and binding agents. In: WOLF, K. ; VAN DEN BRINK, W.J. ; COLON, F.J. INTERNATIONAL TNO/BMFT CONFERENCE ON CONTAMINATED SOIL, 2. Hamburg, 1988. **Contaminated soil'88**: proceedings. Dordrecht, Kluwer, 1988. n.p.
- KIRK, R.E.; OTHMER, D.F. **Encyclopedia of chemical technology**. New York, Interscience Publishers, 1970.
- LEA, F.M. **The chemistry of cement and concrete**. 3.ed. New York, Chemical Publishing Co., 1971.
- LIMA, L.M.Q. **Tratamento de lixo**. São Paulo, Hemus, 1988.
- LO, I.M.C.; LILJESTRAND, H.M. Laboratory sorption and hydraulic conductivity tests: evaluation of modified-clay materials. **Waste Management and Research**, v.14, n. 3, p. 297-310, 1996.
- MEHTA, P.K. ; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, Pini, 1994.
- METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1991.
- MOLLAH, M.Y.A. ; TSAI, Y.N. ; HESS, T.R. ; COCKE, D.L. An FTIR, SEM and EDS investigation of solidification/stabilization of chromium using Portland cement type V and type IP. **Journal of Hazardous Materials**, v.30, n.3, p.273-283, 1992.
- MONTGOMERY, D.M. ; SOLLARS, C.J. ; PERRY, R. ; TARLING, S.E. ; BARNES, P. ; HENDERSON, E. Treatment of Organic: contaminated industrial wastes using cement-based stabilization/ solidification I. Microstructural analysis of cement– organic interactions. **Waste Management & Research**, v.9, n.2, p.113-125, 1991.
- NAMASIVAYAM, C. ; SENTHILKUMAR, S. Treatment of tannery wastewater using “waste” Fe(III)/Cr(III) hydroxide. **International Journal Environmental Studies**, v.46, n.4, p.311-321, 1994.
- NOVOTNY, V. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In: SALOMONS, W. ; FÖRSTNER, V. ; MADER, P. **Heavy metals: problems and solutions**. Berlin, Springer-Verlag, 1995.
- NZENGUNG, V.A., et al. Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays. **Environmental Science Technology**, v.31, n.5, p.1470-1475, 1997.
- OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo, Atheneu, 1996.

- OLIVEIRA, K.D. **Disposição de resíduos perigosos: estudo em escala de laboratório da síntese de argilas organofílicas tendo em vista a adsorção de poluentes orgânicos.** São Paulo, 1998. 117p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- OLIVEIRA, K.D. ; BÜCHLER, P.M. The stabilization/solidification of phenol. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CHEMISTRY CONGRESS, 3., Salvador, 1991. **Proceedings.** [Yverdon], Switzerland, Gordon and Breach Science Publishers, 1993.
- OMOTOSO, O.E. ; IVEY, D.G. ; MIKULA, R. Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium (III) doped tricalcium silicate pastes. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.9, p.1369-1379, 1996.
- PATTY, F. A. **Industrial hygiene and toxicology.** New York, Interscience Publishers, 1949.
- PETRUCCI, E. **Ensaio de qualificação de cimento: determinação da resistência mecânica.** São Paulo, Associação Brasileira de Cimento Portland, 1959.
- POJASEK, R.B. **Toxic and hazardous waste disposal.** Ann Arbor, Ann Arbor Science, 1980. v.4.
- POLLARD, S.J.T. ; MONTGOMERY, D.M. ; SOLLARS, C.J. ; PERRY, R. Organic compounds in the cement-based stabilization / solidification of hazardous mixed wastes-mechanistic and process considerations. **Journal of Hazardous Materials**, v.28, n.3, p.313-327, 1991.
- POON, C.S. ; PETERS, C.J. ; PERRY, R. ; BARNES, P. ; BARKER, A.P. Mechanisms of metal stabilization by cement based fixation processes. **The Science of the Total Environment**, v.41, n.1, p.55-71, 1985.
- QASIM, S.R. **Wastewater treatment plants.** Holt, Rinehart and Winston, 1985.
- REIBLE, D.D. **Fundamentals of environmental engineering.** Boca Raton, Lewis Publishers, 1999.
- SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas.** São Paulo, Edgar Blucher, 1992.
- SEWELL, G. H. **Administração e controle da qualidade ambiental.** São Paulo, EDUSP, 1978.
- SHREVE, R.N. ; BRINK JR, J.A. **Indústrias de processos químicos.** Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1977.

- TANGO, C.E.S. **Contribuição ao estudo da previsão da resistência à compressão de cimentos e concretos.** São Paulo, 1983. 462p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- TESTA, S.M. **Geological aspects of hazardous waste management.** Boca Raton, Lewis Publishers, 1994.
- THENG, B.K.G. **The chemistry of clay: organic reactions.** London, Adam Hilger, 1974.
- TITTLEBARM, M.E. ; CARTLEDGE, F.K. ; CHALASANI, H. ; EATON, H.; WALSH, M. A procedure for characterizing interactions of organics with cement: effects of organics on solidification/stabilization. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEW FRONTIERS FOR HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT, 3., Pittsburgh, 1989. **Proceedings.** Cincinnati, The Laboratory, 1989.
- VALENZUELA DIAZ, F.R. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas.** São Paulo, 1994. 256p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- VIAN ORTUÑO, A. **Introducción a la química industrial.** Madrid, Alhambra, 1976.
- WAN, S. ; VIPULANANDAN, C. Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement. Leachability and XRD analyses. **Cement and Concrete Research**, v.30, n.3, p.385-389, 2000.
- YANEZ COSSION, F. **Lagunas de estabilización: teoría, diseño, evaluación y mantenimiento.** Cuenca, Monsalve, 1993.