

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

LISANDRA TAMIOZZO DE OLIVEIRA

*INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE CURTUME EM ARTEFATOS  
CERÂMICOS – UMA ALTERNATIVA PARA REDUÇÃO DE  
PASSIVO AMBIENTAL*

CAMPO GRANDE  
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

**LISANDRA TAMIOZZO DE OLIVEIRA**

*Incorporação de resíduo de curtume em artefatos cerâmicos – Uma alternativa para redução de Passivo Ambiental*

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, na área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide**

Aprovada em: 08/12/2008

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide  
Orientador – UFMS

Prof. Dr. Maria Lúcia Ribeiro  
UFMS

Prof. Dr. Alfredo Roque Salvetti  
UFMS

Campo Grande, MS  
2008

## AGRADECIMENTOS

A todos que expressaram seu carinho e me auxiliaram de alguma maneira. Em especial:

Ao meu orientador, professor Dr. Carlos Nobuyoshi Ide, pelo apoio, incentivo, por todo o ensinamento transmitido e pelo acompanhamento e revisão deste estudo.

Aos professores Alfredo Roque Salvetti, Maria Lúcia Ribeiro, Sandra Regina Bertocini e José Francisco de Lima, pelo auxílio, atenção, preocupação e interesse.

À Sidnei Antônio Pianaro, professor do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela realização das análises de Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X.

A Evaldo de Souza Saraiva, funcionário do Laboratório de Materiais Cerâmicos, pela enorme colaboração na realização das atividades envolvendo materiais cerâmicos e pela amizade.

Aos colegas Jhonatan Barbosa da Silva e Luciana Mendes Saraiva, bolsistas de Iniciação Tecnológica do CNPq, pelo apoio na realização deste projeto.

Às colegas Geocris Rodrigues dos Santos e Cristiane Koyanagui, pela troca de informações e experiências, pela prestatividade e pela amizade.

Aos funcionários de Laboratório de Qualidade Ambiental: José Luiz, Marcelo, Cristina e Maria; do Laboratório de Construção Civil: Israel e Ernesto e do Laboratório de Solos: Manoel e Haroldo. Também à Thainá Nogueira, pela realização dos ensaios de toxicidade aguda.

Às empresas Induspan e Cerâmica Campo Grande, em especial às pessoas de Edson A. de Freitas e Durval P. Cassapula, pela prontidão no fornecimento das matérias-primas e informações relevantes ao estudo.

Ao Departamento de Hidráulica e Transportes – DHT/UFMS, pela oportunidade de participação no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais.

AO CNPq, pelo financiamento do projeto e concessão das bolsas.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	ii
SUMÁRIO.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Objetivo Geral.....	13
2.1. Objetivos Específicos.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. O Segmento Couro.....	14
3.2. Processo de produção de couro.....	16
3.2.1. Abate, esfolagem e conservação da pele.....	17
3.2.2. Ribeira.....	18
3.2.3. Curtimento.....	19
3.2.4. Acabamento.....	19
3.3. O Cromo (Cr).....	20
3.3.1. Aplicação industrial – Curtimento de peles.....	20
3.3.2. O cromo e a saúde.....	22
3.4. Resíduos da indústria de processamento de couro.....	24
3.5. Alternativas para o gerenciamento de resíduos.....	26
3.5.1. Reciclagem do banho de curtimento.....	27
3.5.2. Adubo.....	28
3.5.3. Incineração.....	28
3.5.4. Fazendas de lodo – <i>Landfarming</i> .....	29
3.5.5. Aterro.....	29
3.5.6. Solidificação/Estabilização (S/S).....	30
3.6. Cerâmica.....	38
3.6.1. Matéria-prima para cerâmica.....	39
3.6.2. Conceito de argila.....	39

3.6.3.	Caracterização das argilas.....	43
3.6.3.1	Composição química e mineralógica.....	43
3.6.3.2	Análises térmicas.....	45
3.6.3.3	Propriedades físicas.....	49
3.6.3.4	Lixiviação e Solubilização.....	53
3.6.3.5	Toxicidade aguda.....	55
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
4.1.	Sobre as matérias-primas.....	58
4.1.1.	Resíduo de cromo.....	58
4.1.2.	Argila.....	59
4.2.	Coleta e preparação das matérias-primas.....	59
4.3.	Moldagem dos corpos de prova.....	60
4.4.	Queima dos corpos de provas.....	60
4.5.	Caracterização das amostras.....	61
4.5.1.	Composição química e mineralógica.....	61
4.5.2.	Análise térmica.....	61
4.5.3.	Índice de plasticidade (IP).....	62
4.5.4.	Massa específica aparente (MEA).....	63
4.5.5.	Variação linear dimensional (RL).....	64
4.5.6.	Absorção de água (AA).....	65
4.5.7.	Porosidade aparente (PA).....	65
4.5.8.	Perda de massa ao fogo (PF).....	65
4.5.8.	Resistência mecânica.....	65
4.5.10.	Lixiviação e Solubilização.....	66
4.5.11.	Toxicidade aguda.....	68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1.	Composição química e mineralógica.....	69
5.2.	Análises térmicas.....	71
5.3.	Índice de plasticidade (IP).....	81
5.4.	Propriedades físico-mecânicas.....	82
5.5.	Lixiviação e Solubilização.....	87
5.6.	Toxicidade aguda.....	90
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	93
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1. – Processo de produção do couro bovino.....	17
FIGURA 3.2. – Unidades estruturais dos argilominerais.....	41
FIGURA 3.3. – Estrutura lamelar dos minerais argilosos mais comuns da argila.....	42
FIGURA 3.4. – Transição de fase do quartzo.....	43
FIGURA 3.5. – Sinterização das partículas, mudança de forma e redução no tamanho dos poros.....	46
FIGURA 3.6. – Estados e limites de consistência.....	49
FIGURA 4.1. – Resíduo de curtume antes e após a moagem e peneiramento.....	59
FIGURA 4.2. – Desenho esquemático e foto da balança hidrostática que foi utilizada na realização dos ensaios físicos.....	64
FIGURA 5.1. – Difratoograma de raios-X da argila.....	70
FIGURA 5.2. – Difratoograma de raios-X do resíduo de cromo.....	71
FIGURA 5.3. – Curvas de DSC da argila e das misturas de argila com resíduo.....	72
FIGURA 5.4. – Curva de DSC do resíduo de curtume.....	72
FIGURA 5.5. – Curvas de TGA da argila e das misturas de argila com resíduo.....	74
FIGURA 5.6. – Curvas de TGA do resíduo de curtume.....	74
FIGURA 5.7. – Curvas de TMA da argila e das misturas de argila com resíduo.....	76
FIGURA 5.8. – Curvas de TMA do resíduo de curtume.....	76
FIGURA 5.9. – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra de argila.....	78
FIGURA 5.10. – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra contendo 2,5% de resíduo.....	79
FIGURA 5.11. – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra contendo 5% de resíduo.....	79
FIGURA 5.12. – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra contendo 10% de resíduo.....	80
FIGURA 5.13. – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra contendo 20% de resíduo.....	80
FIGURA 5.14. – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA do resíduo.....	81
FIGURA 5.15. – Corpos de prova queimados a 750°C, 950°C e 1150°C, respectivamente.....	83
FIGURA 5.16. – Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume.....	84
FIGURA 5.17. – Concentração dos metais analisados nos extratos lixiviado e solubilizado, dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume.....	89
FIGURA 5.18. – Imobilidade obtida (%) para <i>Daphnia similis</i> nas amostras contendo 0% e 2,5% de resíduo, queimadas a 950°C e a 1150°C.....	92

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1. – Destinação dos resíduos gerados por indústrias do setor do couro.....	30
TABELA 3.2. – Fases da queima, reações e transformações associadas e observações relevantes.....	47
TABELA 3.3. – Valores limites de algumas características cerâmicas de argilas para fabricação de tijolos maciços, blocos furados e telhas.....	53
TABELA 3.4. – Limite máximo no lixiviado, segundo o anexo F da NBR 10.004/04.....	54
TABELA 3.5. – Limite máximo no solubilizado, segundo o anexo G da NBR 10.004/04.....	55
TABELA 4.1. – Número de corpos de prova utilizados nos ensaios de propriedades físicas.	66
TABELA 5.1. – Composição química da argila e do resíduo.....	69
TABELA 5.2. – Calor de reação, em J/g, das curvas de DSC.....	73
TABELA 5.3. – Perda de massa em % das curvas de TGA.....	75
TABELA 5.4. – Coeficiente de dilatação em $10^{-6}/K$ , das curvas TMA.....	77
TABELA 5.5. – Limite de Liquidez, Limite de Plasticidade e Índice de Plasticidade, em %.	81
TABELA 5.6. – Valores médios e desvios padrão das propriedades físicas tomadas.....	85
TABELA 5.7. – Valor médio e desvio padrão das concentrações, em $mg.L^{-1}$ , dos metais analisados no extrato lixiviado.....	87
TABELA 5.8. – Valor médio e desvio padrão das concentrações, em $mg.L^{-1}$ , dos metais analisados no extrato solubilizado.....	88
TABELA 5.9. – Número de organismos imóveis, com relação ao número total de organismos, para as amostras ensaiadas.....	91
FIGURA 5.10. – Imobilidade obtida, em %, das amostras ensaiadas.....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AA – Absorção de Água
- ABC – Associação Brasileira de Cerâmica
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
- ARIPE – Aterro de Resíduos Industriais Perigosos
- BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil
- CTC – Centro de Tecnologia Cerâmica
- DRX – Difração de Raios-X
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul
- FRX – Fluorescência de Raios-X
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IP – Índice de Plasticidade
- LAQUA – Laboratório de Qualidade Ambiental
- LL – Limite de Liquidez
- LP – Limite de Plasticidade
- MEA – Massa Específica Aparente
- NBR – Norma Brasileira
- PA – Porosidade Aparente
- pH – Potencial Hidrogeniônico
- PMF – Perda de Massa ao Fogo
- RL – Retração Linear
- SEBRAE - Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
- SECEX - Secretaria de Comércio Exterior
- SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
- TG – Análise Termogravimétrica
- TMA – Análise Termomecânica
- TRF – Tensão de Ruptura à Flexão

## RESUMO

OLIVEIRA, L. T. (2008). *Incorporação de resíduo de curtume em artefatos cerâmicos – Uma alternativa para redução de Passivo Ambiental. Campo Grande, 2008. 100 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil.*

O presente estudo objetivou avaliar a influência da adição de um resíduo de curtume contendo elevada concentração de cromo, em uma massa argilosa comercial empregada na fabricação de cerâmicas estruturais, utilizando-se do processo de estabilização por solidificação, visando a redução de passivos ambientais gerados por esta tipologia industrial. Tal resíduo foi incorporado nas seguintes proporções às massas cerâmicas: 2,5%, 5,0%, 10% e 20%, queimados em três diferentes temperaturas: 750°C, 950°C e 1150°C. A qualidade do produto fabricado foi avaliada por meio das características físico-mecânicas (tensão de ruptura à flexão, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, perda de massa ao fogo e variação linear dimensional), ensaios químicos de lixiviação e solubilização e teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis*. Os resultados físicos indicaram a possibilidade de utilização de até 5% de resíduos, com corpos de prova apresentando absorção de água da ordem de 16% e resistência mecânica de 5,9 MPa. As concentrações dos metais no extrato lixiviado estiveram abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira, entretanto, alguns elementos no extrato solubilizado estiveram acima do limite permitido. Esse resultado foi considerado muito bom, pois o processo promoveu a mudança de classe do resíduo, que antes era classe I – perigoso, para classe IIA- não inerte. Os testes de toxicidade a *Daphnia similis* revelaram toxicidade ao solubilizado. Amostras queimadas a temperatura de 1150°C apresentaram menor toxicidade, quando comparadas às queimadas a 950°C. Amostras sem adição de resíduo também apresentaram toxicidade à *Daphnia similis*.

Palavras-Chave: Resíduo de curtume, inertização, cerâmica, propriedades físicas, lixiviação, solubilização, toxicidade aguda.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, L. T. (2008). *Incorporation of tannery waste into ceramic artifacts – An alternative to reduction of Environmental Liabilities. Campo Grande, 2008. 100p. Master Dissertation – Federal University of Mato Grosso do Sul, Brazil (in Portuguese).*

This study evaluates the influence of the addition of a tannery waste containing high concentrations of chromium in a mass commercial clay used in the manufacture of structural ceramics, using the process of stabilization by solidifying, to reduce environmental liabilities arising from this industrial typology. This residue was incorporated in the following proportions of ceramic bodies: 2.5%, 5.0%, 10% and 20%, burned in three different temperatures: 750°C, 950°C and 1150°C. The quality of the manufactured product was evaluated by physical and mechanical properties (flexion resistance modulus, density, linear shrinkage, porosity and water absorption for the burnt test bodies), tests of chemical leaching and dissolution and Acute toxicity test with *Daphnia similis*. The results indicated the physical ability to use up to 5% of waste, with bodies of evidence showing absorption of water by around 16% and strength of 5.9 MPa. The concentrations of metals in the extract were leached below the ceiling set by Brazilian law, however, some elements in the soluble extract were above the permitted limit. This result was considered very good, because the process promoted the change of class of the residue, which was before Class I - dangerous for Class IIA non-inert. Tests for toxicity to *Daphnia similis* showed toxicity to soluble. Samples burned at a temperature of 1150 ° C showed lower toxicity, when compared to burning to 950 ° C. Samples without the addition of waste also showed toxicity to *Daphnia similis*.

Key-words: tannery waste, blanketing, ceramics, physical properties, leaching, solubilization, acute toxicity.

# 1 INTRODUÇÃO

É indiscutível o fato de que a problemática dos resíduos sólidos urbanos é hoje uma das grandes preocupações mundiais. Nos últimos anos, encontrar dados que apontem decréscimo na produção per capita de resíduos tem se tornado raro, isto porque a crescente demanda da população, o avanço tecnológico, a atual taxa de geração de resíduos, entre outros, impedem que se estabeleça um equilíbrio hábil entre o consumo e a reciclagem/reuso desses resíduos.

Outra preocupação séria em relação à questão refere-se aos resíduos sólidos industriais, pois com o desenvolvimento tecnológico, o número de indústrias no mundo vem crescendo diariamente. Lamentavelmente, grande parte desses resíduos gerados não são tratados nem dispostos de forma adequada, e acabam por contaminar o solo, a água e o ar. Só para se ter uma idéia, dados de 2005 apontam tratamento de somente 3,3 milhões de toneladas de resíduos, contra uma geração de 80 milhões de toneladas. Essa parcela ínfima de resíduos industriais que recebem tratamento pode ser explicada pelos altos custos inerentes ao processo. Esse alto custo acaba fazendo com que esses resíduos sejam dispostos em lugares inadequados. Estima-se que no país existam 7.924 locais deste tipo (ABRELPE, 2004). O cadastro mantido pela CETESB apontava, em 2002, a existência de 255 áreas contaminadas em São Paulo. Após sete atualizações de dados, em 2007, esse número passou para 2.272 áreas contaminadas, quase nove vezes maior em pouco mais de cinco anos (CETESB, 2007).

Segundo previsões de médio e longo prazo, estes números devem mudar. A tendência é que os geradores de resíduos industriais adotem mecanismos e tecnologias mais limpas, visando à redução da geração ou o aproveitamento desses resíduos dentro da fábrica, uma vez que sofrem com as pressões internacionais e com um mercado consumidor cada vez mais exigente e preocupado com a proteção do meio ambiente, sem contar a economia associada aos custos de tratamento, disposição e, até mesmo, remediação de um possível passivo ambiental.

O resíduo industrial é um dos maiores responsáveis pelas agressões fatais ao ambiente. Segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004), que classifica os resíduos quanto à sua periculosidade ao meio ambiente e à saúde pública, é considerado resíduo perigoso todo aquele que apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente. Desta forma, resíduos com características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, tal qual produtos químicos (cianureto, pesticidas, solventes), metais (mercúrio, cádmio, chumbo)

e solventes químicos, são considerados resíduos perigosos e, por isso, necessitam de cuidados específicos.

Os resíduos oriundos da indústria coureira-calçadista estão listados no Anexo B da referida Norma, por apresentarem o metal cromo, cuja característica de periculosidade é a toxicidade. Cerca de 90% das indústrias de processamento de peles utilizam sais de cromo como agente curtente. Manusear, tratar e dispor de forma adequada estes resíduos gera um elevado custo para as empresas. Talvez por esta razão, o processo mais utilizado é o descarte em aterros impermeabilizados, para evitar a contaminação do lençol freático. Entretanto, isto é uma solução temporária e de alto risco, uma vez que se acumula e concentra-se grande quantidade de material potencialmente tóxico, podendo gerar um passivo ambiental para a empresa (Basegio *et al.*, 2001; Pinto *et al.*, 2001).

Dáí surge à necessidade de estudos que visem o desenvolvimento de técnicas que dêem um destino final definitivo para esses resíduos. Uma alternativa bastante utilizada em todo mundo é a incorporação em materiais de uso na construção civil, que é um setor capaz de absorver, seja reciclando ou reusando, resíduos oriundos da própria construção civil ou mesmo de outras atividades. A indústria de materiais cerâmicos também apresenta grande potencial para absorver resíduos sólidos industriais, em função da heterogeneidade de suas matérias-primas.

Dentro deste contexto, a estabilização/solidificação está sendo considerada uma das mais promissoras técnicas a serem aplicadas no tratamento de resíduos perigosos (Pinto *et al.*, 2001). Contudo, existe um consenso mundial com relação ao termo estabilização/solidificação/inertização, no sentido de que, esses processos necessitam de investigação detalhada e bastante meticulosa, pois tais técnicas são novas e, por isso, não muito conhecidas as possíveis implicações ambientais (Ingunza *et al.*, 2006).

A indústria curtidora de pele que forneceu o resíduo utilizado na pesquisa localiza-se na cidade de Campo Grande, em Mato Grosso do Sul. Tem capacidade para curtir, diariamente, 2.700 peles, utilizando cromo trivalente como agente curtente. Essa indústria já vem adotando medidas visando a redução da geração ou o aproveitamento desses resíduos dentro da própria planta. Uma das medidas tomadas foi a recirculação do banho de curtimento, que trouxe resultados como economia de água no processo e redução de 90% do teor de cromo no efluente. Esse efluente, depois de passar por tratamento físico-químico, gera o chamado lodo de ciclo de cromo, um resíduo sólido de cor azul que é então encaminhado ao aterro de resíduos sólidos industriais existente no próprio curtume.

Com o apoio da indústria, interessada em dar uma destinação mais adequada ao seu lodo, propôs-se neste trabalho a incorporação de tal resíduo em uma massa argilosa empregada na produção de cerâmicas estruturais, utilizando-se do processo de estabilização por solidificação.

Sendo assim, o trabalho foi dividido em etapas, que são descritas nos capítulos subseqüentes. O capítulo 3 apresenta a revisão de bibliografia, buscando embasamento teórico sobre o assunto. O capítulo 4 apresenta toda a metodologia empregada na caracterização das matérias-primas, na avaliação físico-mecânica, nos testes químicos de lixiviação e solubilização e nos ensaios de toxicidade. Por fim, o capítulo 5 apresenta os resultados obtidos, juntamente como a discussão.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho objetiva a inertização de um resíduo de curtume, incorporando-o em uma massa cerâmica para produção de materiais de uso na construção civil, como uma alternativa para redução de passivos ambientais.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- a) Caracterizar o resíduo de cromo gerado em uma das linhas de tratamento de um curtume de Campo Grande –MS;
- b) Analisar as possibilidades técnicas de utilização deste resíduo na produção de artefatos cerâmicos para a construção civil;
- c) Avaliar as características físicas das peças de cerâmica com função estrutural moldadas com a adição de resíduo de cromo;
- d) Obter o extrato lixiviado e solubilizado das peças produzidas, a fim de avaliar a estabilidade química com relação à liberação de poluentes (metais) presentes no lodo de curtume;
- e) Determinar a toxicidade aguda do extrato solubilizado das peças produzidas utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*, como bioindicador.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 O Segmento Couro

O setor coureiro constitui um expressivo segmento sócio-econômico brasileiro. Seu desempenho está intimamente relacionado ao desempenho dos outros setores da cadeia produtiva à montante e a jusante, como criadores, frigoríficos e indústrias que utilizam o couro como insumo (SEBRAE, 2005), além dos setores auxiliares, tais como fornecedores de produtos químicos, máquinas e equipamentos (Konzen, 2006).

No Brasil, o setor de couros enfrenta inúmeras dificuldades. Apesar do grande número de abates, a qualidade das peles produzidas é baixa, desperdiçando matéria-prima, mão-de-obra e energia, além dos resíduos gerados. Nos curtumes há defasagens de processos produtivos, além de baixo grau de integração com os demais agentes da cadeia (Barbosa & Sproesser, 2002). O Mato Grosso do Sul, assim como os demais Estados do país, sofre com a baixa qualidade do couro (bovino) decorrentes das condições de produção, de abate, dos meios de transporte e armazenamento do couro verde.

O Brasil possui o maior rebanho bovino comercializável do mundo e, segundo dados divulgados pelo IBGE em 2005, Mato Grosso do Sul desponta com o segundo maior rebanho bovino do País, com cerca de 24,5 milhões de cabeças de gado, estando atrás do Estado de Mato Grosso, que agora detém 26,6 milhões. Dentro deste contexto, o Estado possui um conjunto de características favoráveis para o "desenvolvimento" do setor coureiro, seja pelos incentivos concedidos, seja pela abundância da produção bovina. O processamento de couros está em plena expansão.

A indústria brasileira de couros reúne aproximadamente 800 curtumes formalmente registrados e vários curtumes artesanais sem qualquer registro formal (SENAI, 2006). Só no Rio Grande do Sul são 448 indústrias de couro (FEPAM, 2003). Em Mato Grosso do Sul o número é bem menor, reúne apenas 11 curtumes, com uma capacidade atual de processamento de 7,5 milhões de peles por ano (Paulo, 2006; Freitas, 2006). Das 11 empresas, somente uma recebe couros tipo *wet-blue* e realiza o semi-acabamento, as demais processam couro até a fase de curtimento, não existindo nenhuma que processe couro até o acabamento final.

Dados divulgados pelo Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil – CICB, tendo como fonte a Secretaria de Comércio Exterior - SECEX, revelam que, a produção brasileira

de couro quase triplicou nos últimos vinte anos, passando de 17,3 milhões de couros em 1985, para 44,4 milhões em 2006 (CICB/SECEX), representando cerca de 20% do mercado mundial, que é da ordem de 215 milhões/ano (BNDES, 2007). A esta marca, soma-se a quantidade de peles importadas pelo país, que foi em torno de 2 milhões, totalizando, portanto, entre produção e importação, 46,4 milhões de peles, das quais mais de 72% foram destinadas ao mercado externo, gerando uma receita de 1,8 bilhão de dólares.

Os principais Estados produtores de couro cru em 2006 foram São Paulo (16%), Mato Grosso (15%), Mato Grosso do Sul (14%) e Goiás (10%). É importante ressaltar que em 2000, a produção brasileira de couros estava concentrada nas regiões Sul e Sudeste que, juntas, respondiam por 72% do total. O aumento da produção na região Centro-Oeste se deu, principalmente, em razão do deslocamento dos frigoríficos, que seguiram o caminho dos grandes rebanhos bovinos (BNDES, 2007).

Os curtumes abastecem as empresas nacionais, especialmente as de calçados e artefatos de couro. Mesmo atendendo o mercado interno, é no mercado externo que o setor de peles e couros vem demonstrando sua força. O setor coureiro-calçadista ocupa posição destacada na pauta de manufaturados do país.

Prova disto é que, em 2007 o país atingiu uma marca histórica, pois rompeu a barreira dos 2 bilhões de dólares em exportações de couros. A exportação de couro acabado correspondeu a 50% desse valor, a de *wet-blue*, a 32% e a de semi-acabado (*crust*), a 17%. Em números de couros, isto representa perto de 32,8 milhões de peças, sendo 15,3 milhões de couros *wet-blue*; 4,9 milhões de couros *crust*; 12,5 milhões de couros acabados e 85 mil peles salgadas. Vale salientar que ocorreu diminuição na exportação de couros tipo *wet-blue* e aumento dos tipos *crust* e acabado, com relação ao ano anterior. Os embarques de peças de maior valor agregado (semi-acabado e acabado) representaram participação acima de 67% do total da receita das exportações brasileiras. O Estado que mais contribuiu com este montante foi São Paulo, representando 35,4% desta receita, seguido por Rio Grande do Sul (24,1%) Ceará (6,5%) e Paraná (6,1%). Mesmo abrigando o segundo maior rebanho do país, Mato Grosso do Sul aparece em quinto, com 5,9% ou o equivalente a 129 milhões de dólares em exportações. Os principais países importadores do couro brasileiro foram: China, incluindo Hong-Kong (33%), Itália (28%) e EUA (11%), perfazendo juntos, 72% do total de exportações (CICB/SECEX).

O predomínio das exportações de *wet-blue* (produto de menor valor agregado) decorre, também, das barreiras tarifárias impostas por alguns países à entrada de produtos de maior valor agregado em seus territórios. Os principais exemplos são as sobretaxas aplicadas pela

Índia, 25%; pela China, 8%; pela Comunidade Européia, 6,5% e pela Austrália, 5%, sobre os couros *crust* e acabados (BNDES, 2007). Além disso, os grandes países importadores de carne e couro, entre eles a Itália, compram estes produtos como *commodities* (couros salgados e *wet-blue*), agregam valor em seus países e reexportam sob a forma de couros acabados e manufaturados.

Em 2007, o valor médio para exportação do couro salgado foi de US\$ 11,6; do *wet-blue* foi de US\$ 45,8; do semi-acabado ou *crust* US\$ 77; e do couro acabado US\$ 86,5. Os valores acima foram divulgados CICB, tendo como fonte a SECEX e possibilitam entender o interesse de países como a Itália pelos couros de menor valor agregado.

Os preços praticados no comércio externo são determinados no mercado internacional. A qualidade da matéria-prima brasileira é considerada de grau intermediário, devido à ocorrência de defeitos (Barbosa & Sproesser, 2002). Nos EUA remunera-se a pele ao produtor como no Brasil, mas lá, a pele representa entre 10 e 12% das arrobas, enquanto aqui, apenas 7%, independentemente da qualidade apresentada (Konzen, 2006; Oliveira, 2007). Portanto, o produtor não se sente estimulado a produzir peles de melhor qualidade. De acordo com Oliveira (2007), o que não existe é um programa nacional de pagamento por qualidade, e não há como fazer tal remuneração sem um sistema de classificação das peles.

No aspecto ambiental, é importante ressaltar que a produção de couro até o estágio *wet-blue* produz 85% do resíduo ambiental da cadeia produtiva, enquanto a transformação de couro *wet-blue* em produto acabado produz os restantes 15% do resíduo ambiental. Ou seja, além de agregar pouco valor ao produto, causam inúmeros problemas ambientais. Compreende-se portanto, o porquê de alguns Estados e países preferirem comprar o couro *wet-blue* ao invés de produzi-los (BNDES, 2007; Barbosa & Sproesser, 2002).

### **3.2 Processo de produção de couro**

Segundo Pacheco (2005), o couro nada mais é do que uma pele animal que foi limpa, estabilizada (curtida) e acabada. Pode-se dizer que a produção de couro inicia-se na atividade pecuária, seguindo para a fase de abate dos animais, descarte nos abatedouros e, quando necessário, aplicação de conservantes (Santos *et al.*, 2002).

De acordo com Moreira & Teixeira (2003), a transformação das peles em material imputrescível, ou seja, o couro, implica em uma série de etapas denominadas de processos, que incluem mudanças ocorridas mediante reações químicas e etapas mecânicas, como mostra a Figura 3.1. As principais etapas, segundo Braile & Cavalcanti (1993), Moreira & Teixeira

(2003), Pacheco (2005), Pinto (2005), Gomes (2006), Konzen (2006), Freitas (2007), são descritas a seguir.

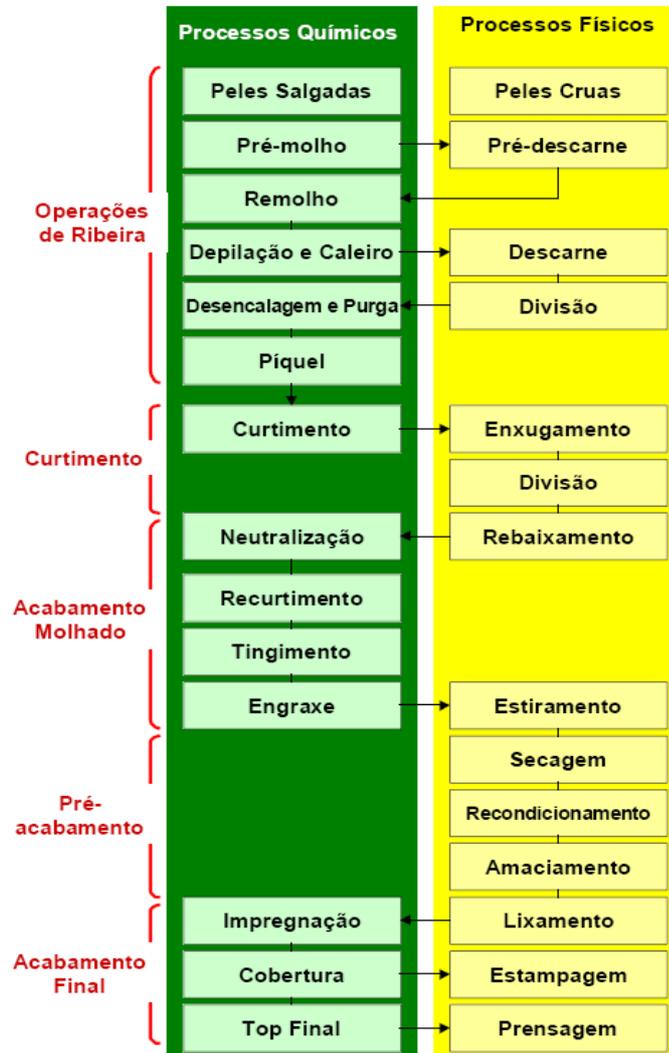


FIGURA 3.1 – Processo de produção do couro bovino  
Fonte: SEBRAE (2005)

### 3.2.1 Abate, esfolo e conservação da pele

Todo o processo inicia-se com a matança do animal e a retirada da sua pele. Nesta situação, a mesma apresenta cerca de 60% de umidade e está sujeita à ação de bactérias e à autólise das enzimas nela existentes. Por isso, para garantir a qualidade do produto final, adotam-se medidas de conservação da pele que se baseiam na sua desidratação. O processo de desidratação mais comum é o feito com sal.

### 3.2.2 Ribeira

Tem por finalidade limpar e remover todos os componentes que não fazem parte da constituição do produto final - o couro, e preparar a pele para a etapa do curtimento. Em geral, compreende as etapas desde o pré-remolho até a lavagem após a descalcinação e purga.

O pré-remolho visa remover parte das sujidades e do sal das peles, como também, promover uma leve hidratação.

O pré-descarne é uma operação mecânica realizada em máquina de descarnar que objetiva a remoção da parte inferior da pele (carnal), resíduos de gordura, restos de carne ou fibras não aproveitáveis.

O remolho tem como principais objetivos: interromper a conservação da pele e retorná-la, o máximo possível, ao estado de pele fresca; hidratar a pele uniformemente em toda a sua superfície e espessura; extrair as proteínas globulares; retirar os produtos químicos eventualmente adicionados durante a conservação; extrair materiais (como sangue, sujeiras e esterco); e preparar as peles adequadamente para as operações e processos seguintes. No remolho são utilizados alguns produtos auxiliares, tais como sais, ácidos, álcalis, tensoativos e enzimas.

A depilação promove a retirada dos pêlos e da epiderme. A etapa de caleiro provoca o inchamento da pele, preparando as fibras colágenas e elásticas para serem curtidas e saponifica as gorduras. A correta abertura da estrutura fibrosa da pele é muito importante, para que se possa ter um bom descarne e divisão, para que haja uma boa penetração nas etapas seguintes e para proporcionar maciez e limpeza interna da pele (Custódio, 2005; Braile & Cavalcanti, 1993). Nesta etapa, são utilizadas grandes quantidades de sulfeto de sódio e hidróxido de cálcio, para elevar o pH das peles até a faixa de 11,5 a 12.

O processo de descarne é um processo semelhante ao pré-descarne. É uma operação mecânica realizada em máquina de descarnar que tem por objetivo eliminar os materiais aderidos a face interna da pele (tecido subcutâneo e adiposo).

A divisão consiste em dividir em duas camadas a pele inchada e depilada. A que estava em contato com a carne toma o nome de raspa e a que continha a parte externa denomina-se flor.

A desencalagem e purga é um processo que remove as substâncias alcalinas depositadas entre as fibras ou quimicamente ligadas a elas. Este processo diminui o pH, reverte o inchamento alcalino e prepara a pele para as próximas etapas. A purga age sobre as peles retirando materiais queratinosos degradados, desdobrando gorduras em ácidos graxos e

glicerol e decompondo fibroplastos. A purga é a limpeza da estrutura fibrosa da pele por ação enzimática (geralmente enzimas proteolíticas), dando origem a uma flor mais fina e sedosa.

O píquel é a etapa que antecede o curtimento propriamente dito, realizado com sal e ácido. O píquel complementa a etapa anterior, elimina resíduos de cal, desidrata a pele e prepara as fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes.

### **3.2.3 Curtimento**

O curtimento é a fase em que as fibras da pele se transformarão em um produto estável e imputrescível, o couro. Nesta etapa, ocorre o aumento da estabilidade de todo o sistema do colagênio, diminui a capacidade de intumescimento do mesmo, aumenta a temperatura de retração e o couro é estabilizado face às enzimas e aos microrganismos. Além disso, o curtimento confere a textura necessária e as características químicas e físicas principais do couro.

O curtimento pode ser classificado em três tipos principais: mineral (principal: cromo), vegetal (tanino, contido em extratos vegetais) e sintético (curtentes orgânicos, como resinas e taninos sintéticos). O curtimento com cromo é o mais utilizado e será detalhado no item 3.3.1.

### **3.2.4 Acabamento**

As finalidades do acabamento são manter, ou melhorar, o aspecto do couro e atender às especificações do produto final (como cor, resistências físico-mecânica, físico-química e microbiológica, maciez e toque do artigo, por exemplo) (Moreira & Teixeira, 2003). O acabamento pode ser subdividido em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final.

O acabamento molhado compreende as seguintes etapas: lavagem rápida, neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe. O pré-acabamento compreende etapas que envolvem secagem, condicionamento, amaciamento, secagem estirada, lixamento e desempoamento. O acabamento final constitui a última etapa do processamento e objetiva melhorar o aspecto final e conferir proteção ao couro. Nesta etapa o couro passará, basicamente, por fenômenos físicos para a definição das propriedades finais da superfície, tais como: cor, brilho, toque e resistências específicas. As características químicas não sofrem mais alterações. A principal finalidade do acabamento é a de melhorar o aspecto e servir, ao mesmo tempo, como proteção para o couro.

### 3.3 O Cromo (Cr)

O cromo foi descoberto na Rússia, em 1765, por P. S. Pallas, mas só foi isolado em 1797 por Louis-Nicholas Vauquelin, a partir do tratamento de crocoita ( $\text{PbCrO}_4$ ) com ácido clorídrico diluído. Pouco depois da descoberta de Vauquelin, o químico alemão Tassaert encontrou o cromo em um novo minério chamado cromita ( $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ) [Webelements<sup>TM</sup>].

O cromo apresenta forma cristalina cúbica, é inodoro e muito resistente à corrosão. É o sétimo metal mais abundante na Terra como um todo, porém, não é encontrado livre na natureza. Os principais produtos de cromo (sais, óxido, metal, ligas) são obtidos a partir da cromita, que contém de 40 a 50% de cromo, através de diferentes reações químicas (Silva & Pedrozo, 2001).

#### 3.3.1 Aplicação industrial – Curtimento de peles

Em razão das suas propriedades e características (como dureza, resistência ao atrito, à corrosão e ao desgaste), o cromo é amplamente utilizado na indústria. É empregado como oxidante, como catalisador, em sínteses orgânicas, na fabricação de aços inoxidáveis, ligas metálicas e estruturas de construção civil. Também está presente nas cerâmicas refratárias, nos fertilizantes, nos produtos químicos utilizados em curtumes, nos pigmentos e em preservativos de madeira.

Na indústria de produção de couro emprega-se o cromo na etapa de curtimento da pele. De modo geral, as proteínas da pele se apresentam como globulares (albuminas e globulinas) e fibrosas (queratinas, colágeno e elastina) (Freitas, 2007). Durante a operação de curtimento, o colágeno é fixado com um agente curtidor, tornando as peles tenazes e imputrescíveis (Freitas, 2006). Por meio do curtimento, as peles tornam-se mais resistentes ao estresse termo-mecânico e ao ataque de microrganismos e enzimas. Também apresentam estabilidade hidrotérmica e diminuição da capacidade de inchamento do colagênio, entre outros (Sundar *et al.*, 2002; Moreira & Teixeira, 2003).

Os produtos que conferem estas características às peles são chamados curtentes, e são geralmente classificados em curtentes minerais ou inorgânicos e curtentes orgânicos. Os principais curtentes minerais são os sais de cromo, de alumínio, de ferro, de titânio e de zircônio, além dos produtos derivados do ácido silícico. Dentre os curtentes orgânicos estão o aldeído fórmico, as resinas, os taninos vegetais e os taninos sintéticos (Moreira & Teixeira, 2003). Sundar *et al.* (2002) sugerem que a escolha de qual método utilizar, bem como o

material de curtimento deve depender das propriedades requeridas no couro acabado, do custo dos materiais alternativos e do tipo de matéria-prima.

Em meio a todos os tipos de curtimento, merecem maior destaque os realizados com sais de cromo e com taninos vegetais. Somente o cromo trivalente é usado no processo de curtimento. O curtimento vegetal produz o couro atanado, utilizando-se de substâncias extraídas da casca das plantas, da folha ou do lenho. O resultado é um couro com possibilidade de queima, de escovamento e com plasticidade, mas sem grande resistência. Já o couro curtido com sal de cromo, apresenta excelente estabilidade, maior resistência à água, maior elasticidade e flexibilidade, além de facilitar o seu tingimento (Konzen, 2006). Os sais de cromo são caracterizados por alto índice de penetração dentro dos espaços interfibrilares da pele (Vieira *et al.*, 2001). O curtimento mineral com sais de cromo é utilizado por cerca de 90% das indústrias de processamento de peles no mundo (Sundar *et al.*, 2002; Swarnalatha *et al.*, 2006). Outra vantagem deste tipo de curtimento é a abreviação do tempo de curtimento, que se reduz a menos de um dia (Braile & Cavalcanti, 1993).

No curtimento ao cromo, o produto comercial mais empregado é o sulfato de cromo básico, ou sulfato básico de cromo ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Para se obter um couro de boa qualidade, adiciona-se entre 6% e 10% – sobre o peso molhado das peles – do produto comercial, contendo em média, 33% de basicidade e 25% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $23 \pm 2\%$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), para garantir uma quantidade entre 2 e 2,5% de sais de cromo (calculado como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (Bossche *et al.*, 1997; Buljan *et al.*, 2000; Ludvík, 2000a; Ludvík, 2000b; Sundar *et al.*, 2002).

Convencionalmente, o curtimento das peles envolve pré-tratamento com ácido sulfúrico e cloreto de sódio para alcançar um pH entre 2,8 e 3,0. Esta condição é atingida durante o píquel e o curtimento é geralmente realizado no mesmo banho. Após a penetração do cromo, o pH do banho de curtimento é aumentado para 3,8 a 4, utilizando 10% de solução alcalina, objetivando a fixação do curtente. A duração do curtimento varia de 5 a 6 horas (Sundar *et al.*, 2002; Moreira & Teixeira, 2003). Finalizado o processo, tem-se o couro curtido e úmido. Esse couro recebe o nome de *wet-blue*, cuja tradução literal é azul úmido, devido à coloração que os curtentes de cromo fornecem ao couro. Entretanto, os sais de cromo curtentes apresentam coloração verde (Moreira & Teixeira, 2003).

Existem quatro tipos de segmento industrial de curtume, de acordo com sua etapa de processamento: O curtume de *wet-blue*, que desenvolve somente o processamento de couro cru em *wet-blue*; curtume integrado, que realiza todas as operações, processando desde o couro cru até o couro acabado; curtume acabado, utiliza como matéria-prima o couro *wet-blue*

e o transforma em couro *crust* (semi-acabado) e em couro acabado e o curtume de acabamento, que apenas transforma o couro *crust* em couro acabado (Santos *et al.*, 2002).

### 3.3.2 O cromo e a saúde

Embora o cromo trivalente seja um nutriente essencial para os homens e animais, desempenhando papel importante no metabolismo de glicose, gorduras e proteínas, certas concentrações do metal podem trazer riscos à saúde do homem, como também, danos ao meio ambiente. Para adultos, recomenda-se a ingestão diária de 50 a 200µg de cromo trivalente (ATSDR, 2000).

A toxicidade do cromo está relacionada ao seu estado de oxidação. O cromo metálico não apresenta risco à saúde, já as formas tri e hexavalente são importantes, sendo a forma hexavalente entre 100 e 1000 vezes mais tóxica que a trivalente (WHO, 1988; Keller, 1997; ATSDR, 2000). A resposta para esta diferença de toxicidade pode estar na maneira como as moléculas se apresentam. O cromo hexavalente existe como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico, e assemelha-se a outros ânions naturais como sulfato e fosfato, permeáveis através dos canais da membrana celular. Já o cromo trivalente, forma complexos octaédricos, tornando mais difícil a penetração através da membrana celular (Silva & Pedrozo, 2001). Kotas & Stasicka (2000) explicam que as propriedades tóxicas de cromatos surgem a partir da possibilidade de livre difusão em toda membrana celular, do forte potencial oxidativo e da formação de radicais livres durante a redução de cromo (VI) para cromo (III) que ocorrem no interior das células.

A absorção pode ocorrer por via respiratória, via oral e via dérmica, mas a principal via de introdução é a respiratória. Estes compostos atingem o trato respiratório nas formas de vapores, névoas, fumos e poeiras, nos estados metálico, trivalente e hexavalente. A velocidade de absorção desses contaminantes via pulmonar dependerá do tamanho da partícula, da solubilidade da mesma e da valência do cromo, além da atividade dos macrófagos alveolares. Em geral, o cromo trivalente é pouco absorvido pelo organismo, independentemente da via de introdução (Silva & Pedrozo, 2001; WHO, 1988). A maioria dos efeitos tóxicos induzidos pelo cromo ocorre no trato respiratório, quando a via de introdução é a pulmonar.

O cromo hexavalente exerce efeito tóxico sobre os sistemas biológicos. Verificou-se que a exposição ocupacional a compostos de cromo hexavalente leva a uma variedade de problemas clínicos, que incluem a ação carcinogênica para o homem, as dermatoses, ulcerações e perfurações do septo nasal, irritação do trato respiratório, possíveis efeitos

cardiovasculares, gastrintestinais, hematológicos, hepáticos e renais, além do risco elevado de câncer pulmonar. Respirar em níveis elevados de cromo hexavalente (superior a  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pode desencadear ataques de asma e alergias, além de causar irritação na pele do nariz, secreção nasal, espirros, úlceras e perfurações no septo nasal. O contato com a pele pode induzir alergias cutâneas, dermatites, necrose cutânea e corrosão dérmica (ATSDR, 2000; Kotas & Stasicka, 2000).

O efeito carcinogênico atribuído ao cromo é devido aos danos causados ao DNA pela maioria de compostos de cromo hexavalente. Há evidências de que todas as formas de cromo (VI), tanto em compostos solúveis quanto insolúveis em água, são carcinogênicas para os órgãos respiratórios humanos. Com relação ao cromo trivalente, não existe evidência de que aumente o risco para câncer respiratório (Nriagu & Nieboer, 1988).

Partículas depositadas nos pulmões são susceptíveis de permanecer tempo suficiente para que algumas consigam atravessar o revestimento do pulmão e atingir a corrente sanguínea. Uma vez na corrente sanguínea, o cromo é distribuído a todas as partes do corpo (ATSDR, 2000). Os efeitos mais prevalentes ocorrem a nível hepático e renal. A excreção ocorre através da urina (ATSDR, 2000). A valência do cromo é fundamental na compreensão dos mecanismos de distribuição pelo sangue e na retenção pelos diferentes órgãos (Franchini, 1984 *apud* Silva & Pedrozo, 2001). O cromo (III) liga-se principalmente a proteínas séricas, especialmente a transferrina. Segundo WHO (1988), o cromo (VI) penetra rapidamente nos eritrócitos, fator que facilita a identificação da exposição ambiental, através de exame de sangue, já que a proporção de cromo hexavalente seria maior nos eritrócitos que no plasma.

Em contato com a pele, muito pouco do cromo penetra no corpo, a menos que a haja algum ferimento que facilite a penetração. Estudos de efeitos sistêmicos após a exposição dérmica indicam ser a própria pele o local da ação tóxica (ATSDR, 2000).

Vale ressaltar que, além do homem, plantas e animais aquáticos e terrestres também são suscetíveis a apresentar distúrbios dos processos metabólicos quando expostos ao cromo hexavalente. Sendo assim, o estado de oxidação do metal e sua concentração devem ser observadas para que não ocorra deficiência ou intoxicação (Silva & Pedrozo, 2001). A toxicidade do cromo para a vida aquática varia com a espécie, temperatura, pH, estado de oxidação, concentração de oxigênio dissolvido e efeitos sinérgicos e antagônicos.

Com relação ao solo, como afirma Rinehart *et al.* (1997), a toxicidade, solubilidade e mobilidade do elemento são fortemente dependentes do seu estado de oxidação.

### 3.4 Resíduos da indústria de processamento de couro

A indústria de processamento de couros apresenta potencial poluidor bastante elevado, visto que gera grande quantidade de resíduos sólidos e de efluentes líquidos e gasosos (Ganem, 2007).

Os processos de banho e lavagem das peles geram elevados volumes de efluentes líquidos com altas cargas poluentes e tóxicas, uma vez que o consumo de água e produtos químicos não é pequeno. A maior parte dos efluentes líquidos é gerada na etapa denominada de ribeira (67,6%), seguida pela etapa de curtimento (21,7%) e de acabamento (10,7%) (Pacheco, 2005; Ganem, 2007). Com relação às emissões atmosféricas, normalmente referem-se ao gás sulfídrico, amônia e voláteis provenientes de solventes orgânicos, liberados durante as operações, que podem causar problemas de saúde ocupacional, além do desconforto causado pelos maus odores (Pacheco, 2005).

De acordo com Brito *et al.* (2002), os resíduos sólidos gerados no processo de curtimento e acabamento de peles constituem um grande problema de gerenciamento na indústria. Estes resíduos podem ser divididos em três grupos. O primeiro grupo refere-se aos resíduos não curtidos, como aparas caleadas e não caleadas e carnaças; o segundo grupo refere-se aos resíduos curtidos, como aparas curtidas ao cromo, farelo da rebaixadeira, pó da lixadeira/desempeadeira e aparas de couro acabado; por fim, o terceiro grupo refere-se aos lodos da Estação de Tratamento de Efluentes.

Segundo estimativas de Pacheco (2005), o processamento de 1 tonelada de pele salgada resulta em 200 a 250 kg de couro acabado. Essa transformação, que consome cerca de 500 kg de produtos químicos, além de água e energia, gera entre 450 e 730 kg (podendo atingir 1.000 kg) de resíduos sólidos, demonstrando assim, quão baixo é o rendimento médio do processo e quão alto é o seu potencial poluidor.

Como coloca Brito (1999), do total de resíduos sólidos industriais gerados pela indústria de curtume, 60% correspondem aos resíduos sólidos contendo sais de cromo. De acordo com Brito *et al.* (2002), esses resíduos sólidos contendo cromo na forma trivalente, apresentam na maioria das vezes, uma concentração na faixa situada entre 25 a 30 g.kg<sup>-1</sup> de óxido de cromo. Couros do tipo *wet-blue* apresentam de 30 a 35 g.kg<sup>-1</sup> de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Batman Jr. (2003), diz que na transformação da pele em couro, mais de 40% da matéria-prima posta em operação é descartada como resíduos no curtume, tanto junto com as águas residuais, quanto sob forma de resíduos sólidos.

Conforme Vieira *et al.* (2001), apenas uma parte dos sais de cromo empregados no processo reage com as peles; a quantidade remanescente presente no banho de curtimento segue para o sistema de tratamento de efluentes, onde grande parte do cromo é removida por processos físico-químicos e descartada em forma de lodo.

Swarnalatha *et al.* (2006), afirmam que apenas 60% dos sais de cromo empregados no processo de curtimento reagem com as matérias primas. Já para Ludvík (2000b), no processo convencional de curtimento, cerca de 75% do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  disponível ficam retidos na estrutura colágena do couro (*wet-blue*) e 25% permanecem no efluente.

Sob a ótica ambiental, dos resíduos gerados pelas indústrias curtumeiras, merecem destaque os lodos com cromo, as aparas e a serragem de couro curtido ao cromo. Esta última, produzida na operação de rebaixamento, é um resíduo volumoso em forma de farelo impregnado de sais curtentes, e se torna bastante problemática devido a grande quantidade produzida, em torno de 3 a 4 kg por couro produzido (Corrêa, 2001; Teixeira & Bergmann, 2001; Ribeiro, 2006), com 50% de umidade e aproximadamente 3,5% do óxido de cromo curtente (Teixeira & Bergmann, 2001). Com base nestes dados e considerando a produção brasileira de couros no ano de 2000 (32,5 milhões), Corrêa (2001) estimou a quantidade deste resíduo gerado no mesmo ano: 125 mil toneladas de serragem. Fazendo-se o mesmo para a produção de couros do ano de 2006 (44,4 milhões), esse valor passaria da marca de 160 mil toneladas de serragem (lembrando que isso é apenas uma estimativa, já que nem todo couro produzido é processado utilizando cromo como curtente).

Segundo dados publicados pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul (FEPAM, 2003), são gerados naquele Estado cerca de 190 mil toneladas de resíduos sólidos industriais Classe I. Desse total, o setor de couros é responsável por 118 mil toneladas, ou seja, mais de 60% da produção, ocupando a posição de maior gerador de resíduos perigosos, em massa, dentre os setores inventariados.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, realiza periodicamente levantamento de dados de indústrias localizadas no Estado de São Paulo. O levantamento de dados do ano de 1996 revelou que as indústrias do Estado de São Paulo geraram por ano, mais de 500 mil toneladas de resíduos sólidos perigosos, e constatou que os curtumes, juntamente com as metalúrgicas, ocuparam o terceiro lugar em geração deste resíduo, com mais de 70 mil toneladas por ano. O estudo revelou ainda que 53% dos resíduos perigosos são tratados, 31% são armazenados e os 16% restantes são depositados no solo (CETESB, 2008).

A geração do resíduo sólido utilizado nesta pesquisa acontece durante o banho de curtimento. Trata-se de um rejeito líquido com alto teor de cromo trivalente. O cromo pode ser retirado do sistema mediante precipitação química, pelo ajuste de pH. Os álcalis mais utilizados para elevar o pH são o óxido de magnésio, hidróxido de cálcio, soda caústica e a soda barrilha (Moreira & Teixeira, 2003). No caso particular desta pesquisa, o resíduo é precipitado com hidróxido de cálcio e em seguida, desidratado em filtro-prensa. Em razão de o lodo conter elevados teores de cromo, sendo por isso classificado como resíduo perigoso Classe I, segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004), deve receber tratamento e disposição adequados, caso contrário, pode contaminar o solo, as águas superficiais e também as águas subterrâneas (Pacheco, 2005).

Segundo Pinto (2005) e Bosnic *et al.* (2000), normalmente o resíduo de curtume apresenta o cromo na sua forma trivalente. O cromo (III) é menos tóxico que o hexavalente, classificado como cancerígeno se for ingerido. Freitas (2006), monitorou três curtumes do Estado de Mato Grosso do Sul, e, segundo seus resultados, em nenhum ponto de amostragem foi detectado cromo na forma hexavalente, sendo encontrado apenas a forma trivalente, quer seja nos efluentes brutos e tratados, nas amostras de águas dos corpos receptores ou nas amostras de sedimentos. Freitas (2006) afirma ainda que o pH ácido ou neutro, bastante comum neste tipo de efluente, e as altas concentrações de substâncias orgânicas tornam o ambiente muito favorável à estabilização do cromo no estado de oxidação III. Além disso, devido à formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ação de microrganismos, os efluentes constituem um ambiente redutor propício à presença de cromo trivalente. Braile & Cavalcanti (1993) também afirmam que o cromo despejado dos curtumes está sempre em sua forma trivalente.

### **3.5 Alternativas para o gerenciamento de resíduos**

A sociedade, de forma geral, tem demonstrado cada vez mais uma preocupação com os problemas ambientais. Ainda que vagarosamente, tem estado mais atenta aos impactos gerados nas várias fases do processamento dos produtos que consome, e cobra das empresas atitudes de visem proteção ao meio ambiente e redução de impacto ambiental. De acordo com Konzen (2006), a resolução desses problemas ambientais exige medidas e ações pró-ativas por parte das empresas e também por parte do Estado. Tais ações englobam planejamento, supervisão, desenvolvimento e implantação de projetos que contemplem: reuso/reciclagem de resíduos industriais, proteção dos recursos hídricos, do solo e do ar, economia de energia, diminuição de insumos, entre outros.

As empresas de curtimento de peles, juntamente com a cadeia subsequente, se tornaram foco dessa atenção em razão do alto potencial poluidor que apresentam. Esse alto potencial poluidor se reflete, principalmente, na imensa quantidade de produtos químicos, água, energia, necessários no processo de curtir couro, como também, na grande quantidade de resíduos sólidos (que incluem aqueles do processamento industrial e os resultantes do tratamento dos efluentes) e efluentes líquidos gerados pela atividade. A preocupação se torna ainda mais acentuada quando se considera a enorme quantidade de couros produzidos anualmente no país e a forma como estes rejeitos eram, e infelizmente ainda são, dispostos no meio ambiente por algumas destas empresas.

Como já dito, cerca de 90% das indústrias de processamento de couros curtem suas peles utilizando sal de cromo. Do processo advêm resíduos com a presença deste metal. Também é sabido que a presença deste elemento nos resíduos faz com que os mesmos sejam classificados como perigosos, necessitando de tratamento e disposição adequada, para evitar a ocorrência de grandes passivos ambientais decorrentes da contaminação do solo e dos recursos hídricos.

Por essa razão, muitos pesquisadores, aliados à preocupação demonstrada pelas indústrias e pela sociedade de forma geral, têm se empenhado em desenvolver novas formas de tratamento e destinação adequada para os resíduos industriais, especialmente aqueles com a presença de metais pesados (Pinto *et al.*, 2001).

Existem várias formas de dispor, reciclar ou processar os resíduos sólidos curtidos ao cromo, entre eles estão: a incineração, o uso como adubo, disposição no solo, estabilização e solidificação (encapsulamento), fazendas de lodo, compostagem por reviramento e vermicompostagem (Moreira & Teixeira, 2003). Além de todas essas alternativas, é importante dizer que o emprego de tecnologias limpas aponta para a reutilização dos banhos dentro do curtume, inclusive do banho de curtimento. Os subitens que se seguem apresentam um breve comentário acerca de algumas dessas alternativas.

### **3.5.1 Reciclagem do banho de curtimento**

Para Ferrari (1998), de todas as alternativas para destinação do lodo de cromo residual, a única que não apresenta inconvenientes às questões ambientais é a reutilização do cromo residual na etapa curtimento, no próprio curtume. A prática da reciclagem do banho de curtimento é de grande valia, pois reduz o volume de efluente a ser tratado, o teor de cromo

no mesmo e, conseqüentemente, sua carga tóxica, além da economia de água e produtos químicos (Vieira *et al.*, 2001; Moreira & Teixeira, 2003).

Freitas (2007) comparou o processo de curtimento convencional ao processo com reciclagem direta de banho de curtimento, avaliando principalmente a carga poluidora e o consumo de água. O autor obteve redução de 12,7% do consumo de água no processo de curtimento e redução de 90% do teor de cromo no efluente gerado com a utilização de banho de reciclo de cromo, em relação ao efluente gerado no processo de curtimento sem a reciclagem do banho.

### **3.5.2 Adubo**

Quanto ao uso como adubo, Moreira & Teixeira (2003) afirmam que, embora o lodo do curtimento contenha elevado teor de nitrogênio, não pode ser empregado, em princípio, para a adubação, devido a grande quantidade de cromo. Moreira & Teixeira (2003) salientam que esta forma de utilização é destinada principalmente para resíduos de couro curtido ao vegetal. Entretanto, Ribeiro (2006) analisou a produção do adubo obtido a partir do resíduo da raspa do couro bovino hidrolisado curtido ao cromo, verificando os ganhos ambientais e energéticos que ao adubo se atribui. O adubo se mostrou eficiente como fonte de micro e macro nutrientes para as plantas do milho. O fertilizante do couro bovino possui alto conteúdo de nitrogênio e carbono orgânico e o cromo presente nos adubos é disponível para as plantas, concentrando-se principalmente nas raízes do milho.

### **3.5.3 Incineração**

A incineração é um método que se utiliza de decomposição térmica via oxidação, com o objetivo de reduzir o volume de um resíduo, torná-lo menos tóxico ou atóxico, ou ainda, eliminá-lo (CETESB, 1993). Sob o ponto de vista ambiental, o processo diminui o volume de resíduo dispostos em aterros ou diretamente no solo, reduz o consumo de lenha (devido ao significativo poder calorífero apresentado pelas raspas, que podem ser usadas como combustível) possibilita a utilização do vapor gerado como fonte de calor e o uso econômico das cinzas. Sendo assim, Swarnalatha *et al.* (2006) afirmam que a técnica é considerada a alternativa mais barata e atraente quando se considera a recuperação de energia e a redução do volume de resíduos.

No entanto, segundo Gutterres (1996), a incineração de resíduos de cromo (III) comumente gera condições oxidativas que podem levar à formação de cromo (VI), de maior toxicidade, um fator considerado importante em qualquer processo de incineração industrial. Teixeira & Bergmann (2001) destacam que, no caso da fabricação de tijolos, se não tomadas precauções, grande parte do cromo (III) pode ser oxidado a cromo (VI) originando tijolos com concentrações inaceitáveis da forma hexavalente no lixiviado. Swarnalatha *et al.* (2006) observam que a técnica, quando aplicada nos resíduos de curtumes, precisa de atenção com relação às emissões de substâncias tóxicas, como o cromo (VI), compostos orgânicos halogenados, hidrocarbonetos poliaromáticos, etc. De acordo com os mesmo autores, as principais espécies formadas a partir do cromo (III) durante a incineração são  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$ ,  $\text{CrOCl}_{2(g)}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ , que mais tarde representa um caminho para a formação de cromo (VI).

#### **3.5.4 Fazendas de lodo – *Landfarming***

Sistemas *landfarming* são sistemas que tratam resíduos por meio das propriedades físicas e químicas do solo, e da intensa atividade microbiana existente no meio. Estas ações favorecem a biodegradação, a destoxificação, a transformação e a imobilização dos constituintes dos resíduos, minimizando os riscos de contaminação ambiental (CETESB, 1993). De acordo com Ribeiro (2006), a camada superior do solo promove a degradação biológica da parcela orgânica do resíduo e transforma ou fixa a parcela inorgânica, presente no resíduo ou liberada durante a degradação.

Este processo se destaca por apresentar baixo custo de implantação e operação, e por possibilitar o tratamento e disposição final simultânea de vários tipos de resíduos, inclusive os perigosos (resíduos Classe I). Além do mais, o processo dispensa impermeabilização com camadas de argila ou mantas sintéticas, como também a implantação de sistemas de coleta de líquidos percolados (CETESB, 1993).

#### **3.5.5 Aterro**

O aterro garante um confinamento seguro em termos de poluição ambiental e proteção à saúde pública, desde que fundamentado em critérios de engenharia e normas operacionais específicas (CETESB, 1993). É uma forma de disposição barata e de tecnologia conhecida, além de apresentar capacidade de absorção diária de grandes quantidades de resíduos (Ribeiro, 2006). É indicado para receber resíduos que contenham poluentes passíveis de sofrer

alguma forma de atenuação no solo, seja por processos de degradação, seja por processos de retenção (filtração, absorção, troca iônica) (CETESB, 1993).

No Brasil, de maneira geral, a deposição dos resíduos sólidos é a alternativa mais utilizada. Dados publicados pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul (FEPAM, 2003), revelam que 85% dos resíduos perigosos gerados pelo setor de couro naquele Estado são encaminhadas para centrais de resíduos ou aterros industriais. Este valor representa a realidade, principalmente, dos curtumes de acabamento de couro. Os demais destinos para os resíduos do setor de couro podem ser vistos na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Destinação dos resíduos (Classe I) gerados por indústrias do setor do couro

<b>Destino</b>	<b>Quantidade (t/ano)</b>
Central de resíduos	58.424
Aterro industrial próprio	38.940
Outras formas de destino	12.229
Reaproveitamento/Reciclagem	4.016
Enviado para outros estados	2.931
Aterro industrial de terceiros	1.715

Fonte: FEPAM (2003)

Batman Jr. (2003) citando a entrevista concedida por César Barros, da Associação de Curtumes de Franca, para a Revista Couro Business (nº. 25/2002), afirma que o aterro Classe I cobra aluguel de 250 reais a 400 reais por tonelada de resíduo sólido armazenado, contra os 20 reais até 50 reais cobrados pelos aterros classe II.

### **3.5.6 Solidificação/Estabilização**

Segundo a USEPA (1999), solidificação e estabilização são nomes genéricos usados para denominar uma ampla gama de tecnologias que estão estreitamente relacionadas e que utilizam produtos químicos e/ou processos físicos para reduzir potenciais impactos negativos para o ambiente, provenientes da disposição inadequada de resíduos perigosos. Esses processos misturam resíduos, solos, lodos e outros, a agentes fixadores buscando imobilizar, tanto fisicamente como quimicamente, os constituintes perigosos daquelas substâncias. Sendo assim, são técnicas consideradas não destrutivas, pois apenas eliminam ou impedem a mobilidade dos contaminantes (USEPA, 1999; 2001).

A CETESB define a estabilização como sendo um estágio de pré-tratamento que transforma os constituintes perigosos de resíduos através de reações químicas que fixam elementos ou compostos tóxicos em polímeros impermeáveis ou em cristais estáveis,

mantendo-os nas suas formas menos solúveis ou menos tóxicas (CETESB, 1993). A estabilização pode, ou não, alterar a natureza física e as características do resíduo (CETESB, 1993; USEPA, 1999). De acordo com USEPA (1999; 2001), a estabilização refere-se a uma técnica que, quimicamente, reduz a periculosidade de resíduos convertendo os contaminantes para formas menos solúveis, móveis e tóxicas.

A solidificação é definida pela CETESB como sendo “uma forma de pré-tratamento que gera uma massa sólida monolítica de resíduo tratado, melhorando tanto sua integridade estrutural, quanto as suas características físicas, tornando assim mais fácil o seu manuseio e transporte” (CETESB, 1993, p. 86). A solidificação refere-se à técnica de encapsulamento, que não envolve necessariamente reações químicas entre os contaminantes e os reagentes de solidificação, mas pode ser conseguida através destas e/ou por processos mecânicos. A migração dos contaminantes é frequentemente reduzida pela diminuição da área exposta à lixiviação e/ou pelo revestimento dos resíduos com materiais de baixa permeabilidade (USEPA, 1999).

A solidificação/estabilização é considerada uma ferramenta importante no tratamento de substâncias perigosas contidas em resíduos industriais. Também, é uma maneira rápida e de baixo custo, que protege o meio ambiente das substâncias químicas nocivas, especialmente os metais (Glasser, 1997; Lin *et al.*, 1997; USEPA, 2001; Tachard, 2006). Alguns dos objetivos da estabilização/solidificação são: melhorar as características físicas e de manuseio dos resíduos; diminuir a área superficial através da qual possa ocorrer a transferência ou perda de poluentes; e limitar a solubilidade ou destoxificar quaisquer constituintes perigosos contidos no resíduo (CETESB, 1993).

Cabe ressaltar que a aplicação dessas tecnologias não se justifica para qualquer tipo de resíduo. Os mais indicados para receber esse tipo de tratamento são os resíduos perigosos e gerados em grandes quantidades, assim como, os resíduos inorgânicos, contendo metais pesados ou sais inorgânicos (CETESB, 1993).

Os processos de estabilização/solidificação existentes são classificados como fixação inorgânica e técnicas de encapsulamento. No primeiro caso, utiliza-se materiais como cimento, cal, silicatos e argilas. No segundo caso, são empregados polímeros orgânicos específicos (CETESB, 1993). Dentre esses materiais, os processos com cimento e a argila são os mais relatados e mais comumente utilizados na estabilização/solidificação de resíduos.

A técnica de encapsulamento em artefatos de construção civil é uma das mais promissoras, visto que este setor, além de excelente para incorporação de resíduos, o faz em grandes quantidades. Dentro deste setor, merece destaque a indústria de materiais cerâmicos,

em virtude de possuir elevado volume de produção e pela grande capacidade de absorver novos materiais como componentes na matéria prima (lodo de esgoto, resíduos de mineração, escória de siderúrgicas, pó de cimento, resíduo de galvanoplastia, entre outros). Esses resíduos têm sido avaliados na fabricação de telhas e tijolos, cimento, agregados leves, matriz de cimento *Portland* e componentes de mistura asfáltica (Menezes *et al.*, 2002b; Ingunza *et al.*, 2006).

As técnicas de transformação em vidro, produção de minerais sintéticos ou cerâmicos baseiam-se na fusão de resíduos com sílica ou outros materiais para formar vidro, material de silicato ou cerâmica. Os produtos obtidos são bastante seguros com relação à disposição final e não requerem nenhum tipo de contenção secundária, uma vez que a ação lixiviante da chuva é lenta nos vidros e nos silicatos cristalinos (CETESB, 1993).

De forma geral, os processos envolvendo cimento, cerâmica e o vidro têm adquirido importância econômica. As tecnologias envolvendo cerâmica e o vidro são consideradas as mais versáteis para tornar inertes os resíduos perigosos, porque elas destroem a matéria orgânica, imobilizam os metais pesados em uma matriz estável e são capazes de transformar suas composições químicas complexas em materiais úteis, com um potencial valor de mercado (Pelino, 2000). A técnica de ceramização para inertização e reaproveitamento de lodos e resíduos tem sido relatada em muitos trabalhos (Moreira *et al.*, 2001).

Segundo Basegio *et al.* (2000; 2001), a argila, em condições favoráveis de temperatura e concentração de reagentes, absorve e reage com os metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas, reduzindo a toxicidade do material final. Determinadas argilas são utilizadas para adsorver e fixar ânions e cátions específicos, por exemplo, bentonitas sódicas, para resíduos na forma inorgânica e o uso de argilas organofílicas para resíduos orgânicos (Pinto *et al.*, 2001).

Na incorporação em materiais cerâmicos a componente orgânica é queimada, contribuindo positivamente ao balanço de energia do processo de queima. Segundo Keller *et al.* (1997), a incorporação da serragem cromada aumenta a porosidade dos produtos acabados, e com até 6% de aditivo a resistência mecânica à compressão se mantém dentro das exigências de norma estabelecidas para materiais cerâmicos.

De acordo com Glasser (1997) e Pelino (2000), a imobilização em matrizes alcalinas como  $\text{Ca(OH)}_2$  e cimento *Portland* não exige tratamentos térmicos caros para tornar inertes os resíduos perigosos, possuem uma extensa documentação de uso e tecnologia acessível. A alcalinidade do material reduz solubilidade de muitos inorgânicos tóxicos ou perigosos e inibe os processos microbiológicos. O produto final é resistente aos agentes ambientais agressivos,

geralmente passa no teste de lixiviação e pode ser armazenado com segurança em aterros sanitários. No entanto, este processo encontra resistência em muitos países da União Européia, porque além da durabilidade das misturas de cimento não estar provada, o volume dessas misturas é maior do que o próprio resíduo, reduzindo assim a capacidade do aterro (Pelino, 2000).

Castilhos Jr. *et al.* (2001) encapsularam resíduos contendo cromo e zinco (galvanoplastia) em matrizes de cimento *Portland*. A viabilidade foi testada com base no protocolo francês de resíduos sólidos solidificados e ensaio de lixiviação (segundo a Norma Francesa NF X 31-210), e se apresentou satisfatória, visto que praticamente todos os parâmetros analisados se encontravam nos limites definidos por este procedimento. Os cálculos de eficiência do uso da técnica de solidificação com cimento, no que se refere aos ensaios de lixiviação, mostraram um grau superior a 99%, em todos os casos de estudo. Os autores destacam, em função destes resultados, a importância do pH da água de lixiviação, o qual pode alterar significativamente os resultados analíticos.

Wang & Vipulanandan (2000) avaliaram o efeito da adição do cromo (VI) (como  $K_2CrO_4$ ), na matriz de cimento e sua lixiviação. As concentrações testadas foram: 0,5%; 2%; e 5%. A adição do cromo aumentou o tempo de pega do cimento, por interferir no processo normal de hidratação, que foi afetado, pois parte do  $Ca^{+2}$  reagiu com o  $CrO_4^{-2}$  (a presença de 5% retardou em 14h). O aumento da concentração de cromo diminuiu a resistência à compressão. Os produtos de reação e as fases cristalinas foram identificadas e verificou-se a imobilização do cromo (VI) na matriz devido à formação de cromato de cálcio ( $CaCrO_4$ ), com baixa solubilidade. Os autores atribuem uma eficiência de 80% para o processo.

Basegio *et al.* (2000; 2002) incorporaram lodo de curtume na massa cerâmica utilizada na fabricação de produtos para construção civil, nas proporções de 10, 20 e 30% e avaliaram as conseqüências da adição deste rejeito nas propriedades físico-mecânicas (absorção de água, porosidade, retração linear e resistência mecânica) e sua inertização (baseada nos ensaios de lixiviação e solubilização). Os resultados demonstraram ser possível a incorporação de até 10% de lodo, sem causar danos ao meio ambiente.

Em outro trabalho, Basegio *et al.* (2001; 2002) avaliaram, além da lixiviação e solubilização, as emissões gasosas emanadas na queima de material adicionado de lodo de curtume. A incorporação máxima foi de 30% de resíduo, e a temperatura de queima foi de 1180°C. Os autores adicionaram, ainda, CaO para provocar a formação de  $CaSO_4$  e assim evitar o desprendimento de enxofre durante a queima, responsável pela liberação de odor

desagradável. O teor máximo de cromo total encontrado nas amostras gasosas foi de 0,02 mg/L e 0,01 mg/L de cromo (VI); houve emissões de compostos de enxofre, zinco e cloro.

Ainda, Basegio *et al.* (2006) avaliaram a imobilização do cromo presente nas cinzas da incineração da serragem de couro com o uso de alumina, com o objetivo de produzir um material refratário. O aumento de teor de cinzas, diminui a porosidade aparente e aumenta a resistência mecânica e a variação linear as amostras. A lixiviação e solubilização se mantiveram abaixo dos limites das normas estabelecidas para resíduos perigosos, entretanto, teores de cobre, cromo e fenol em várias amostras excederam os limites de uma maneira que o produto poderia ser considerado não-inerte. Os resultados obtidos mostraram a possibilidade deste tipo de tratamento para estes resíduos.

Pinto (2001) realizou estudo sobre estabilização por solidificação de resíduo de curtume contendo cromo, utilizando cimento, bentonita sódica e argila organofílica. A presença do cromo na matriz provocou uma diminuição na resistência à compressão e aumento na porosidade, mas a adição da bentonita sódica e da argila organofílica provocou melhora nos resultados para todos os ensaios. A argila adsorve o resíduo, se fixa ao cimento e reduz a lixiviação do material. O resultado do ensaio de lixiviação foi inferior ao exigido pela legislação ambiental. A autora concluiu que o sistema é viável.

Em outro estudo, Pinto (2005) avaliou a estabilização por solidificação em cimento de resíduos contendo metais pesados da indústria de curtume e do escoamento de água de chuva em ruas e estradas. Novamente, a autora utilizou, junto ao cimento, argilas com a propriedade de adsorver os metais pesados presentes nos resíduos. Os resultados mostraram que os resíduos participam da hidratação do cimento, retardando e/ou reagindo com alguns dos compostos do cimento. A presença das argilas favoreceu o encapsulamento dos metais pesados, comprovado pelos ensaios de resistência à compressão e de lixiviação, que permaneceram dentro dos valores exigidos pela legislação ambiental brasileira. Assim sendo, a autora confirmou a viabilidade do processo no tratamento de resíduos contendo metais pesados.

Em estudo realizado por Swarnalatha *et al.* (2006), as cinzas da incineração de resíduos de curtume contendo cromo foram estabilizadas/solidificadas em matrizes de cimento *Portland* e gesso. Os resultados mostraram que a adição da cinza melhorou a capacidade de fixação metálica.

Fujikawa (2002) trabalhou com o resíduo denominado serragem cromada. O autor incorporou tal resíduo na fabricação de materiais para construção civil, sendo tijolos cerâmicos queimados, tijolos de solo-cimento e corpos de prova cilíndricos de concreto e

realizou testes de resistência à compressão, absorção de água, solubilização e lixiviação. Para os tijolos de argila, encontrou resistências variando de 3,5 a 5,8 MPa, absorção de água abaixo de 20% e ensaio de solubilização e lixiviação classificando o resíduo como Classe II – não inerte (NBR 10.004/87). Nos corpos de prova de concreto, a resistência caiu bruscamente quando da adição do resíduo (de 5,0 até 1,6 MPa contra 20 MPa do concreto puro, aos 28 dias) e solubilização e lixiviação, classificando-o como resíduo inerte.

Souza *et al.* (2007) avaliaram a capacidade da argila de incorporar o cromo presente nas aparas de couro. Prepararam corpos de prova contendo 3%, 6% e 9% de aparas de couro, que foram queimados a 800°C e 1100°C. Os dados obtidos apontam para a viabilidade de incorporar os resíduos de aparas de couros em produtos cerâmicos de construção, conferindo a eles uma alternativa de descarte tecnicamente viável.

Valente *et al.* (2001) incorporaram até 5% em peso de resíduos de couro triturados provenientes do setor de calçado, na argila para produção de tijolos. Os produtos foram submetidos a ensaios de resistência mecânica, eflorescência, teor de cromo ao longo do processo de incorporação e ensaios de lixiviação. Não foram verificadas perdas de cromo por volatilização durante a queima e as concentrações de cromo no lixiviado foram consideradas desprezíveis, indicando um processo de estabilização/retenção pelo material cerâmico. Houve redução da resistência, aumento da porosidade e ausência de eflorescências nos corpos de prova.

Soares *et al.* (2001) estudaram a adição de serragem de couro curtido ao cromo na matéria prima para produção de cerâmica vermelha. Os corpos de prova foram moldados por extrusão nas proporções de 5%, 10% e 15% de resíduo na mistura, além dos corpos de prova de argila pura, e queimados nas temperaturas de 800°C, 900°C, 950°C e 1050°C. Os autores observaram crescimento da resistência nas proporções de 5% e 10% e decréscimo na proporção de 15%.

Moreira *et al.* (2001) avaliaram o efeito da adição do lodo gerado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de uma indústria têxtil em massa cerâmica para fabricação de materiais de construção (0%, 5% e 10% em peso de resíduo, queimados a 1000°C, 1050°C e 1100°C). Além da caracterização das matérias-primas e das amostras, que incluíram umidade, composição química e mineralógica, análises térmicas, propriedades físicas entre outros, os autores ainda realizaram testes preliminares de lixiviação e concluíram que é possível obter materiais de construção com boas propriedades mecânicas utilizando a quantidade apropriada de argila e lodo, e uma curva de queima adequada.

Menezes *et al.* (2002a) incorporaram rejeitos da serragem de granitos na massa cerâmica para produção de blocos e revestimentos cerâmicos. A adição dos resíduos provocou elevação na absorção de água e redução na resistência à compressão simples dos blocos cerâmicos. Entretanto, os autores conseguiram produtos com características dentro das especificações da normalização brasileira, tanto para blocos, como para revestimentos cerâmicos.

Yoshimura *et al.* (2005) avaliaram os efeitos da adição de metais tóxicos a massas cerâmicas, com relação à estabilidade ambiental. Além da lixiviação dos materiais, avaliaram também as características físicas dos corpos de prova conformados. As massas foram preparadas com adição individual dos metais cádmio, chumbo, cromo, cobre, níquel, zinco, manganês e cobalto, em proporções de 0,3%, 1%, 3% e 10% na forma do respectivo óxido e foram sinterizadas em três temperaturas entre 650°C e 1050°C. Com relação às propriedades físicas, os autores observaram efeito fundente dos óxidos e/ou o efeito de incremento na resistência mecânica. Quanto à lixiviação, de forma geral, o teor de metal lixiviado aumentou com o aumento do teor de óxido adicionado e diminuiu com o aumento da temperatura de queima. Os autores afirmam que o processo de incorporação dos metais às massas cerâmicas é viável para a sua estabilização.

Duchesne & Laforest (2004) afirmam que a estabilização/solidificação é uma ferramenta eficaz no tratamento de diferentes resíduos, no entanto, existe uma falta de fixação química sobre as concentrações de cromo, especialmente a forma hexavalente, que permanece livre no lixiviado. Por isto, avaliaram o efeito de diferentes aglomerantes sobre a fixação de íons cromo, analisando o lixiviado. Para tal, foram utilizados dois tipos de cimento e um subproduto da fabricação de ferro (escória de alto forno). Eles foram colocados em contato com soluções sintéticas contendo 20 ou 40 ppm de cromo. Os resultados mostraram que todos os ligantes foram eficazes, mas a amostra contendo apenas escória foi a mais eficaz, reduzindo o teor de cromo abaixo dos limites de detecção.

Olmo *et al.* (2001) utilizaram planejamento fatorial ( $2^{4-1}$ ) para avaliar a influência de quatro óxidos metálicos (ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sob uma matriz de cimento *Portland*, em relação a densidade, tempo de pega, força de compressão e água não combinada. Os resultados demonstraram que o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não afeta a força de compressão dos produtos; apenas um ligeiro aumento da força de compressão pôde ser observado a 56 dias. Com relação ao tempo de pega, a mistura contendo 2,5% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não retardou o tempo, entretanto, seu efeito global é importante, pois sua interação com os outros óxidos metálicos retardou a pega dos produtos.

Lin *et al.* (1997) estudaram a estabilização/solidificação do cromo (solução sintética preparada com  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) junto ao cimento *Portland* tipo I e silicato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , abrevia-se:  $\text{C}_3\text{S}$ ). Os pesquisadores confirmaram que íon cromo é facilmente incorporado nos materiais e isso afeta o processo de hidratação e os produtos. A formação de  $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$  e  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$ , determinadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Difração de raios-X (DRX), indica uma interação entre Cr, Si e Al e uma possível substituição de Si por Cr.

Maragno & Povinelli (2001a) investigaram a possibilidade do uso do lodo de curtume em bloquetes para pavimentação. As peças foram moldadas com lodo seco a  $110^\circ\text{C}$ , lodo úmido, areia comum, brita nº1 e cimento *Portland* CP II-E-32, e submetidos ao ensaio de resistência mecânica (tempos de cura: 7, 28 e 90 dias) e Abrasão Los Angeles (tempo de cura de 90 dias). O trabalho não especifica a quantidade de lodo incorporado, mas os resultados de resistência à compressão revelaram queda quando da adição de tal resíduo. A resistência dos bloquetes apresentou tendência de crescimento com o aumento do tempo de cura, e os bloquetes moldados com lodo seco, quando comparados aos moldados com lodo úmido, apresentaram melhor desempenho (28Mpa e 22Mpa, aos 90 dias, respectivamente), no entanto, nenhum deles atingiu o mínimo especificado pela norma (35MPa para solicitações normais de tráfego). Os autores destacam, frente à proximidade dos valores de resistência, a possibilidade de se utilizar o lodo úmido, facilitando e ampliando sua utilização no canteiro de obras.

Em outro trabalho, os mesmos autores (Maragno & Povinelli, 2001b) produziram corpos de prova utilizando lodo de curtume e cimento, nas razões 5:1, 2:1 e 1:1 (relação cimento/resíduo, em massa) e investigaram se haveria diferença em se utilizar o lodo seco a  $110^\circ\text{C}$  somente moído em confronto com o lodo moído e peneirado, frente ao ensaio de solubilização (com base na NBR 10.006/1987), para os tempos de cura de 7, 28, 90 e 365 dias. Os resultados revelaram que o peneiramento do lodo, e a conseqüente retirada de parte da matéria orgânica, propiciaram uma melhor fixação do cromo na matriz solidificada com cimento, e que as matrizes podem ser enquadradas, segundo a NBR 10.004/87, na categoria dos resíduos não perigosos – inertes (classe III), pois, na maioria dos resultados, em quatro semanas os valores obtidos encontravam-se abaixo do limite constante na norma.

Tachard *et al.* (2006), adicionaram serragem de couro em argamassa de cimento *Portland*. A serragem sofreu dissolução prévia em ácido fosfórico aquecido, visando melhorar o desempenho dos produtos. Os autores observaram retardo acentuado do tempo de pega das pastas contendo serragem tratada e atribuíram, a este fato, a queda da resistência à

compressão dos corpos-de-prova contendo resíduo. Houve um pequeno aumento da porosidade, indicando a importância do pré-tratamento da serragem. Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização certificaram que, para a dosagem estabelecida (10% em massa de cimento), o cromo permanece estabilizado quimicamente na matriz.

### 3.6 Cerâmica

A cerâmica é o material artificial mais antigo produzido pelo homem, existindo a cerca de dez a quinze mil anos. Palavra derivada do grego "kéramos", que pode ser entendido como "terra queimada" ou "argila queimada", faz referência à manufatura de objetos em barro, posteriormente cozidos (ANFACER; Enciclopédia Itaú Cultural de Artes Visuais, 2008).

Originalmente, o termo era aplicado às porcelanas e cerâmicas, mas, recentemente, vem fazendo referência aos não-metals, materiais inorgânicos incluindo produtos refratários, vidros e cimentos. Tanto é que, segundo a definição apresentada pela Associação Brasileira de Cerâmica, o termo "Cerâmica" compreende todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico, em temperaturas elevadas (ABC; Brasil Cultura, 2008).

Existem diversas formas de se classificar os materiais cerâmicos, devido à amplitude e heterogeneidade do setor. No Brasil, a Associação Brasileira de Cerâmica divide o setor em subsetores ou segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Sendo assim, têm-se os seguintes segmentos: Cerâmica Vermelha; Materiais de Revestimento; Cerâmica Branca; Materiais Refratários; Isolantes Térmicos; Fritas e Corantes; Abrasivos; Vidro, Cimento e Cal e Cerâmica de Alta Tecnologia/Cerâmica Avançada.

A Cerâmica Vermelha compreende os materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno (ABC, 2008). Essa é a área de interesse do presente trabalho, e de interesse de muitas empresas, pois possibilita o uso de produtos alternativos, já que utiliza matérias-primas locais (argilas e siltes argilosos) com alto teor de impurezas, além de apresentar, em geral, processo produtivo bastante simplificado (Ingunza *et al.*, 2006).

### 3.6.1 Matéria-prima para Cerâmica

Na cerâmica tradicional de base argilosa a massa é composta de matérias-primas plásticas e não-plásticas, conformadas por processos úmidos, plásticos e secos, e queimadas em variadas faixas de temperatura. Cada matéria-prima desempenha uma ou mais funções específicas e interage com os demais componentes, gerando as características e comportamentos gerais das massas (Cabral Jr., 2003).

As matérias-primas plásticas, representadas principalmente pelas argilas e caulins, proporcionam moldabilidade à massa e resistência mecânica a cru, são agentes de suspensão em meio aquoso e agentes de ligação à verde, participam da retração durante a secagem, transformam-se em compostos predominantemente cristalinos e definem a cor do corpo cerâmico (Cabral Jr., 2003).

As matérias-primas não-plásticas, representadas principalmente pelo quartzo (e outros minerais de sílica), feldspato (e rochas feldspáticas) e carbonatos, diminuem a retração e otimizam o processo de secagem das peças, além de desempenharem um papel relevante no processamento térmico, controlando as transformações, deformações e a sinterização. Nesta etapa, os minerais são responsáveis por ações específicas e podem ser agrupados em inertes, vitrificantes e fundentes. O mineral inerte (chamote, sílica, cinzas naturais, cinzas volantes, escoria de alto forno) diminui a plasticidade, diminui a retração, constitui o esqueleto da peça e aumenta a porosidade. O vitrificante (sílica: areia quartzosa; quartzo e quartzito) forma a fase vítrea e o fundente (carbonatos, feldspato e rochas feldspáticas, filito e filossilicatos fundentes) abaixa a temperatura da fase vítrea (Cabral Jr., 2003).

### 3.6.2 Conceito de Argila

Segundo Gomes (1988), argila é uma rocha constituída essencialmente por minerais argilosos, mas pode conter minerais não argilosos, matéria orgânica e outras impurezas. Apresenta três características físicas importantes: possui elevada quantidade de partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e) menor ou igual a 2 $\mu$ m; torna-se plástica quando misturada em água; torna-se consistente e rígida quando seca e adquire grande dureza quando queimada a temperatura elevada (superior a 1000°C).

De acordo com Coelho *et al.* (2007), argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebe o nome de argilominerais. Da mesma maneira, Gomes (1988) diz que os minerais argilosos ou argilominerais são constituintes e característicos das

argilas. São partículas extremamente finas e de natureza cristalina que conferem às argilas as suas propriedades mais notáveis, como a plasticidade, a retração e a resistência mecânica, entre outras (SENAI, 2007). Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais (Santos, 1989), uma vez que existem cerca de 40 argilominerais (Coelho *et al.*, 2007).

Quimicamente, os argilominerais são silicatos hidratados que podem conter cátions de Al, Mg, Fe, Ca, K e outros, e que estruturalmente se apresentam em camadas e folhas ou ainda, mais raramente, em cadeias ou fitas (Gomes, 1988). De igual maneira, para Santos (1989), os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, podendo conter ainda, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos.

Os argilominerais são comumente identificados por difração de raios-X e classificados segundo critérios estabelecidos pela *Association Internationale pour l'Étude des Argiles*, que recomenda a subdivisão dos argilominerais cristalinos em duas classes gerais: silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar e silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos com estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita, este último também chamado atapulgita. Dessa forma, a maior parte dos argilominerais encontrados na natureza apresenta estrutura lamelar (Aguilar *et al.*, 2002; Santos, 1989).

Por terem natureza cristalina, os princípios básicos da química estrutural e da cristalografia aplicam-se integralmente a eles. Os grupos fundamentais com os quais se constroem todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos, que têm em seus vértices, átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente  $\text{Si}^{+4}$  e  $\text{Al}^{+3}$ , ocasionalmente  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$ , nos grupos tetraédricos e  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ , ocasionalmente  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Li}^{+}$ , nos grupos octaédricos (Santos, 1989).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar camadas ou folhas hexagonais contínuas (Figura 3.2a-b). Os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas ou folhas octaédricas (Figura 2c-d). Essas folhas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente (Santos, 1989). Por essa razão, os argilominerais são muitas vezes chamados “silicatos em camadas” (“layer silicates”) e “filossilicatos” (Coelho *et al.*, 2007).

Os principais argilominerais encontrados nas argilas para cerâmica vermelha são caulinita, montmorilonita e illita. Estes, por sua vez, caracterizam as argilas em refratárias, caulins, argilas de várzea, folhelhos argilosos, bentonita, etc. (SENAI, 2007).

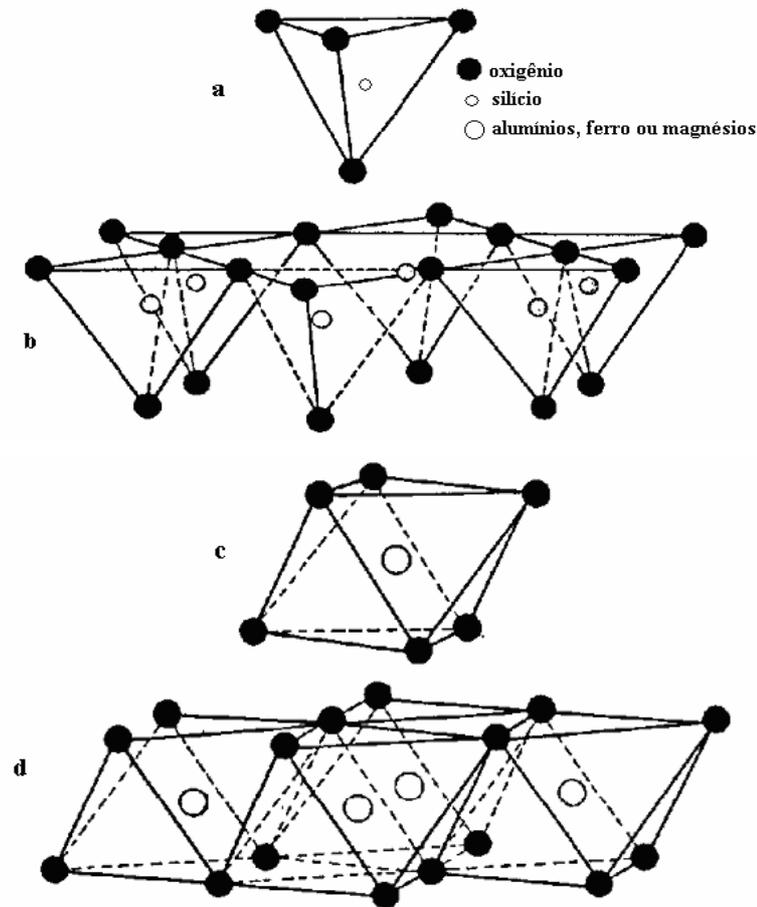


FIGURA 3.2 – Unidades estruturais dos argilominerais: (a) Tetraedro de  $\text{SiO}_4$ ; (b) Folha em arranjo hexagonal de tetraedros; (c) Octaedro e (d) folha em arranjo hexagonal de octaedros  
Fonte: Adaptado de Santos (1989)

O argilomineral caulinita é o mais frequentemente encontrado na natureza. É formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1, ou seja, cada camada consiste em uma folha de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedros  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , também chamada folha de gibsite, que se ligam em uma única camada por meio de um oxigênio em comum (Santos, 1989). A presença desse argilomineral na massa cerâmica aumenta seu ponto de sinterização (confere refratariedade à massa) e diminui sua plasticidade (SENAI, 2007).

Os argilominerais do grupo da montmorilonita se constituem por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Santos, 1989). A presença desse grupo torna a massa cerâmica higroscópica, elevando a plasticidade da mesma, pois possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, além de apresentar grandes variações em suas propriedades físicas (SENAI, 2007).

O argilomineral illita, apresenta estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, porém a illita apresenta uma substituição maior de alumínio por silício, aumentando a carga da estrutura cristalina e o cátion neutralizante é o potássio (Santos, 1989). Este argilomineral

confere um efeito fundente na massa, portanto, quanto mais ilita tiver, menor será o ponto de sinterização. A ilita não interfere na plasticidade da argila (SENAI, 2007). A Figura 3.3 apresenta a estrutura desses três argilominerais.

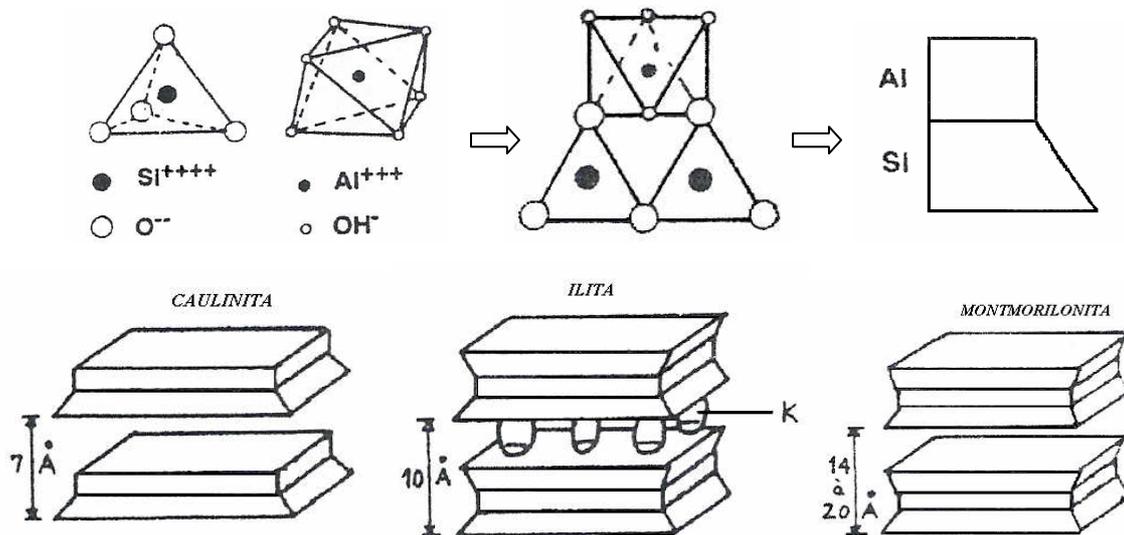


FIGURA 3.3 – Estrutura lamelar dos minerais argilosos mais comuns da argila  
Fonte: Adaptado de SENAI (2007)

Além dos argilominerais, as argilas ainda possuem em sua composição certa quantidade de materiais estranhos ou impurezas, que se misturam durante sua formação. Alguns são constituídos de resíduos minerais provenientes das rochas originais, outros se juntaram às argilas durante seu transporte. Como exemplo desses minerais tem-se o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), as micas, os feldspatos, os calcários, a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a calcita, a dolomita e outros minerais residuais, além de minerais não cristalinos ou amorfos. Também constituem impurezas nas argilas, os sais solúveis e a matéria orgânica (SENAI, 2007; Santos, 1989).

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) ocorre sobretudo na forma de quartzo, que é um mineral abundante na natureza (aproximadamente, 12% em volume), cuja estrutura cristalina se constitui de um retículo tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ligados a uma estrutura compacta. Aparece em maior quantidade em argilas e folhelhos. O quartzo alfa (ou simplesmente quartzo) é a forma estável da sílica em temperatura abaixo de  $573^\circ\text{C}$ , cristalizada no sistema trigonal. A transformação do quartzo- $\alpha$  para o quartzo- $\beta$  (em  $573^\circ\text{C}$ ) é apenas uma mudança de ângulos de ligação entre os tetraedros vizinhos, com o conseqüente ajuste de distâncias interatômicas, como mostra a Figura 3.4.

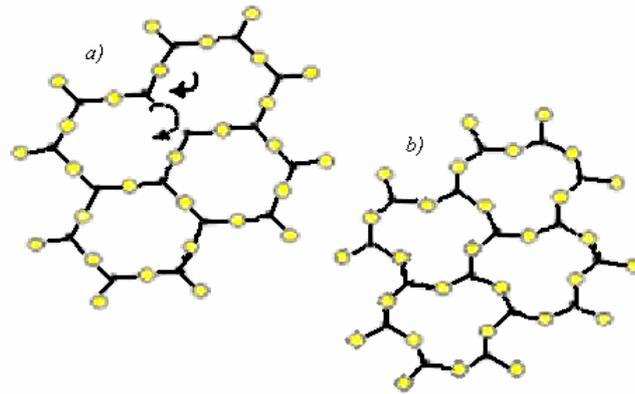


FIGURA 3.4 – Transição de fase do quartzo: a) quartzo  $\alpha$  e b) quartzo  $\beta$   
 Fonte: Santos (2007)

Para a indústria cerâmica, esta mudança reversível de fase do quartzo- $\alpha$  para o quartzo- $\beta$  é muito importante, pois a rapidez da transformação com violenta expansão de volume e retração decorrente da reação inversa pode ocasionar rupturas, trincas ou tensões nos materiais que contém quartzo.

### 3.6.3 Caracterização das Argilas

A caracterização dos materiais pode ser realizada através de variadas técnicas e métodos analíticos. Esta caracterização é importante, pois torna possível conhecer os materiais com que se vai trabalhar e, assim, dosá-los da melhor maneira a fim de se obter a mistura mais apropriada para cada tipo de processo e produto.

Buscando caracterizar as matérias-primas utilizadas neste trabalho, determinou-se a composição química e mineralógica (fundamentadas nos resultados da Fluorescência de Raios-X - FRX e da Difração de Raios-X - DRX), seu comportamento térmico (Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC, Análise Termogravimétrica – ATG e Análise Termomecânica - TMA) e sua plasticidade. Os itens a seguir apresentam mais detalhes acerca dessas técnicas.

#### 3.6.3.1 Composição química e mineralógica

De acordo com Montedo *et al.* (2000 *apud* Ingunza *et al.*, 2006), a composição química da matéria-prima é bastante importante pois, a partir dela, pode-se verificar, entre outras coisas, o comportamento dos materiais em função da temperatura (perda de substância

durante as fases de pré-aquecimento e queima), a influência dos vários elementos químicos sobre a resistência mecânica e o lixiviado dos resíduos cerâmicos.

Santos (1989) argumenta que a análise química fornece dados fundamentais que são de grande utilidade industrial e científica, ainda que não permita uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila. De igual maneira, para Gomes (1988), esses dados e interpretações, só por si, podem ser insuficientes se as características cristaloquímicas das espécies minerais presentes, bem como suas quantidades relativas, não forem conhecidas. Por tal motivo, devem ser analisadas em paralelo com resultados de outras técnicas, como difração de raios-X, análises térmicas, microscopia ótica e eletrônica, etc.

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica analítica utilizada para identificar e determinar as concentrações dos elementos presentes nos sólidos, nos pós e nos líquidos. Isto é conseguido através da observação da energia emitida em forma de um fóton secundário de raio-X, fenômeno conhecido por fluorescência.

O fenômeno da fluorescência ocorre quando os átomos da amostra são irradiados com fótons preliminares de alta energia do raio-X, fazendo com que seus elétrons sejam ejetados na forma de fotoelétrons, criando vazios em um ou mais orbitais. Estes vazios tornam o átomo instável e, para restaurar a estabilidade, os vazios nas camadas internas são preenchidos por elétrons das camadas mais externas, ocasião em que o fenômeno da fluorescência pode ocorrer (Ingunza *et al.*, 2006). A determinação pode ser feita porque o comprimento de onda do fóton é característico de cada tipo de transição, e a intensidade de emissão desses fótons é proporcional à concentração do elemento responsável na amostra.

Quanto à difração de raios-X (DRX), para Gomes (1988), é a técnica que fornece informações amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes em uma argila, além de ser uma análise não destrutiva, rápida e muito versátil; só não pode ser aplicada a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente.

Segundo Bracewell *et al.* (1970 *apud* Ingunza *et al.*, 2006), a DRX é o único método que pode determinar qualitativa e quantitativamente informações de componentes presentes em uma amostra sólida. O método é baseado no fato de que o padrão de difração de raios-X é único para cada substância cristalina. O diagrama DRX mostra o modelo de difração da radiação X nos planos estruturais, que pode ser comparado em um banco de dados, identificando a substância mesmo se ela fizer parte de misturas mais ou menos complexas com outras espécies (Gomes, 1988).

### 3.6.3.2 Análises Térmicas

Análises Térmicas é o nome dado a um conjunto de técnicas termo-analíticas que investigam transformações físico-químicas (como solidificação, fusão, evaporação, transições vítreas, mudanças na estrutura cristalina, na porosidade, na cor, no tamanho, reações de decomposição, adsorção/desorção, oxidação) e/ou mecânicas (como aumento da resistência à compressão, à tração, à abrasão, etc.) que ocorrem em função da temperatura (Santos, 2007; Brown, 1988 *apud* Ingunza *et al.*, 2006).

As mudanças nas propriedades decorrem de reações químicas provocadas pelo aumento da temperatura e variam de acordo com a matéria-prima utilizada. As principais reações são: desidratação; calcinação; oxidação; formação de silicatos e sinterização (SENAI, 2007).

A desidratação é a perda da umidade existente na peça. Essa umidade pode estar como água livre ou de plasticidade, que é aquela que está dispersa entre as partículas, separando-as, lubrificando-as e conferindo-lhes plasticidade; água adsorvida ou intersticial, aquela que está adsorvida na superfície dos argilominerais; e a água de constituição, que está ligada quimicamente com a sílica e o alumínio dentro do cristal do argilomineral.

Calcinação é o nome dado às reações que provocam perda de massa na forma de gases, transformando a estrutura cristalina e a composição química da peça.

As reações de oxidação ocorrem quando elementos químicos presentes na peça se ligam com o oxigênio da atmosfera do forno.

A formação de silicatos ocorre quando a sílica reage com elementos fundentes. Estas reações proporcionam ao corpo cerâmico as características de dureza, estabilidade, cor e resistência aos vários agentes físicos e químicos. Portanto, o corpo cerâmico só é obtido após a queima de no mínimo 700°C devido ao início das reações de sinterização.

A sinterização é o fenômeno que promove a união entre as partículas (grãos) da cerâmica, através da difusão atômica para os contornos dos grãos, da coalescência e ainda, através da formação de vidro. Esses três fenômenos serão explicados mais detalhadamente, visto que a sinterização é de grande importância, pois promove um incremento de diversas propriedades na cerâmica. A Figura 3.5 demonstra o fenômeno da sinterização sobre os poros do material.

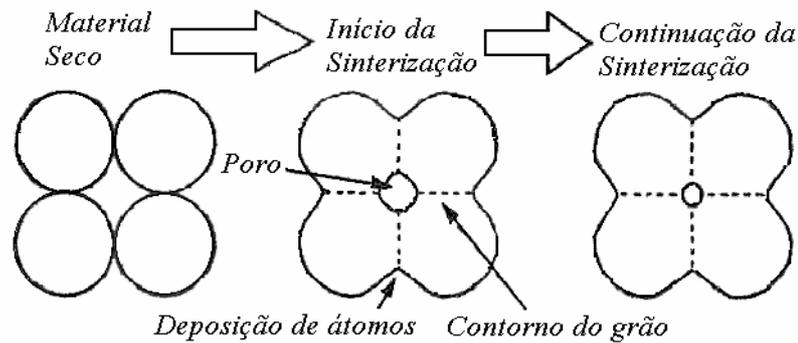


FIGURA 3.5 – Sinterização das partículas, mudança de forma e redução no tamanho dos poros

Fonte: SENAI (2007)

Após a conformação, as partículas (grãos) de cerâmica tocam umas nas outras. Quando se eleva a temperatura do material, as regiões de contato entre estas partículas (contornos de grãos) tornam-se muito energéticas, e a natureza age de modo a reduzir as elevadas energias. Quando a temperatura atinge um determinado nível chamado temperatura de sinterização, os átomos adquirem mobilidade e podem se deslocar através do material. Inicia-se, portanto, a sinterização. Como os átomos podem se mover dentro dos grãos (difusão), vão se depositar nos contornos de grãos para reduzir seu nível energético. Depositando-se nestas regiões, ligam umas partículas às outras. Esta união entre partículas eleva a resistência mecânica da cerâmica e diminui sua porosidade e absorção de água, dentre outras transformações em suas propriedades. Grãos pequenos são engolidos por grãos maiores, o que é chamado de coalescência (SENAI, 2007).

Determinadas temperaturas também podem formar líquidos, quando há a presença de substâncias fundentes na composição química do material. Estes líquidos escorrem e depositam-se no encontro e contorno dos grãos. Quando o líquido se resfria, vira vidro e promove forte união entre os grãos. Portanto, a fase vítrea (líquida) também atua na união dos grãos e na redução da porosidade da cerâmica, ao preencher estes vazios (SENAI, 2007).

A queima da cerâmica pode ser dividida em quatro fases: esquentar ou pré-aquecimento; fogo forte ou caldeamento; patamar e resfriamento. Todas essas reações e transformações citadas acontecem no decorrer dessas fases, em determinadas faixas de temperatura, como pode ser visto na Tabela 3.2. Vale ressaltar que diferentes argilas sofrem transformações em diferentes temperaturas.

Os argilominerais e minerais também sofrem reações específicas em determinadas temperaturas. Em razão da argila utilizada nesse trabalho apresentar em sua composição

química os argilominerais caulinita e illita/mica, além do mineral quartzo, julga-se necessário também apresentar as principais reações sofridas por eles em função da elevação da temperatura.

TABELA 3.2 – Fases da queima, reações e transformações associadas e observações relevantes

Fases da queima	Reações, transformações e observações importantes
<b>Esquente</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Acima de 100°C: elimina-se água residual;</li> <li>▪ A 200°C: elimina-se água adsorvida;</li> <li>▪ De 100°C a 350°C: perda de água da matéria orgânica;</li> <li>▪ Entre 350°C e 650°C: queima da matéria orgânica e dissociação de compostos sulfurosos presentes na massa;</li> <li>▪ A 573°C: transformação de fase do quartzo;</li> <li>▪ Entre 450°C e 650°C: eliminação de água de constituição.</li> </ul>
<b>Fogo forte</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Entre 600 e 700°C: há uma pequena sinterização da argila;</li> <li>▪ A partir de 700°C: reação química da sílica e alumina com os fundentes, formando alumino-silicatos complexos.</li> <li>▪ Acima de 770°C: começa a haver formação de líquido nas argilas, mas na maioria das argilas pouco líquido se forma a temperaturas inferiores a 1000°C;</li> <li>▪ Entre 700 e 950°C: quando há presença de carbonatos no material, estes se dissociam, eliminando gás carbônico;</li> <li>▪ Acima de 1000°C: sinterização do material, proporcionando a consolidação do produto. Prosseguindo-se o aquecimento, chegar-se-ia a completa fusão do corpo cerâmico.</li> </ul>
<b>Patamar</b>	É a manutenção, por um determinado tempo, da temperatura ideal de sinterização. É fundamental para reduzir os gradientes térmicos no interior do forno e para garantir que o calor penetre completamente no interior da cerâmica.
<b>Resfriamento</b>	O resfriamento deve ser lento, principalmente entre 600°C e 350°C pois podem ocorrer trincas.

Fonte: Adaptado de SENAI (2007)

A caulinita normalmente perde água de umidade e água adsorvida a 100°C. A reação de desidroxilação (eliminação da água de constituição) inicia-se a 450°C e termina por volta de 600°C; nessas condições, forma-se a metacaulinita (Santos, 1989). Apresenta dilatação fraca até cerca de 520°C, onde tem início a primeira grande retração devido à eliminação de água de constituição. A 650°C ocorre retardamento na retração, devido à dilatação do metacaulim que está se formando. Entre 700 e 950°C, ocorre a decomposição de carbonatos. A cerca de 920°C, há uma segunda forte retração devido à destruição do metacaulim. Acima de 1070°C a rápida contração é indicativo de processo de sinterização.

Com relação à illita, entre 100°C e 200°C, existe um pequeno pico endotérmico, devido a água que parece estar intercalada entre camadas. Illitas provenientes de sedimentos ou folhelhos contêm, geralmente, matéria orgânica, cuja combustão produz pico exotérmico entre

200°C e 400°C e sulfetos, cuja combustão produz pico exotérmico a 450°C, se houver abundância de oxigênio (Santos, 1989).

A principal característica da presença do mineral quartzo é referente à transformação reversível do quartzo- $\alpha$  em quartzo- $\beta$ , que ocorre a 573°C. Essa transformação é responsável por uma dilatação acentuada, com aumento no volume entre 0,8% e 1,3%. Após 600°C, o volume permanece constante com o aumento da temperatura. Quanto maior o teor de quartzo, maior será a dilatação da argila na faixa de temperatura até 600°C (Rodrigues, 1998).

Dentre as técnicas termo-analíticas disponíveis para caracterização térmica, três foram utilizadas neste trabalho: a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Análise Termomecânica (TMA).

A DSC mede diretamente a variação de energia na amostra (mais adequado para medições quantitativas do calor de reação e transição, calor específico, etc.). De acordo com Daniels (1973), Ionashiro (1989) e Giolito (1974, p.16) “é um método termoanalítico diferencial, no qual, os valores das ordenadas em qualquer temperatura (ou tempo) são diretamente proporcionais ao fluxo diferencial de calor entre a amostra e um material inerte de referência”.

A TGA revela as modificações de massa de uma substância em função da temperatura ou tempo. Estas modificações podem ter duas causas: decomposição e oxidação (Gomes, 1988; Ingunza *et al.*, 2006; Daniels, 1973). As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho) permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo (Giolito, 1974; Shimadzu, 1989b). A análise térmica constitui uma ferramenta importante na produção cerâmica, permitindo quantificar a perda de massa no processo de queima das peças. Estas perdas devem ser compensadas pela sinterização dos componentes, caso contrário, geram poros e perda de qualidade no produto final (Ingunza *et al.*, 2006). Complementando o que foi dito sobre a combustão de matéria orgânica e sulfetos, essa pode ser identificada através da TGA, pois ocorre perda de massa. Quando compostos orgânicos começam a se decompor, produzem CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, etc., deixando carbono livre na argila queimada. Quando todo o vapor de água é expulso e o oxigênio penetra nos poros, inicia-se a combustão do carbono (Rodrigues, 1998).

A TMA monitora as mudanças dimensionais sofridas por um corpo de prova quando aquecido progressivamente (Santos, 2007). Com um adequado esquema de aquecimento e controle da temperatura do forno, podem-se evitar deformações, fissuras e rupturas das peças durante a queima (Ingunza *et al.*, 2006; Gomes, 1988). Além disso, proporciona informações

sobre as dimensões convenientes que o corpo cerâmico deve apresentar inicialmente a fim de se obter um produto final com as dimensões desejáveis (Gomes, 1988).

### 3.6.3.3 Propriedades Físicas

Para avaliar a possibilidade de utilização do resíduo na indústria cerâmica, os corpos de prova tiveram as seguintes propriedades físicas determinadas: Índice de Plasticidade, Massa Específica Aparente, Variação Linear Dimensional, Absorção de Água, Perda de Massa ao Fogo, Porosidade Aparente e Resistência Mecânica.

#### 3.6.3.3.1. Índice de Plasticidade (Ip)

Os limites de Atterberg, também conhecidos como limites de consistência, são um método de avaliação da natureza dos solos. Representam diferentes teores de umidade que dividem os estados de consistência de um solo, e têm por finalidade, caracteriza-los segundo o seu tipo, suas propriedades e sua plasticidade. Sendo assim, tem-se o limite de liquidez (limite que separa o estado líquido do plástico), o limite de plasticidade (que separa o estado plástico do semi-sólido) e o limite de contração (que separa o estado semi-sólido do sólido) (Stancati *et al.*, 1981). O estado líquido é caracterizado pela fluidez de um solo, quando este apresenta umidade bastante elevada. À medida que esta umidade diminui, o solo perde a capacidade de fluir, porém se molda com facilidade e mantém a forma moldada. Esta propriedade caracteriza o estado plástico de um solo. Não cessada a perda de água, o estado plástico dá lugar ao estado semi-sólido, onde o solo não mais conserva a forma moldada, desmanchando-se ao ser trabalhado. Por fim, se continuar a perder umidade, este solo passa gradualmente do estado semi-sólido para o sólido (Caputo, 1988).

A Figura 3.6 ilustra esquematicamente esses estados físicos, chamados estados de consistência, e suas fronteiras, ou sejam, os limites de consistência.



FIGURA 3.6 – Estados e limites de consistência

Fonte: Adaptado de Caputo (1988)

O limite de liquidez e o limite de plasticidade são de determinação mais freqüente, além de serem utilizados para a elaboração de sistemas de classificação do solo (Stancati *et al.*, 1981).

O Índice de Plasticidade de Atterberg está fundamentado no comportamento das argilas frente à presença de água. Em geral, quanto mais plástica for a argila, maior será sua tolerância à água até atingir a fluidez (Gomes, 1988). Segundo Caputo (1988), a plasticidade é a maior ou menor capacidade de moldar um solo, sob certas condições de umidade, sem variação de volume. É definida, normalmente, como uma propriedade dos solos e depende de outros fatores além da presença de água, como a granulometria do material, a forma das partículas, a película de água ao redor das partículas e suas densidades, a presença de substâncias não argilosas (Santos, 2007).

Determina-se o índice de plasticidade de Atterberg (IP) através da diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade, de acordo com a eq. (3.1):

$$IP = LL - LP \quad (3.1)$$

Segundo Gomes (1988), o limite de liquidez é dado pelo teor de água (em %) acima do qual a massa argilosa flui como um líquido quando ligeiramente agitada e o limite de plasticidade é dado pelo teor de água (em %) acima do qual a massa de argila pode ser enrolada em rolos com cerca de 3 a 4mm de diâmetro e cerca de 15 cm de comprimento.

A determinação do limite de liquidez (LL) é feita no aparelho de Casagrande, que consiste em um prato de latão em forma de concha, um dispositivo mecânico acionado por uma manivela que permite fazer levantar e cair o prato de uma altura de 1 cm e intensidade constante e riscador com características particulares (Caputo, 1988).

O limite de plasticidade (LP) é determinado pelo cálculo da porcentagem de umidade para a qual o solo começa a se fraturar quando se tenta moldar, com ele, um cilindro de 3 mm de diâmetro e cerca de 10 cm de comprimento (Caputo, 1988).

Quando um material não tem plasticidade (areia, por exemplo), considera-se o Índice de plasticidade nulo e escreve-se  $IP = NP$  (não plástico). Quanto maior o IP, mais compressíveis serão as argilas. Segundo Jenkins (*apud* Caputo, 1988), os solos poderão ser classificados em: fracamente plásticos, caso seu IP seja maior que 1 e menor que 7; medianamente plásticos, caso seu IP seja maior que 7 e menor que 15; e altamente plásticos, caso seu IP seja maior que 15.

### 3.6.3.3.2. Massa Específica Aparente (MEA)

Massa Específica Aparente (MEA) é a massa por unidade de volume aparente, sendo inclusos no volume aparente todos os vazios permeáveis e impermeáveis presentes no material. Portanto,

$$MEA = \frac{m}{V_A} \quad (3.2)$$

Onde:  $m$  é a massa da amostra e  $V_A$  é o volume aparente da amostra.

### 3.6.3.3.3. Variação Linear Dimensional (RL)

A variação linear dimensional (VLD) representa a mudança nas dimensões de um corpo de prova impulsionada por processos físicos e ou físico-químicos, que ocorrem durante a extração, secagem e queima do material. Esta variação recebe nome de expansão linear, caso haja aumento de uma das dimensões do corpo (resultando valores negativos) ou retração linear, caso haja diminuição de umas das dimensões do corpo (resultando valores positivos).

A retração linear após a queima  $RL_q$  fornece a variação percentual das dimensões lineares dos corpos de prova ocorrida depois da estufa até a saída do forno e é dada pela eq. (3.3):

$$RL_q(\%) = \left( \frac{C_s - C_q}{C_s} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

Onde:  $C_q$  é o comprimento do corpo de prova após a queima e  $C_s$  é o comprimento do corpo de prova seco em estufa.

### 3.6.3.3.4. Absorção de Água (AA)

Absorção de água (AA) é a razão entre a massa de água absorvida pelo corpo de prova saturado de água e sem excesso superficial e a massa do corpo de prova seco, expressa em percentagem. É importante destacar que, na absorção de água e na porosidade aparente, o termo seco refere-se à corpos de prova já queimados.

$$AA(\%) = \left( \frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \cdot 100 \quad (3.4)$$

Onde:  $m_u$  é a massa do corpo de prova úmido e  $m_s$  é a massa do corpo de prova seco.

### 3.6.3.3.5. Porosidade Aparente (PA)

Porosidade aparente (PA) de um corpo é a relação entre o volume de vazios permeáveis ou poros abertos, pelo seu volume aparente, em porcentagem. Sendo assim, tem-se:

$$PA(\%) = \left( \frac{V_v}{V_A} \right) \cdot 100 \quad (3.5)$$

### 3.6.3.3.6. Perda de Massa ao Fogo (PF)

A perda de massa ao fogo ou a perda de massa após a queima é a diminuição percentual da massa do corpo de prova queimado ( $m_q$ ), em relação à massa do corpo de prova seco em estufa ( $m_s$ ).

$$PF(\%) = \left( \frac{m_s - m_q}{m_s} \right) \cdot 100 \quad (3.6)$$

### 3.6.3.3.7. Resistência Mecânica (TRF)

A resistência mecânica das peças foi determinada como tensão de ruptura à flexão. A tensão de ruptura à flexão (TRF) é uma característica do material cerâmico e sua expressão é a mesma que dá as tensões nas fibras superior e inferior de uma seção transversal retangular, situada no meio do vão L de uma viga quando submetida a uma carga concentrada de valor P.

$$\sigma = \frac{M}{W} \quad (3.7)$$

Onde: M ( $M = \frac{P \cdot L}{4}$ ) é o momento fletor devido a uma carga concentrada P aplicada no meio do vão L e W ( $W = \frac{I}{y}$ ) é o módulo de resistência à flexão. Considerando a seção

retangular de largura  $b$  e altura  $h$ , o momento de inércia  $I$  é igual a  $I = \frac{b \cdot h^3}{12}$ ; a distância  $y$  do centro de gravidade até as fibras superior e inferior é  $y = \frac{h}{2}$ ; portanto,  $W = \frac{b \cdot h^2}{6}$ .

Desta forma, a expressão que fornece a tensão normal fica:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3.8)$$

Onde:  $P$  é a carga atingida no momento da ruptura (em kgf) e  $L$  é a distância entre os apoios do corpo de prova (em mm);

Com intuito de avaliar o desempenho dos corpos de prova moldados, os valores de resistência mecânica e de absorção de água apresentados por eles foram comparados aos valores limites especificados em Santos (1989) e pelo Laboratório de Cerâmica do IPT/SP. Esses valores estão expostos na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 – Valores limites de algumas características cerâmicas de argilas para fabricação de tijolos maciços, blocos furados e telhas

<b>Massa Cerâmica (manual, extrusada, prensada)</b>	<b>Tijolos de alvenaria</b>	<b>Tijolos furados</b>	<b>Telhas</b>
<b>Tensão de ruptura da massa seca a 110 °C (mínima)</b>	15 kgf/cm <sup>2</sup> ou 1,5 MPa	25 kgf/cm <sup>2</sup> ou 2,5 MPa	30 kgf/cm <sup>2</sup> ou 3 MPa
<b>Tensão da massa após a queima (mínimo)</b>	20 kgf/cm <sup>2</sup> ou 2 MPa	55 kgf/cm <sup>2</sup> ou 5,5 MPa	65 kgf/cm <sup>2</sup> ou 6,5 MPa
<b>Absorção de água da massa após a queima (máxima)</b>	Sem especificação	25,0%	20,0%

Fonte: Adaptado de Santos (1989)

### 3.6.3.4 Lixiviação e Solubilização

Segundo a NBR 10.005 (ABNT, 2004), lixiviação é o processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

O ensaio para obtenção do extrato lixiviado tem como objetivo diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10.004 (ABNT, 2004), como classe I – perigosos e classe II – não perigosos.

Este processo é importante para avaliar a estabilidade química destes compostos quando incorporados a alguma outra matriz, geralmente cimento, concreto ou cerâmica. O processo de encapsulamento de rejeitos tem se mostrado bastante promissor. No entanto,

como destaca Camargo *et al.* (2005), a avaliação das peças produzidas com adição de compostos perigosos frente à lixiviação que ocorre durante a vida útil e também na condição de entulho se faz necessária, uma vez que essas peças (muitas vezes, peças com função estrutural) são submetidas a intempéries rigorosas que podem acontecer desde o pátio de estocagem, passando pela aplicação em construções e, principalmente, no local de descarte. Dessa forma, os referidos materiais estão submetidos a ciclos e diferentes condições de ataque com conseqüências imprevisíveis para o homem e o meio ambiente.

O teste de lixiviação é amplamente utilizado como indicador de desempenho da matriz. Embora os resultados do ensaio não permitam distinguir mecanismos físicos e químicos, o teste fornece uma boa resposta qualitativa da presença ou ausência de mecanismos específicos de imobilização (Glasser, 1997).

A Tabela 3.4 apresenta os limites que serão utilizados como referência na análise dos resultados encontrados para o extrato lixiviado dos materiais cerâmicos produzidos. É importante ressaltar que a norma NBR 10.004 (ABNT, 2004) não especifica limites máximos para os metais Cobre, Ferro, Manganês, Níquel e Zinco.

TABELA 3.4 – Limite máximo no extrato lixiviado, segundo o anexo F da NBR 10.004/04

<b>Parâmetro</b>	<b>VMP (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
Cádmio	0,5
Chumbo	1,0
Cobre	NE
Cromo Total	5,0
Ferro	NE
Manganês	NE
Níquel	NE
Zinco	NE

VMP : Valor máximo permissível

NE: não especificado

Fonte: ABNT (2004)

O ensaio de solubilização procura reproduzir as condições naturais de um resíduo disposto no solo e sujeito ao contato das águas pluviais e/ou subterrâneas (Maragno e Povinelli, 2001b).

O extrato solubilizado foi obtido segundo a NBR 10.006 (ABNT, 2004). Esta norma fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados na NBR 10.004 (ABNT, 2004) como classe IIA – não inertes – e classe IIB – inertes.

TABELA 3.5 – Limite máximo no extrato solubilizado, segundo o anexo F da NBR 10.004/04

<b>Parâmetro</b>	<b>VMP (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
Cádmio	0,005
Chumbo	0,01
Cobre	2,0
Cromo Total	0,05
Ferro	0,3
Manganês	0,1
Níquel	NE
Zinco	5,0

VMP : Valor máximo permissível

NE: não especificado

Fonte: ABNT (2004)

### 3.6.3.5 Toxicidade aguda

Os ecossistemas aquáticos são considerados como os maiores receptores de contaminantes, sejam por fontes pontuais ou difusas, como esgotos domésticos e industriais, águas de chuvas e lixiviados advindos de regiões agrícolas. A grande diversidade de substâncias potencialmente tóxicas contribui para a deteriorização do meio ambiente (Rodrigues & Pawlowsky, 2007).

Os agentes tóxicos presentes nos efluentes líquidos têm sido controlados por meio de padrões numéricos de emissão e de qualidade de águas, preconizados nas legislações em vigor. Entretanto, estudos recentes têm demonstrado que, mesmo estando dentro dos limites especificados na legislação, tais efluentes não estão livres de causar efeitos tóxicos à biota dos recursos hídricos e esta toxicidade dificilmente pode ser prevista através de análises físico-químicas de substâncias específicas (Bassoi, 1990). Por essa razão, a realização de bioensaio tem sido amplamente utilizada em estudos de qualidade de água por vários órgãos de gestão ambiental no mundo (Guimarães *et al.*, 2005).

De acordo com Cardoso & De Luca (2004), a caracterização química de um efluente, quando analisada isoladamente, pode não apresentar o mesmo potencial tóxico de uma mistura complexa de componentes agindo em conjunto sobre a biota. Desta maneira, como destaca Knie e Lopes (2004 *apud* Rodrigues & Pawlowsky, 2007), não basta reduzir a carga de uma única substância em um efluente para que não ocorra efeito tóxico aos organismos.

A ecotoxicologia está diretamente relacionada às questões ambientais sendo capaz de prever os efeitos de contaminantes lançados na natureza. Os testes de toxicidade aquática têm sido cada vez mais utilizados para a determinação de efeitos deletérios em organismos aquáticos, em virtude, principalmente, do potencial risco da transferência de poluentes do

ambiente para os organismos (Ferreira, 2003). Vale salientar que estes testes não fornecem uma resposta absoluta sobre o risco que uma determinada amostra apresenta para a população humana, uma vez que é muito difícil extrapolar para os seres humanos os resultados de toxicidade obtidos para os organismos em laboratório e até mesmo correlacionar os resultados de toxicidade entre organismos de diferentes espécies (Costa *et al.*, 2008).

Testes de toxicidade são ensaios empregados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes e amostras ambientais (águas ou sedimentos). Consiste em expor organismos-testes a diferentes concentrações de amostra, para que se possa observar e quantificar os efeitos tóxicos produzidos sobre eles (Costa *et al.*, 2008). O biomonitoramento tem como vantagem abranger uma grande variedade de substâncias em um único ensaio, possibilitando a detecção de substâncias tóxicas novas que possam surgir no ecossistema aquático (Branco, 1989 *apud* Guimarães *et al.*, 2005).

O microcrustáceo planctônico *Daphnia similis* atua como consumidor primário na cadeia alimentar aquática e se alimenta por filtração de material orgânico particulado em suspensão (NBR 12713/04). É indicado para avaliar a toxicidade aguda, devido à alta sensibilidade que apresenta ao alumínio (Wren & Stephenson, 1991 *apud* Guimarães *et al.*, 2005), a metais (Freitas, 2006) e a outros elementos geradores de toxicidade (Fossi *et al.*, 1998 *apud* Guimarães *et al.*, 2005).

A exposição a um agente tóxico pode ser aguda, quando a dose letal do tóxico é liberada em um único evento e rapidamente absorvida, ou crônica, quando o agente tóxico é liberado em eventos periodicamente repetidos, em doses subletais, durante um período de tempo (Schvartsman, 1991 *apud* Ferreira, 2003).

Os testes de toxicidade aguda têm por objetivo determinar a Concentração Letal Média (CL<sub>50</sub>), isto é, aquela em que metade dos indivíduos morre depois de determinado tempo de exposição ao agente tóxico. Os testes de toxicidade crônica dependem diretamente dos resultados dos testes de toxicidade aguda, uma vez que as concentrações subletais são calculadas a partir da CL<sub>50</sub> (Barros & Davino, 1996 *apud* Ferreira, 2003). As concentrações subletais de produtos tóxicos no ambiente aquático podem não necessariamente resultar em mortalidade imediata dos organismos, mas podem causar inúmeras disfunções fisiológicas (Omoregie *et al.*, 1994).

As respostas fornecidas pelos organismos aquáticos utilizados em testes de toxicidade permitem detectar se alguma substância age nocivamente naquele meio, seja isolada ou em combinação com outras, e ainda, qual a concentração capaz de causar essas mudanças (Cardoso & De Luca, 2004). Rodrigues & Pawlowsky (2007) afirmam que, a avaliação da

toxicidade por meio de bioensaios com organismos indicadores, fornece um parâmetro somatório dos teores de diversos poluentes tóxicos.

Este tipo de teste permite avaliar a redução, ou até mesmo a supressão da capacidade de desenvolvimento desse tipo de organismo no meio hídrico em presença de metais. Dessa forma, o teste de toxicidade complementa a avaliação do potencial de risco ao homem e ao meio ambiente advindo da exposição dos produtos fabricados com a incorporação de resíduos sólidos oriundos de empresas de curtimento de peles.

Segundo Bosnic *et al.* (2000), o cromo é geralmente descartado em forma solúvel, mas quando misturado com águas residuais de outros processos, principalmente contendo proteínas, ocorre rápida reação e formação de precipitados. No entanto, quando descartado em excesso, poderá permanecer em solução, e mesmo em baixas concentrações, tem efeito tóxico sobre a *Daphnia*, podendo quebrar a cadeia alimentar para a vida dos peixes. Pode também, eventualmente, inibir a fotossíntese.

Como visto anteriormente, os efluentes de curtume não são suscetíveis de conter cromo sob a forma hexavalente. Ainda assim cabe ressaltar que os dicromatos são tóxicos para a vida dos peixes, uma vez que penetra rapidamente nas paredes celulares, sendo principalmente absorvidos através das guelras e o efeito é cumulativo.

Os testes de toxicidade com organismos aquáticos são importantes pois agem como instrumento de alerta para um possível problema ambiental (Ferreira, 2003). Problemas decorrentes dos efeitos tóxicos nos ecossistemas aquáticos não se restringem apenas aos desequilíbrios ecológicos provocados nos corpos d'água, mas podem afetar, a longo prazo, a saúde humana, se considerada a possibilidade da ocorrência dos fenômenos de persistência e bioacumulação de poluentes tóxicos ao longo da cadeia alimentar (Nieto, 2000).

Um número significativo de substâncias químicas sintéticas tem sido produzido e colocado no mercado, sem avaliação prévia de seu impacto ambiental (Nieto, 2000). Ainda que os relatos de efeitos teratogênicos, mutagênicos e especialmente carcinogênicos não tenham sido confirmados até o momento por dados clínicos ou epidemiológicos na espécie humana, a suspeita justifica a necessidade da realização de testes toxicológicos. A execução simultânea de procedimentos auxiliaria a detecção de agentes tóxicos na água que, por sua vez, desempenham efeitos, mesmo que sutis sobre espécies não aquáticas, incluindo os seres humanos, seja por meio do consumo de água, ou através da cadeia alimentar (Ferreira, 2003).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreverá as matérias-primas e os procedimentos efetuados para sua coleta e preparação. Também apresenta a metodologia utilizada no preparo das amostras e fabricação dos corpos-de-prova, e todos os equipamentos utilizados. Serão encontrados ainda neste capítulo, a metodologia de caracterização do material e determinação das propriedades físico-mecânicas e os ensaios de avaliação ambiental da produção do material cerâmico, com a inclusão do resíduo de curtume.

### 4.1 Sobre as matérias-primas

Para produção dos blocos cerâmicos, em escala laboratorial, utilizou-se o resíduo de cromo incorporado à argila.

#### 4.1.1 Resíduo de cromo

O resíduo contendo cromo utilizado na pesquisa é oriundo de um curtume localizado no limite do perímetro urbano de Campo Grande – MS, que produz couro do tipo *wet-blue*.

O curtume processa 2.700 peles por dia. As peles são originárias da região, onde são abatidos os animais e conduzidos ao curtume *in natura*, ou seja, sem qualquer adição de produtos conservantes. Em decorrência dessa produção, gera-se cerca de 30 toneladas/mês de “licor de cromo”, denominação dada ao efluente obtido na etapa de píquel e curtimento. Este efluente do banho de curtimento é encaminhado para uma grade de separação de sólidos grosseiros, seguida por peneira estática, ou seja, é peneirado e retorna ao sistema para ser utilizado novamente no próximo banho de curtimento. Este banho é encaminhado para o tanque de decantação, onde se adicionam hidróxido de cálcio e polímeros, indispensáveis ao processo de coagulação/floculação.

O lodo de cromo (nome dado ao licor de cromo precipitado) é então desaguado e encaminhado para o Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPE), localizado no pátio da empresa. A produção do “lodo de cromo” é estimada em 15% da produção do licor, ou seja, cerca de 4.500 kg/mês.

### 4.1.2 Argila

A argila utilizada no trabalho é uma amostra para uso em cerâmica vermelha, proveniente da única indústria cerâmica instalada em Campo Grande - MS, que a coleta de jazida própria localizada em Rio Verde de Mato Grosso – MS, distante 210 km de Campo Grande e a transporta em caminhões até a indústria. Esta argila é armazenada em montes a céu aberto, no pátio da empresa. A empresa local produz 47.000 tijolos, diariamente. O consumo de argila para produção dessa quantidade de tijolos gira em torno de 125 toneladas.

Este material é um folhelho argiloso utilizado como matéria-prima por cerâmicas/olarias da região de Rio Verde de Mato Grosso, para fabricação de artefatos cerâmicos como tijolo, lajota, telha, artesanato, etc. O folhelho faz parte da Formação Ponta Grossa, que aflora naquela localidade.

### 4.2 Coleta e preparação das matérias-primas

A argila coletada na empresa foi trazida ao laboratório e peneirada em peneira ABNT nº 20 (0,850mm). A amostra do resíduo de cromo foi coletada a partir do ARIPE existente no curtume, trazida ao laboratório, moída em moinho de bolas e, também, peneirada em peneira nº 20, como mostra a Figura 4.1. Conforme necessário, o lodo era colocado para secar a sombra, até apresentar condições de ser moído.



FIGURA 4.1 – Resíduo de curtume antes e após a moagem e peneiramento

Na produção do tijolo cerâmico, os ensaios de caracterização das amostras foram realizados com o resíduo de curtume, com a argila e com a mistura desses dois componentes em diferentes proporções. A incorporação do resíduo na argila foi feita da seguinte maneira: inicialmente determinou-se a umidade existente nas amostras, logo após o seu preparo (moagem e peneiramento). Com o resultado do teor de umidade, efetuou-se a incorporação do

resíduo à argila considerando a massa seca dos mesmos. Foram incorporadas as proporções de 2,5%, 5%, 10% e 20%, em massa de resíduo na argila.

### **4.3 Moldagem dos corpos de prova**

A umidade das amostras foi determinada separadamente, a fim de proceder à incorporação. A mistura também teve sua umidade determinada, e com o resultado, calculou-se a quantidade de água necessária para elevar a mesma até 8%, suficiente para proceder à etapa de moldagem. Vale salientar que, além das quatro composições resíduo/argila, também se produziu tijolos “controle”, ou seja, sem qualquer adição de resíduo, que serviu como referência.

Os corpos de prova foram conformados utilizando prensa hidráulica laboratorial para confecção por prensagem de produtos cerâmicos, da marca Gabbrielli, modelo L4/110. A prensagem foi realizada em dois estágios, sendo o primeiro o que acomoda o pó dentro do molde (pressão média de 100 kgf/cm<sup>2</sup>) e o segundo o que define a compactação da amostra (pressão média de 250 kgf/cm<sup>2</sup>). O molde da prensa tem formato prismático, com dimensões aproximadas de: 10,5cm de comprimento, 5,5cm de largura e altura variando de acordo com a quantidade de material colocado para a prensagem.

Após a prensagem, os corpos de prova foram identificados, pesados em uma balança de precisão (Denver Instrument XL-3100, precisão da ordem de 0,01g) e tiveram suas dimensões lineares (comprimento, largura, espessura) medidas com auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo, precisão da ordem de 0,01mm).

### **4.4 Queima dos corpos de provas**

Quando da ocasião da queima, os corpos de prova permaneciam por 24 horas na estufa a uma temperatura de 110°C. Após esfriarem no dessecador, repetia-se o procedimento de pesagem e medição das dimensões, para então, dar início à queima.

Os corpos foram queimados em forno tipo câmara com aquecimento elétrico, modelo K150, da marca Brasimet. As temperaturas de queima foram 750°C, 950°C e 1150°C. A taxa de aquecimento foi da ordem de 8,3°C/minuto, até a temperatura de 500°C, onde permaneceu por trinta minutos e de cerca de 6°C/minuto, até atingir a temperatura final desejada, permanecendo neste patamar por duas horas. Depois de desligado o forno, seu resfriamento

acontecia de forma natural até uma temperatura onde se conseguia transporta-los do forno para o dessecador. Repetia-se o procedimento de pesagem e medição das dimensões.

## **4.5 Caracterização das amostras**

Para a caracterização das amostras foram realizadas análises químicas (FRX), mineralógicas (DRX) e térmicas (DSC, TGA, TMA); além dos ensaios físicos para determinação do índice de plasticidade, massa específica aparente, retração linear, absorção de água, perda de massa ao fogo, porosidade aparente e tensão de ruptura a flexão.

### **4.5.1 Composição Química e Mineralógica**

A análise química das matérias-primas foi realizada por fluorescência de raios-X. O material, moído e passado em peneira de malha 325, foi analisado na forma de pó sem nenhum tratamento adicional, em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, da marca Shimadzu, modelo EDX 700. A análise mineralógica por DRX foi feita em Difratorômetro de Raios-X, da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação Cu-K $\alpha$ . A velocidade de varredura foi de 2 graus por minuto, de 5 a 90 graus.

Esta investigação foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos – LIMAC, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

### **4.5.2 Análise Térmica**

A análise térmica do material foi realizada no Laboratório de Análise Térmica, do Departamento de Física, da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. As análises de DSC foram feitas utilizando Calorímetro Diferencial, modelo DSC-50, da marca Shimadzu (*Shimadzu Corporation*, 1989a). As condições de ensaio foram: atmosfera de ar com fluxo de 20mL/minuto; temperatura máxima de 650°C; razão de aquecimento de 10°C/minuto. Utilizou-se cadinho de alumina como porta-amostra e cadinho de alumina vazio, como referência. As amostras (cerca de 20mg de pó passante em peneira nº20 (0,850mm), seco ao ar, para cada análise térmica) foram colocadas dentro do cadinho sem qualquer compactação.

Nos ensaios de termogravimetria foi utilizado o Analisador Termogravimétrico, modelo TGA-50, da marca Shimadzu (*Shimadzu Corporation*, 1989b), que opera numa faixa

de temperatura até 1000°C. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 20mg para cada análise (com o pó seco ao ar), que foi colocada dentro do cadinho de alumina, sem compactação; atmosfera de ar com fluxo de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min.

A análise termomecânica foi realizada com “pastilhas” moldadas a partir das amostras. Para a fabricação das pastilhas, o pó foi umidificado até atingir a condição de ser moldado. Em seguida, as pastilhas secaram em estufa à temperatura de 110°C por 24 horas. As análises termomecânicas foram feitas utilizando-se Analisador Termomecânico, modelo TMA-50H, da marca Shimadzu, com atmosfera de ar, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de ar 20mL/min e temperatura máxima de 1100°C, sem patamar (*Shimadzu Corporation*, 1989c).

### **4.5.3 Índice de plasticidade (IP)**

Na determinação do limite de liquidez, pesou-se cerca de 100g de material passante na peneira ABNT n°40 (abertura 0,42mm) e adicionou-se água até formar uma pasta. Com a concha do aparelho de Casagrande na mão, transferiu-se parte da massa para a concha e alisou-se a superfície com a espátula. Com o cinzel de Casagrande abriu-se uma ranhura ao longo do plano de simetria do aparelho. Devolveu-se a concha ao aparelho e se fez girar a manivela, a razão de duas revoluções por segundo e ao mesmo tempo contou-se o número de golpes necessários para que as bordas inferiores da ranhura ficassem unidas (pelo menos 10mm) ao longo do eixo de simetria. Retirou-se cerca de 15g de solo junto as bordas unidas, para determinação do teor de umidade. O solo restante na concha foi transferido para a cápsula, onde foi adicionada água destilada suficiente para elevar de 2% o teor de umidade do solo. Repetiu-se o procedimento acima descrito até que fossem obtidos cinco pares de valores do teor de umidade e número de golpes. Traçou-se a curva que relaciona o teor de umidade (em escala aritmética) com o correspondente número de golpes (em escala logarítmica) e, por interpolação, obteve-se o teor da umidade correspondente a 25 golpes que representará o limite de liquidez do solo.

Na determinação do limite de plasticidade, colocou-se cerca de 50g de material passante na peneira ABNT n°40 (abertura 0,42mm) em uma cápsula de porcelana e adicionou-se água até formar uma pasta. Rolou-se o solo com a mão sobre a face esmerilhada da placa de vidro utilizando-se da palma da mão e dos dedos. O ensaio foi interrompido quando apareceram fissuras no bastonete de 3 mm de diâmetro. Determinou-se o teor de umidade das partes do bastonete fissurado. Repetiu-se o procedimento até que fossem obtidos cinco valores

do teor de umidade. O limite de plasticidade foi calculado fazendo-se a média aritmética dos valores de umidade.

Com os resultados dos limites de liquidez e de plasticidade, determinou-se o índice de plasticidade, de acordo com a eq. (3.1).

#### 4.5.4 Massa Específica Aparente (MEA)

Determinou-se, neste estudo, somente a massa específica aparente dos corpos queimados. Para isto, as massas foram determinadas utilizando-se uma balança Denver Instrument, modelo XL-3100, com precisão da ordem de 0,01g e os volumes aparentes obtidos por meio do processo da balança hidrostática, que se fundamenta no teorema de Arquimedes. Segundo este teorema, “um corpo total ou parcialmente imerso em um fluido é sustentado por uma força cuja intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo” (Resnick *et al.*, 2003, p.45).

Fundamentando-se neste teorema, obteve-se de forma indireta o volume aparente, como segue:

$$E = P_u - P_i \quad (4.1)$$

Onde:  $E$  é o empuxo,  $P_u$  é o peso úmido e  $P_i$  o peso imerso,

Sendo o empuxo dado por:

$$E = \mu_f \cdot V_{fd} \cdot g \quad (4.2)$$

Onde:  $\mu_f$  é a massa específica da água,  $V_{fd}$  é o volume de fluido deslocado e  $g$  a aceleração da gravidade.

E fazendo-se a massa específica da água ( $\mu_f$ ) igual a  $1\text{g/cm}^3$ , o volume aparente numericamente igual ao volume de fluido deslocado e considerando-se a aceleração da gravidade, tem-se que:

$$P_u - P_i = V_{fd} \cdot g \quad (4.3)$$

Mas se :

$$P = m \cdot g, \quad (4.4)$$

$$\text{Então: } V_{fd} = m_u - m_i \quad (4.5)$$

Onde:  $m_u$  é a massa úmida e  $m_i$  é a massa imersa.

Na obtenção das massas úmidas e imersas utilizou-se uma balança hidrostática, que consistia numa balança eletrônica de prato simples (da marca Marte, modelo AL 200C), com precisão da ordem de 0,001g e leitura digital, na qual foram acoplados alguns acessórios necessários para realização das medidas, conforme ilustra a Figura 4.2.

Antes da pesagem, os corpos de prova foram colocados em um recipiente com água e submetidos ao aquecimento lento até atingir a ebulição, onde permaneceram por duas horas. A seguir, o aquecimento foi suspenso e os corpos foram mantidos imersos por 24 horas. Com o auxílio da balança hidrostática, obteve-se o peso dos corpos imersos em água e em seguida, determinou-se a massa úmida com o auxílio de uma balança eletrônica comum, com precisão da ordem de 0,01g, após uma secagem superficial do material. Com essas duas informações, foi possível calcular o volume aparente dos corpos de prova e, com os dados de massa seca, calculou-se a massa específica aparente através da eq. (3.2).

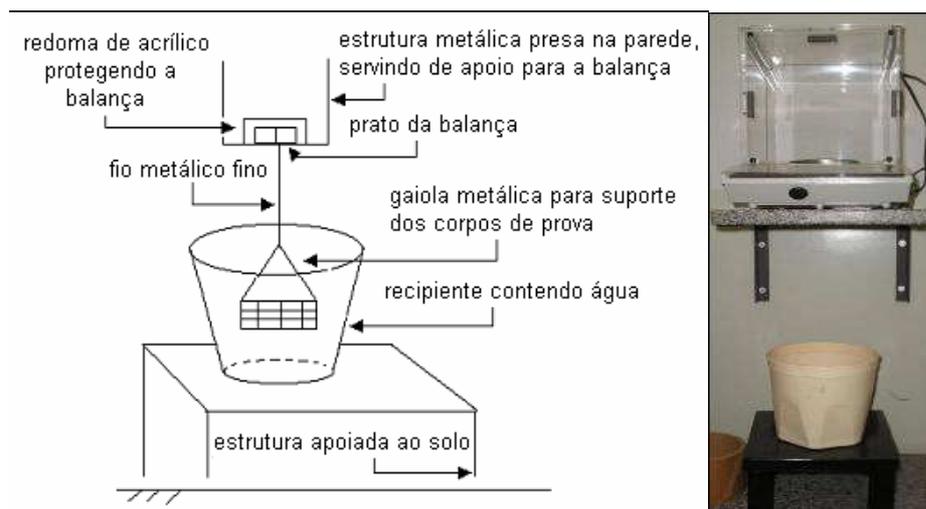


FIGURA 4.2 – Desenho esquemático e foto da balança hidrostática que foi utilizada na realização dos ensaios físicos

Fonte: Santos (2007)

#### 4.5.5 Variação Linear Dimensional (RL)

Determinou-se, neste estudo, somente as variações lineares dos corpos de prova queimados. A medição de todos esses comprimentos foi feita utilizando um paquímetro digital da marca Mitutoyo, com precisão da ordem de 0,01mm. Depois de permanecerem por 24h na estufa e resfriarem no dessecador com sílica-gel, os corpos de prova tiveram suas dimensões mensuradas. O mesmo foi feito com os corpos de prova após a etapa de queima. A retração linear após queima foi determinada de acordo com a eq.( 3.3).

#### **4.5.6 Absorção de Água (AA)**

Com as massas úmidas e massas secas (obtidas em Massa Específica Aparente), a absorção de água foi determinada através da eq. (3.4).

#### **4.5.7 Porosidade Aparente (PA)**

Da mesma forma, com as massas úmidas e massa imersas (obtidas em Massa Específica Aparente) determinou-se a porosidade aparente segundo a eq. (3.5).

#### **4.5.8 Perda de Massa ao Fogo (PF)**

As massas foram medidas em balança eletrônica de prato simples, com leitura digital e precisão da ordem de 0,01g. Após permanecerem 24h na estufa e resfriarem no dessecador com sílica-gel, os corpos de prova tiveram suas massas secas determinadas (massa seca em estufa – 110°C). O mesmo foi feito com os corpos de prova após a etapa de queima, determinando-se assim, a massa após a queima. Dessa forma, os valores das perdas de massa ao fogo foram calculados pela eq. (3.6).

#### **4.5.9 Resistência Mecânica**

A resistência mecânica dos corpos de prova queimados foi determinada usando um flexômetro da marca Gabbrielli, modelo CRAB – 424, com determinação da força de ruptura com precisão de 0,01kgf.

O flexômetro foi programado com os valores de velocidade de teste, largura e espessura do corpo de prova. Em seguida, o corpo de prova foi colocado sobre os dois apoios, distantes 78mm entre si, com os relevos voltados para baixo, de forma que a ruptura ocorresse sempre em seções perpendiculares ao comprimento dos mesmos. O flexômetro foi então acionado e, quando da ruptura do corpo de prova, forneceu a força máxima de ruptura em kgf e a tensão de ruptura em N/mm<sup>2</sup>.

Todas essas propriedades foram tomadas para os corpos de prova queimados. O número de corpos de prova utilizados na determinação dessas propriedades são apresentados na Tabela 4.1. Esses números variaram devido à perda de material (quebra, descarte, etc.), como também, pela necessidade de uma quantidade de material específica para realização de

outros ensaios, como por exemplo, obtenção dos extratos lixiviado e solubilizado. Destacam-se estes casos, especialmente, na determinação das seguintes propriedades físicas: absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, onde são necessárias a imersão e fervura dos corpos em água, sendo estes descartados logo depois e não utilizados no ensaio de lixiviação e solubilização, pois a fervura prévia certamente descaracterizaria os extratos a serem obtidos.

TABELA 4.1 – Número de corpos de prova utilizados nos ensaios de propriedades físicas

Temp. queima	% de Resíduo	Propriedades físicas	
		RL PF TRF	MEA PA AA
750 °C	0	9	6
	2,5	9	6
	5	8	6
	10	9	6
	20	5	5
950 °C	0	9	6
	2,5	9	6
	5	9	6
	10	9	6
	20	7	7
1150 °C	0	9	6
	2,5	9	6
	5	9	6
	10	9	6
	20	6	6

OBS.: RL = Retração Linear; PF: Perda de Massa ao Fogo; TRF: Tensão de Ruptura à Flexão; MEA: Massa Específica Aparente; Porosidade Aparente e AA: Absorção de água.

#### 4.5.10 Lixiviação e Solubilização

Os ensaios de lixiviação e solubilização foram aplicados, segundo as normas NBR 10.005 e 10.006/04 – Procedimento para obtenção do extrato lixiviado e Procedimento para obtenção do extrato solubilizado, respectivamente, nas amostras com e sem adição de resíduo, sinterizadas a 950°C e 1150°C. As amostras contendo 20% de resíduo sinterizadas nas três temperaturas, como também as sinterizadas a 750°C (todas as composições) não foram ensaiadas, pois nenhum resultado foi satisfatório quanto às propriedades físicas, não apresentando, portanto, possibilidades de aplicação.

Para os ensaios de lixiviação, as amostras solidificadas foram preparadas em triplicata de 100g cada. Este material foi triturado até que se tornasse passante em malha 9,5 mm. A solução de extração utilizada foi a nº1, preparada com ácido acético glacial, 100% p.a, Merck, hidróxido de sódio 1,0N e água ultra pura. O pH da amostra foi verificado antes do início do ensaio e ajustado, quando necessário, até que ficasse em  $4,93 \pm 0,05$ . As alíquotas de 100g de material foram colocadas nos frascos de lixiviação juntamente com a solução de extração. Os frascos tiveram seu pH medido e foram encaminhados para o início do ensaio. O equipamento permaneceu durante as 18 horas em sala fechada com temperatura abaixo de 25°C. A rotação foi de 29 rpm. Cessada a rotação, os frascos foram retirados do equipamento e as amostras foram filtradas a vácuo, mas antes, tiveram seu pH novamente determinado. A filtração foi realizada em duas etapas, sendo a primeira utilizando papel filtro quantitativo para filtração lenta, com maioria dos poros de 8  $\mu\text{m}$ , e em seguida, utilizando microfiltro de fibra de vidro com membrana de 47mm de abertura. Ambos os filtros foram lavados com solução de  $\text{HNO}_3$  - 1,0N antes do início da filtração. O filtrado obtido é denominado extrato lixiviado.

Para os ensaios de solubilização, o material também foi triturado até que se tornasse passante em malha 9,5 mm. O ensaio foi realizado em duplicata, com 250 g de material cada. Esse material foi então colocado em frasco de 1500 mL, com 1000 mL de água ultra pura. A amostra foi agitada lentamente por cinco minutos, permanecendo em repouso por sete dias, em temperatura até 25°C. Decorrido este tempo, as amostras foram filtradas com membrana filtrante (0.45  $\mu\text{m}$  de porosidade) e tiveram seu pH determinado. Esse filtrado é definido como sendo o extrato solubilizado.

Os extratos lixiviados e solubilizados foram acondicionados em garrafas plásticas e acidificados com ácido nítrico concentrado até baixar o pH para menor que 2. Em seguida, sofreram digestão ácida e se submeteram à análise química para determinação das concentrações dos metais presentes, por meio de Espectrofotometria de Absorção Atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica, fabricação Varian, modelo FS-220.) Os metais analisados no extrato lixiviado foram Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Ferro, Manganês, Níquel e Zinco e no extrato solubilizado, todos estes, com exceção do cobre .

De posse dos resultados desses ensaios, pode-se reclassificar o resíduo em estudo, segundo a NBR 10.004/2004 – Resíduos sólidos – Classificação. Comparam-se os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização com valores dos Anexos F e G, que para o cromo, especificamente, fixa o limite máximo de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  no extrato lixiviado e  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$  no extrato solubilizado, analisado como cromo total.

#### 4.5.11 Toxicidade aguda

O ensaio foi realizado segundo a norma NBR 12713/2004 – Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustácea).

Este método consiste na exposição de organismos jovens (no caso da *Daphnia similis*, com idade entre 6h e 24h), a várias diluições da amostra, por um período de 48 horas. Passado este período, determina-se a concentração efetiva média (CE<sub>50</sub>), que é a concentração real da amostra que causa efeito agudo (ou seja, imobilidade ou mortalidade) a 50% dos organismos no tempo de exposição. Essa resposta é a mais significativa para ser extrapolada a uma população (Gherardi-Golstein *et al.*, 1990 *apud* Freitas, 2006; Guimarães *et al.*, 2005).

O ensaio de toxicidade foi realizado a partir do extrato solubilizado, com objetivo de se analisar o possível efeito tóxico agudo da sinergia entre os metais presentes nos produtos fabricados, uma vez que não foram realizados testes de toxicidade com soluções especiais preparadas com padrões de cada metal separadamente.

As amostras tiveram o pH ajustado para faixa neutra antes do início do teste. Os ensaios foram realizados em duplicata com as seguintes concentrações de amostra: 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,2%, 3,1% e controle, realizado com água de cultivo, segundo normas da NBR 12713/2004. Para cada diluição e controle foram utilizados 20 organismos, distribuídos de igual maneira nas duplicatas.

Os testes foram realizados em câmara de germinação da marca Tecnal, modelo TE40I-38, a 22,5°C por 48h, com fotoperíodo de 16h/8h, claro e escuro, respectivamente.

Os organismos-teste foram mantidos no Laboratório de Qualidade de Água – Laqua, do Departamento de Hidráulica e Transporte, da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, em água de cultivo conforme estabelecido na NBR 12713/2004. A alimentação foi constante e proveniente das culturas de algas da espécie *Pseudokirchneriella subcapitata*.

A norma permite três formas de apresentação do resultado: em CE(1)50, em fator de toxicidade (FT) ou de forma qualitativa referenciando o tempo de exposição do ensaio. Neste trabalho, o resultado foi expresso em CE(1)50, determinada por meio de interpolação. Os resultados são considerados válidos se, no término do período de ensaio, a porcentagem dos organismos imóveis no controle não exceder 10%.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo é destinado a apresentar os resultados obtidos experimentalmente, como também, as discussões possíveis, cabíveis e relevantes em cada etapa.

### 5.1 Composição Química e Mineralógica

Os resultados da composição química da argila e do resíduo, realizadas por fluorescência de raios-x, estão apresentados na Tabela 5.1. Na análise química, os elementos são todos considerados como existindo na forma de óxidos.

TABELA 5.1 – Composição química da argila e do resíduo

ARGILA		RESÍDUO	
Composto	% em peso	Composto	% em peso
Si	40,696	Ca	54,479
Al	27,956	Cr	25,510
Fe	17,944	S	16,006
K	9,558	Fe	2,455
Ti	2,001	Si	1,353
S	1,383	Sr	0,197
Mn	0,184		
Zr	0,086		
Cr	0,081		
Zn	0,065		
Sr	0,045		

Percebe-se que os elementos que estão em maior concentração na argila são: o silício, o alumínio, o ferro e o potássio.

O conteúdo de  $\text{SiO}_2$  obtido através da análise química é devido a silicatos e à sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos, já o quartzo é proveniente da sílica livre. O alumínio existente em uma argila está em sua maior parte combinado, formando argilominerais, geralmente caulinita.

Os efeitos dos minerais de ferro estão relacionados à cor da argila queimada e à redução de sua refratariedade. Entretanto, nem sempre há proporcionalidade entre a cor e a quantidade de óxidos de ferro, devido ao fato de o ferro poder entrar em combinação com outros componentes da argila, formando vidros, como é o caso das argilas ricas em ilita, onde o ferro faz parte do reticulado cristalino, formando vidros com mais facilidade. Os álcalis encontrados nas argilas ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) são quase que em sua totalidade devidos a feldspatos,

micas ou cátions trocáveis. São agentes fundentes, portanto indesejáveis para materiais refratários, mas fundamentais para a vitrificação de porcelanas e outros produtos da cerâmica branca. De acordo com Santos (1989), folhelhos argilosos de origem sedimentar (aqueles que foram transportados de seu lugar de formação pelos agentes naturais) apresentam teores elevados de  $K_2O$ , além de  $Fe_2O_3$ , porque têm em sua composição argilominerais ilíticos e de camadas mistas ilita-montmorilonita.

O óxido de titânio ( $TiO_2$ ) ocorre em quase todas as argilas, e em quantidades inferiores a 1% não causa alteração nas propriedades tecnológicas da argila, mas se em quantidades elevadas pode ser responsável pela cor cinzenta na argila (Santos, 1989).

Com relação ao resultado da análise química do resíduo de curtume, verifica-se que o cálcio aparece em maior concentração, seguido pelo cromo, enxofre e ferro.

O cálcio está presente neste resíduo pois ele é adicionado como coagulante (hidróxido de cálcio) no tratamento do licor de cromo. O cromo, como já dito anteriormente, é o responsável pela estabilização das fibras da pele, transformando-a em couro. É adicionado como sulfato de cromo básico, numa quantidade entre 6% e 10% sobre o peso molhado das peles. O enxofre, além de presente no produto curtidor, também está presente como ácido sulfúrico, adicionada na etapa de píquel.

A Figura 5.1 mostra o difratograma de raios X da argila utilizada. Pelo difratograma observam-se picos característicos de quartzo ( $SiO_2$ ), de mica/ilita ( $K(AlFe)_2AlSi_3O_{10}(OH)$ ) e de caulinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), confirmando o resultado obtido na análise química.

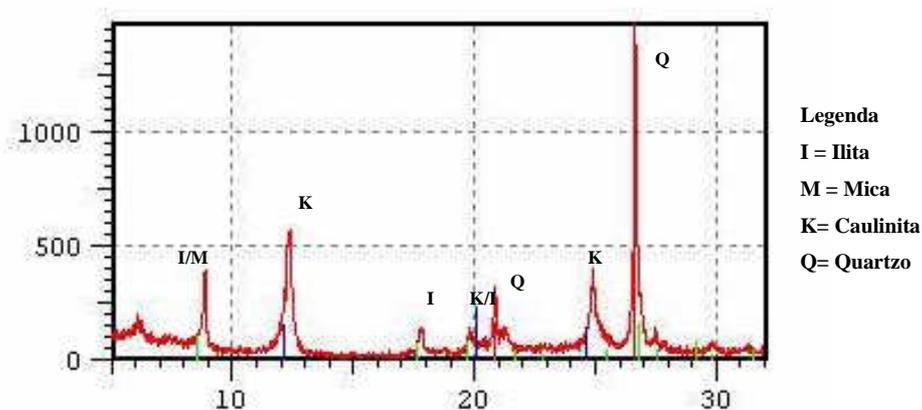


FIGURA 5.1 – Difratograma de raios-X da argila

A presença da caulinita e do quartzo também pode ser verificada nas curvas de análise térmica (ver item 5.2).

Pelo difratograma apresentado na Figura 5.2, referente ao resíduo de curtume, observa-se que o único composto identificado foi o sulfato de cálcio hidratado ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).

Embora o cromo tenha aparecido em quantidade significativa na análise química (25% em peso), ele não foi identificado através da DRX. Por ser uma análise que identifica as fases cristalinas presentes, é provável que o elemento não se apresente desta maneira, e por esta razão, a técnica não o identificou. Cabe ressaltar que, a análise química indica as quantidades dos elementos presentes, mas não fornece dados a respeito do modo como esses elementos se combinam.

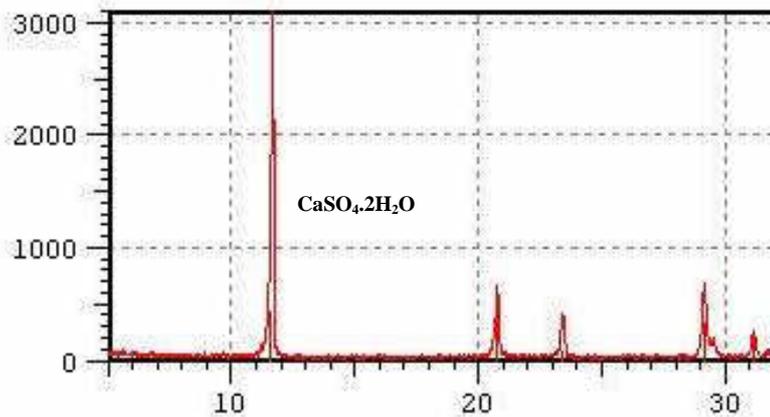


FIGURA 5.2 – Difratoograma de raios-X do resíduo de cromo

## 5.2 Análises Térmicas

As curvas resultantes da análise térmica e os dados numéricos obtidos, a partir dessas curvas, estão apresentados neste subitem. A denominação dada a cada curva e o respectivo significado estão listados abaixo:

- A – Amostra contendo 100% de argila
- B – Amostra contendo 97,5% de argila + 2,5% de resíduo
- C – Amostra contendo 95% de argila + 5% de resíduo
- D – Amostra contendo 90% de argila + 10% de resíduo
- E – Amostra contendo 80% de argila + 20% de resíduo
- F – Amostra contendo 100% de resíduo

Como antes mencionado, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que permite medir a variação de energia na amostra. A TGA permite o registro das variações de massa em função do tempo ou da temperatura e a TMA relaciona as mudanças dimensionais sofridas por uma amostra ao longo de seu aquecimento progressivo.

A Figura 5.3 apresenta as curvas de DSC da argila e das misturas contendo resíduo de curtume e argila nas proporções de 2,5%, 5%, 10% e 20%, e a Figura 5.4 apresenta a curva do resíduo de curtume. A Tabela 5.2 apresenta os dados numéricos de algumas energias de

reação para as amostras. Esses valores são obtidos através da área do pico (extensão hipotética da linha de base), que por sua vez, é proporcional a energia de aquecimento exigida para a reação. Essa energia, sob condições de pressão constante, ajusta-se ao aumento da entalpia da amostra. Assim sendo, a área do pico corresponde à variação de entalpia da amostra.

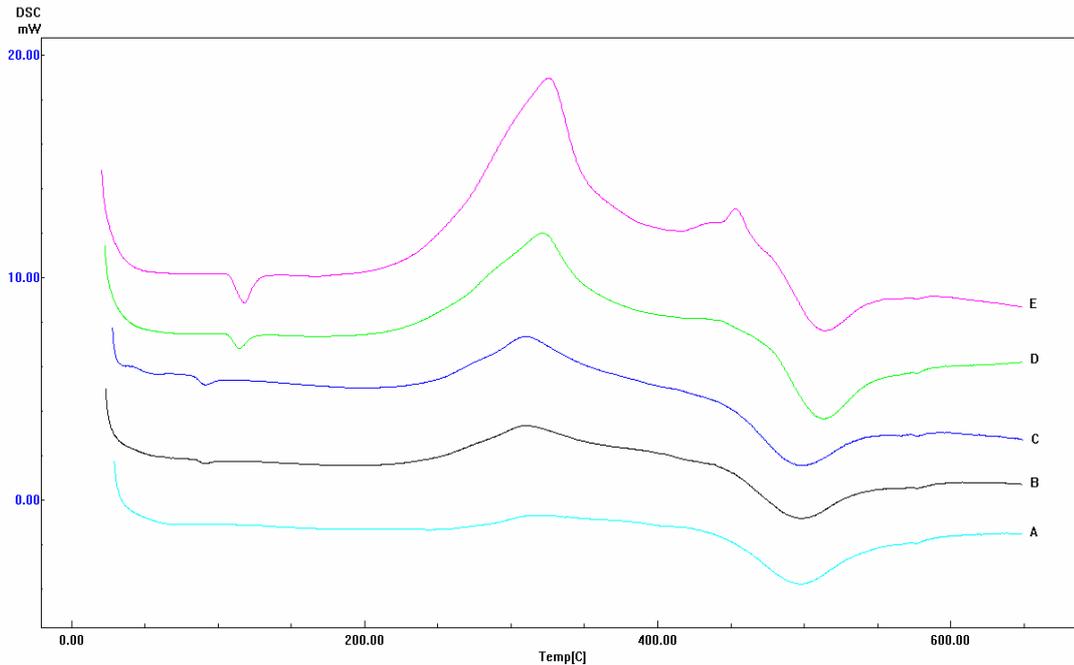


FIGURA 5.3 – Curvas de DSC da argila e das misturas de argila com resíduo

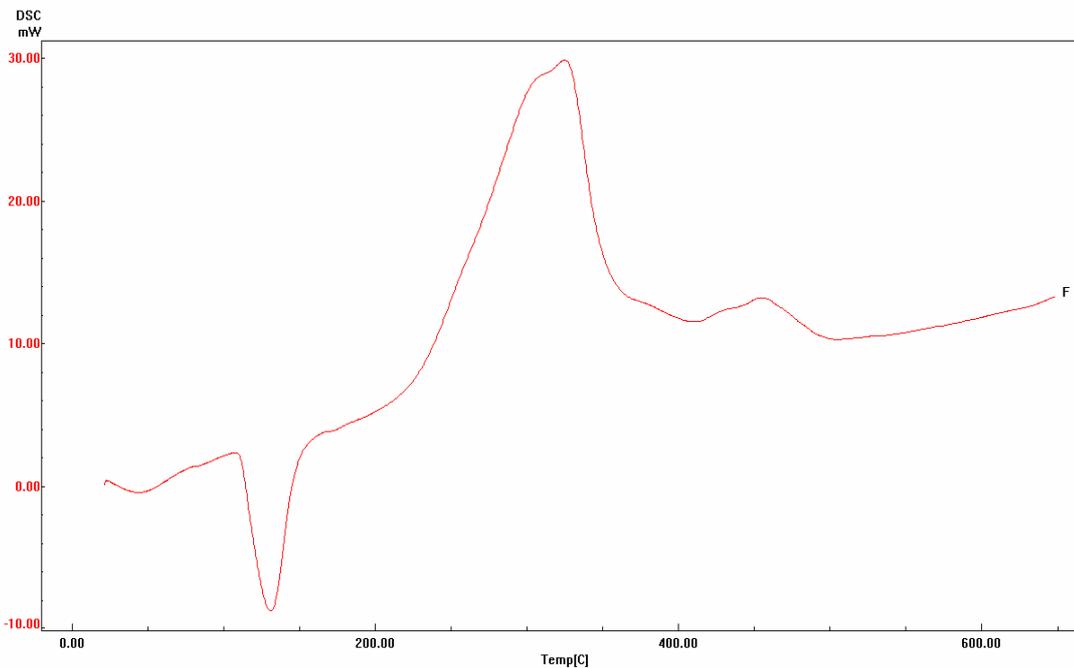


FIGURA 5.4 – Curva de DSC do resíduo de curtume

A análise das curvas DSC das amostras permite observar reações endotérmicas entre as temperaturas de 30°C e 100°C, referente à perda de umidade e de água adsorvida, comum a

todas as amostras. A curva DSC do resíduo, ainda apresenta um pico entre as temperaturas de 100°C e 150°C, provavelmente decorrente da decomposição do sulfato de cálcio dihidratado, como observado por Pinto (2005). A autora argumenta que, no tratamento dos efluentes gerados no processo de curtimento, seriam formados, por dupla troca e posterior hidratação, o sulfato de cálcio hidratado e o hidróxido de cromo III. Vale lembrar que no difratograma de raios-X, o único composto identificado foi o sulfato de cálcio hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este pico aparece bastante evidente na curva referente ao resíduo puro ( $\Delta Q \cong -0,17 \text{kJ/g}$ ), e passa a ser menos evidente à medida que diminui a quantidade de resíduo na mistura.

A argila também apresenta um pico endotérmico discreto entre 100°C e 200°C, reação que se deve, provavelmente, a eliminação da água da ilita/mica. Entre 200°C e 410°C (aproximadamente), as amostras apresentam picos exotérmicos, que são devidos à eliminação de matéria orgânica. Notou-se um grande pico na amostra contendo resíduo, que se torna menor à medida que diminui a quantidade de resíduo na mistura. Ainda, nas amostras E e F (com 20% e 100% de resíduo, respectivamente) notou-se uma reação exotérmica entre 440° e 475°C, com pico em 455°C, que pode estar relacionado à eliminação de sulfetos, pois segundo Rodrigues (1998), se houver abundância de oxigênio, a combustão de sulfetos produz pico exotérmico em torno de 450°C.

Observa-se ainda, reações endotérmicas entre 400°C e 550°C, para todas as amostras, indicando a desidroxilação dos argilominerais. Entre 570°C e 580°C, ocorreram reações endotérmicas nas misturas, acompanhada de dilatação, que são devidas à transição de fase do quartzo livre, que muda sua estrutura cristalina da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  (mais precisamente a 573°C). Cabe ainda ressaltar que a mudança da estrutura do quartzo pode estar ocorrendo, enquanto a desidroxilação dos argilominerais ainda não está completa.

TABELA 5.2 – Calor de reação, em J/g, das curvas de DSC

Amostras	Água estrutural do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Matéria Orgânica e Sulfetos	Desidroxilação	Transição do quartzo
A	–	25	-65	-0,1
B (2,5%)	-1	46	-64	-0,1
C (5%)	-2	100	-62	-0,1
D (10%)	-5	180	-61	-0,1
E (20%)	-9	310	-59	-0,1
F	-170	930	-	–

A Figura 5.5 mostra as curvas de TGA da argila e das misturas contendo resíduo de curtume e argila, e a Figura 5.6 apresenta a curva de TGA do resíduo. Esta análise permite o registro das variações de massa em função do tempo ou da temperatura.

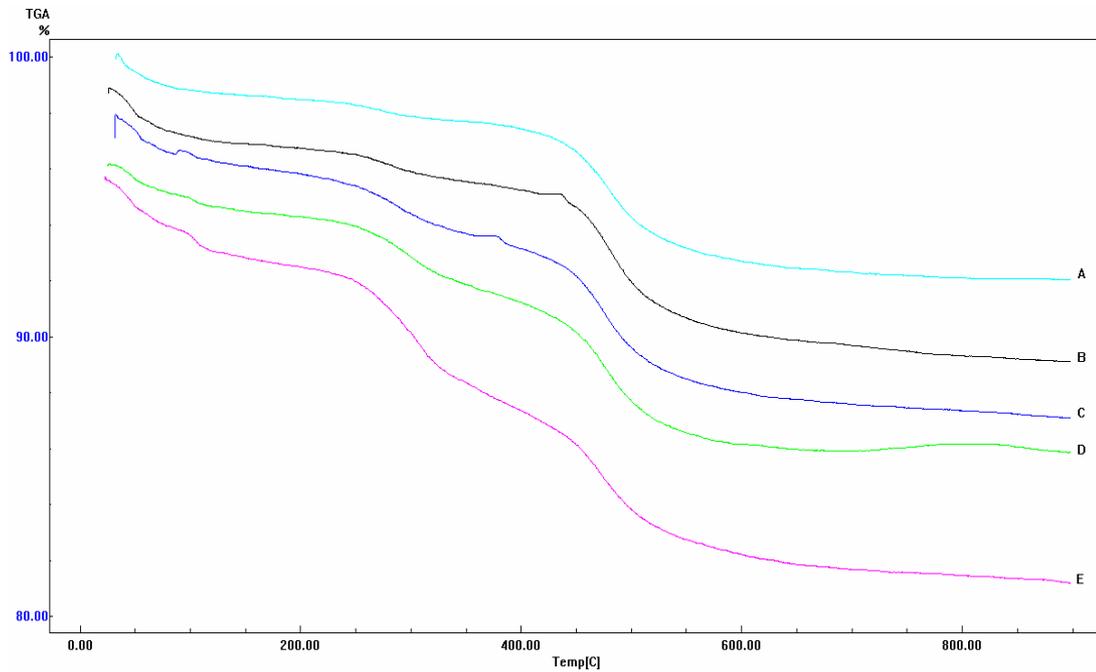


FIGURA 5.5 – Curvas de TGA da argila e das misturas de argila com resíduo

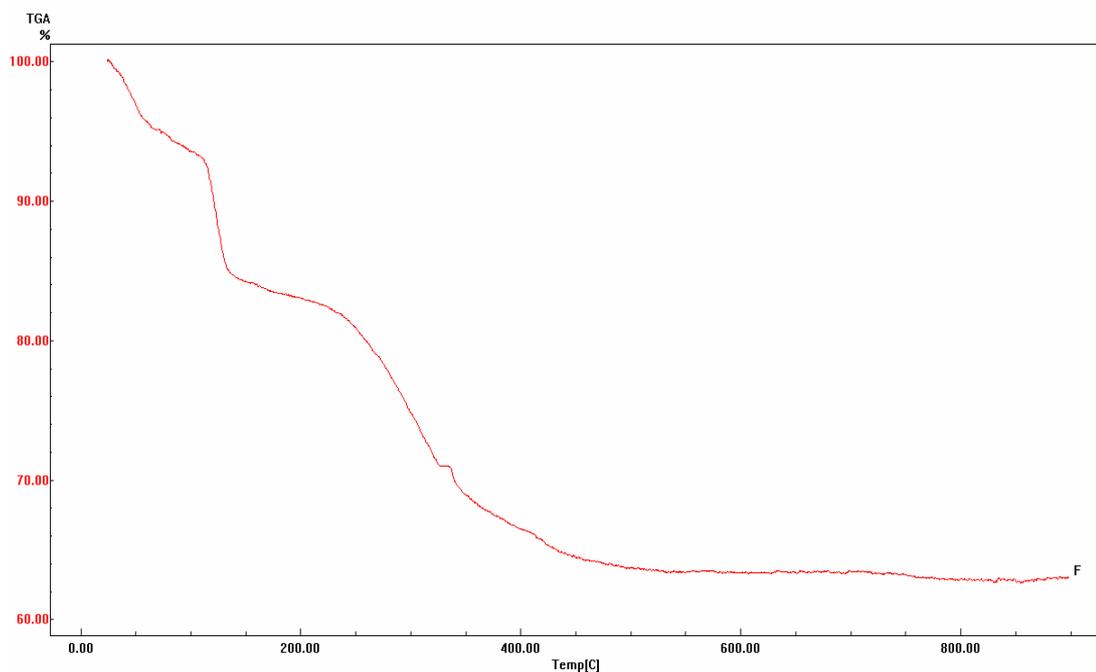


FIGURA 5.6 – Curva de TGA do resíduo de curtume

Como visto, os principais eventos de perda de massa estão relacionados à saída de água de umidade, até 120°C, a combustão da matéria orgânica, que deve acontecer entre

200°C e 400°C e a desidroxilação dos argilominerais presentes na amostra, que começa em 490°C e ocorre em correspondência ao pico endotérmico nas curvas de DSC e contração das amostras nas curvas TMA.

As perdas de massa das amostras correspondentes à água de umidade variaram de 1,3% para a argila até 5,9% para a amostra de resíduo.

Nas amostras C, D, E e F, foi mais evidente a perda de massa entre as temperaturas de 100°C e 130°C (na amostra F ocorreu entre 100°C e 150°C, com perda de 9,1%), correspondente ao pico endotérmico encontrado nas curvas DSC, ao qual se atribuiu à perda de água estrutural do sulfato de cálcio hidratado.

Com relação à combustão da matéria orgânica e sulfetos, observou-se que a maior perda ocorreu para a amostra F (18,6%), como era esperado, em razão do pico apresentado na curva DSC.

As amostras A e B apresentaram faixas de perda de massa entre 100°C e 240°C, podendo corresponder ao pico endotérmico encontrado na curva DSC atribuído à perda de água da ilita/mica.

A amostra A ainda apresentou outras quedas, uma de 0,6% entre 250°C e 360°C, que pode ser atribuída à saída da matéria orgânica, como também, indicativo de perda da água da goetita (hidróxido de ferro), que foi também observado por Rodrigues (1998), e outra de 5,2% entre 370°C e 670°C. Essa região de grande perda de massa está associada aos fenômenos de combustão da matéria orgânica (entre 200°C e 400°C) e desidroxilação dos argilominerais presentes. Já a amostra B apresentou uma perda de 1,3% entre 240°C e 400°C e outra, de 5,1% entre 440°C e 700°C.

As perdas de massa total das amostras estão listadas na Tabela 5.3, assim como outros valores relevantes de perda de massa.

TABELA 5.3 – Perda de massa em % das curvas de TGA

Amostras	Água livre	Matéria Orgânica e Sulfetos	Desidroxilação	Total
<b>Argila</b>	1,3	0,6	5,2	8,0
<b>2,5% Resíduo</b>	1,6	1,3	5,1	9,7
<b>5% Resíduo</b>	1,3	2,7	5,3	10,7
<b>10% Resíduo</b>	1,1	3,1	5,0	10,3
<b>20% Resíduo</b>	1,7	5,2	5,1	14,3
<b>Resíduo</b>	5,9	18,6	–	36,6

A Figura 5.7 apresenta as curvas de TMA da argila e das misturas contendo resíduo de curtume e argila, e a Figura 5.8 apresenta a curva de TMA do resíduo.

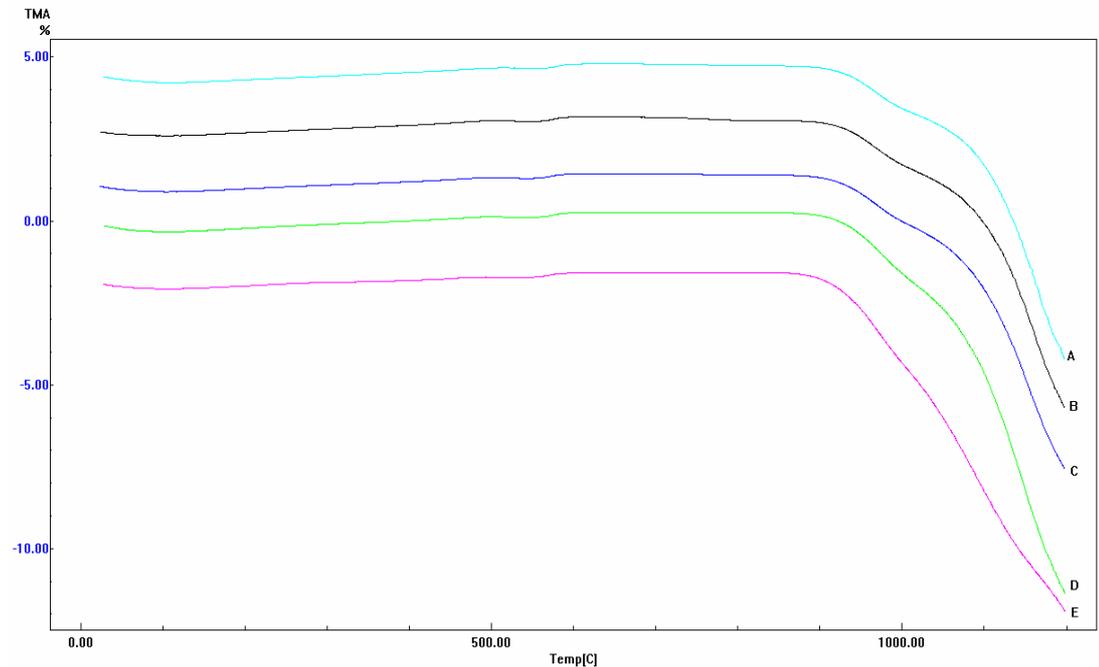


FIGURA 5.7 – Curvas de TMA da argila e das misturas de argila com resíduo

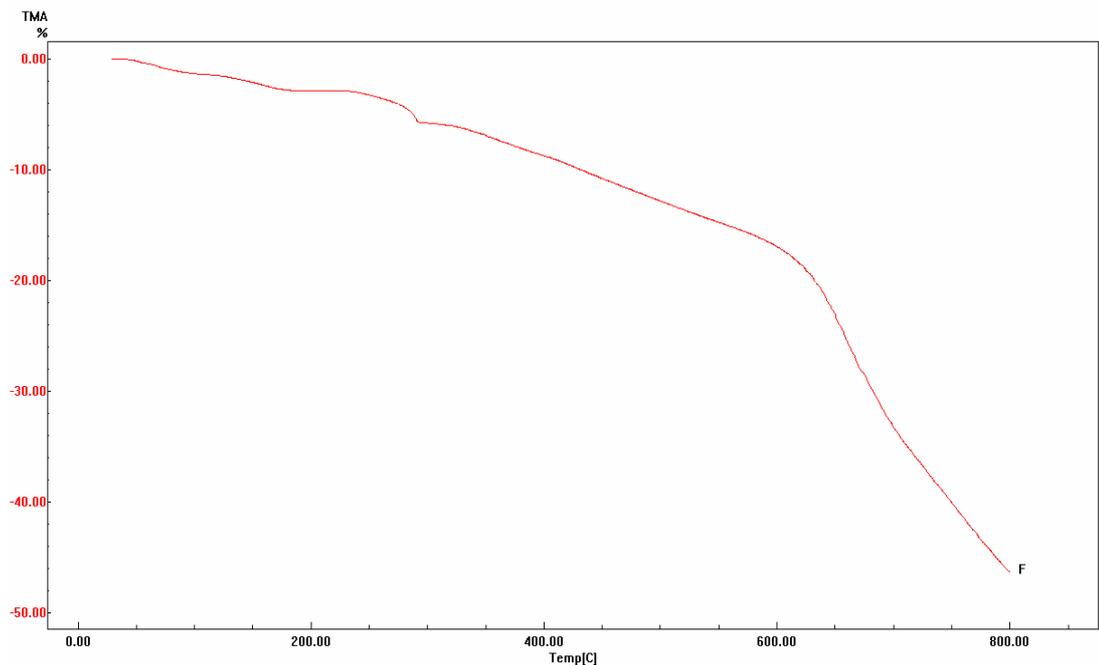


FIGURA 5.8 – Curva de TMA do resíduo de curtume

A Análise Termomecânica relaciona as mudanças dimensionais sofridas por uma amostra ao longo de seu aquecimento progressivo. Essas variações podem estar relacionadas com o coeficiente de dilatação ou com outros fenômenos, como por exemplo, eliminação de

alguns constituintes, reações e transformações cristal químicas ou sinterização e formação de fase vítrea ou líquida.

As curvas de TMA das amostras (com exceção da amostra de resíduo) não apresentam grandes diferenças com relação às mudanças dimensionais sofridas ao longo do aquecimento, visto que a argila utilizada foi a mesma e a adição de resíduo máxima foi de 20%.

Como nos outros casos já discutidos, o primeiro evento que ocorre é a perda de água livre, evidenciada pelo pico endotérmico no DSC e pela perda de massa no TGA, que acarreta retração em todas as amostras, visto que, com a saída dessa água, os grãos vão se aproximando até se tocarem. O resíduo de curtume foi o que apresentou maior retração ( $\alpha_F \cong -196,98 \cdot 10^{-6}/K$ ), e a amostra contendo 2,5% de resíduo, a menor retração ( $\alpha_B \cong -13,27 \cdot 10^{-6}/K$ ). Outros valores são apresentados na Tabela 5.4.

TABELA 5.4 – Coeficiente de dilatação em  $10^{-6}/K$ , das curvas TMA

Amostras	30- 100°C	110- 490°C	510- 565°C	567- 592°C	620- 880°C	Acima de 880°C	
A	-20,85	11,70	-0,52	39,66	-3,09	-288,34	
Amostras	30- 100°C	110- 490°C	500- 540°C	550- 585°C	600- 860°C	Acima de 900°C	
B	-13,27	11,80	-4,80	32,11	-4,35	-291,36	
C	-19,29	11,24	-5,85	32,31	-1,38	-298,24	
D	-23,54	12,05	-6,97	34,09	-0,16	-386,94	
E	-17,61	9,61	-4,98	41,94	-0,12	-319,34	
Amostras	30- 100°C	100- 140°C	140- 200°C	200- 230°C	230- 290°C	290- 600°C	600- 800°C
F	-196,98	-140,97	-167,89	2,08	-463,98	-367,18	-1481,28

Entre as temperaturas de 110°C e 490°C, o material (com exceção da amostra F) dilata a uma taxa mais ou menos constante, com eliminação de matéria orgânica e sulfetos. A partir de 450°C até 600°C, a amostra contrai devido à remoção de água de constituição. Em torno de 650°C, diminui a retração devido à formação da metacaulinita (Gomes, 1989). Quanto maior a concentração da caulinita na amostra, maior será sua retração nessa faixa de temperatura. O início da dessa retração pode ser afetado se houver a presença de sílica livre sob a forma de quartzo, pois o quartzo sofre transformação reversível de fase (transição de fase  $\alpha$  para fase  $\beta$ ), aumentando seu volume. Essa mudança de fase do quartzo também pode ser vista na curva DSC, através de uma reação endotérmica com pico em torno de 573°C. O coeficiente de dilatação em torno desse pico é indicativo da quantidade de quartzo presente na amostra.

A partir de 900°C as amostras começam a retrair rapidamente. Há destruição da estrutura cristalina da caulinita (já então metacaulinita), com subsequente transição de fase em

torno de 950°C. Para retrações acima desta temperatura, há indicativo do processo de sinterização e/ou formação da fase vítrea (Gomes, 1988; Santos 1989; Ingunza *et al.*, 2006).

Embora a amostra de resíduo tenha apresentado uma pequena dilatação entre 200 e 230°C, no geral, houve predomínio de retração, especialmente a partir dos 600°C. Por essa razão, a análise precisou ser interrompida em torno de 800°C, onde a retração já tinha atingido mais de 40%, para não ter risco de danificar o equipamento.

Cada evento tem, geralmente, sua correspondência nas curvas DSC, TGA e TMA, demonstrada através das reações endo ou exotérmicas, da perda de massa, como também, da contração e dilatação. As Figuras 5.9 a 5.14 são resultados da superposição das curvas DSC, TGA e TMA das amostras de argila, de resíduo e da mistura contendo argila e diferentes proporções de resíduo de curtume.

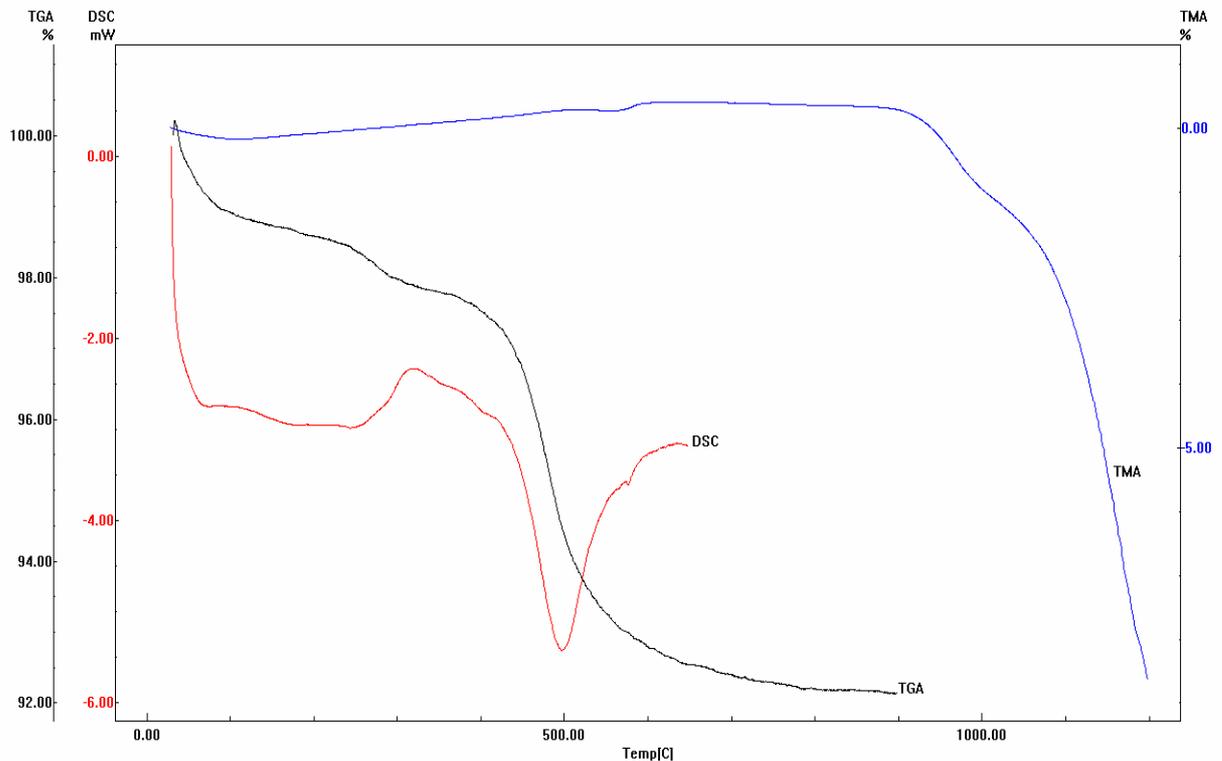


FIGURA 5.9 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra de argila

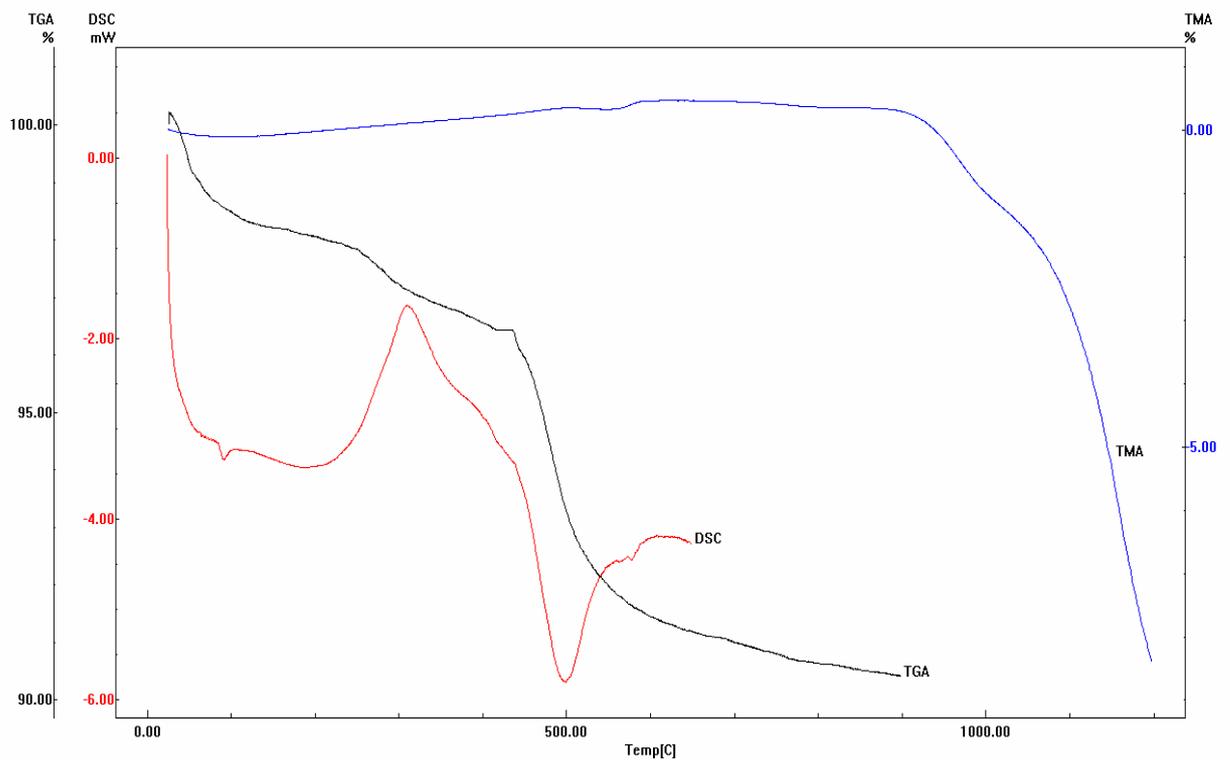


FIGURA 5.10 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra contendo 2,5% de resíduo

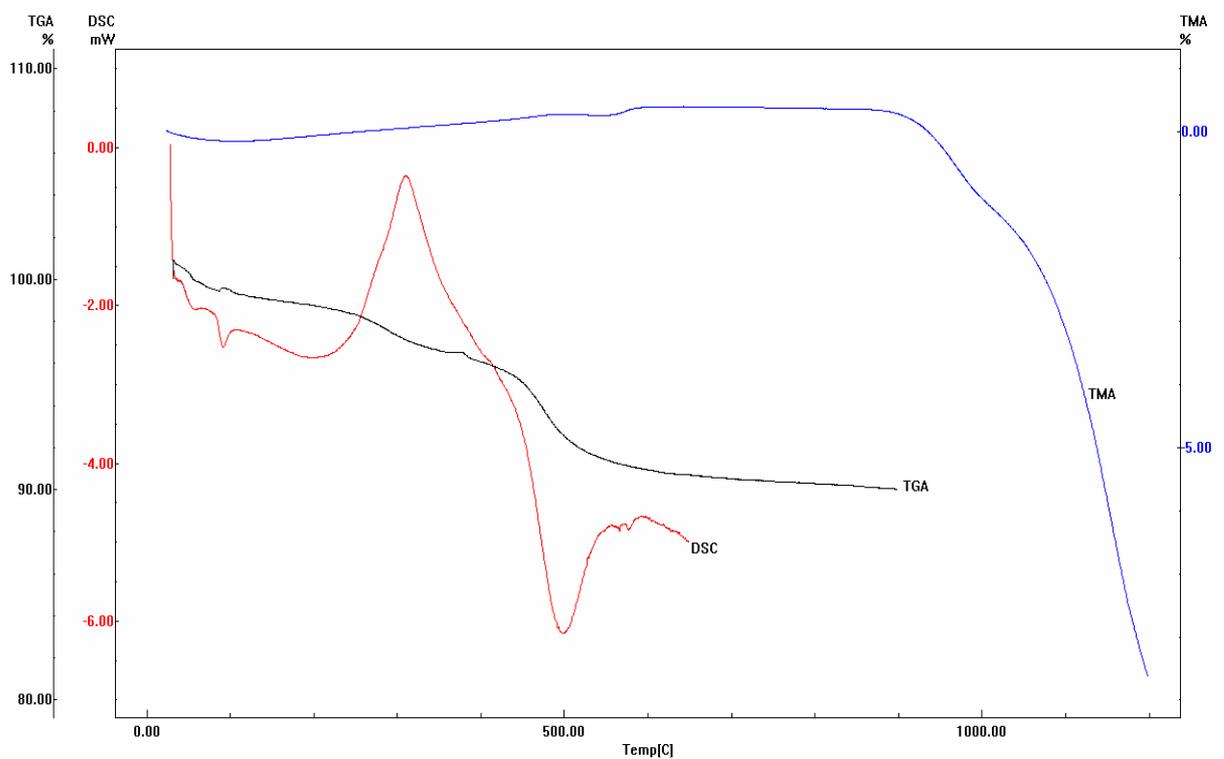


FIGURA 5.11 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra contendo 5% de resíduo

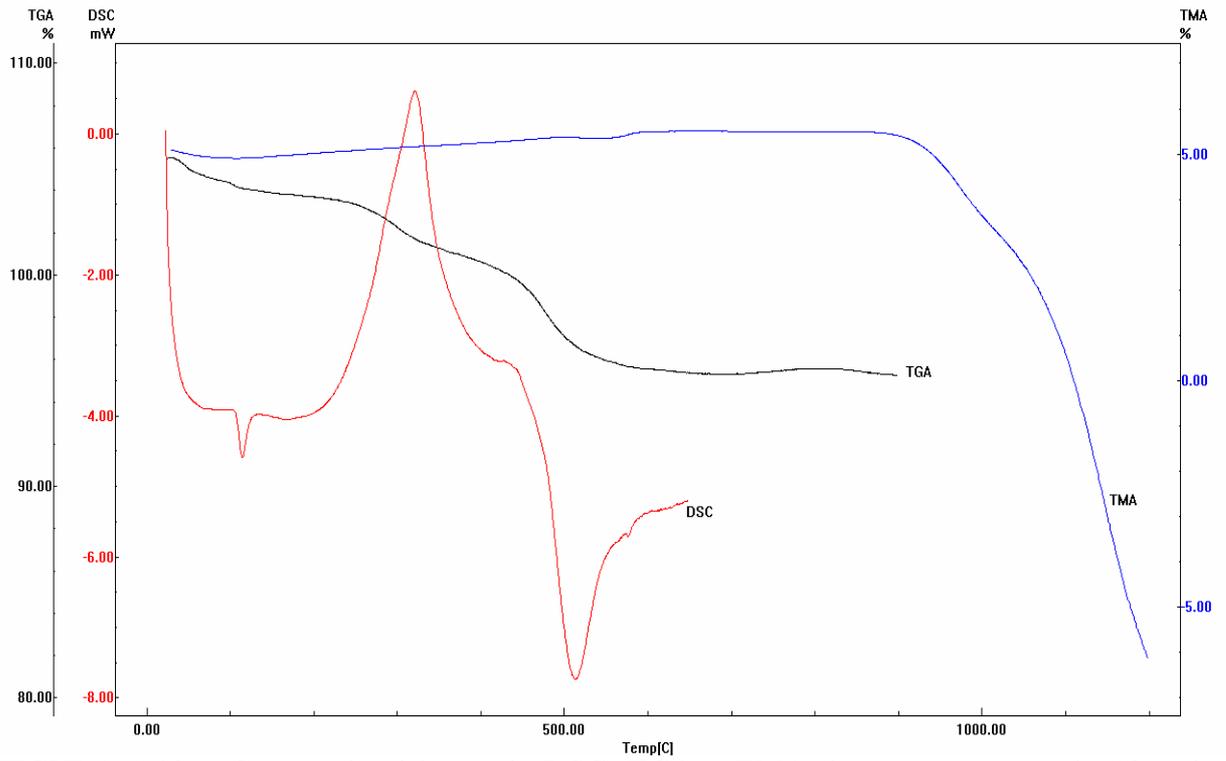


FIGURA 5.12 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra contendo 10% de resíduo

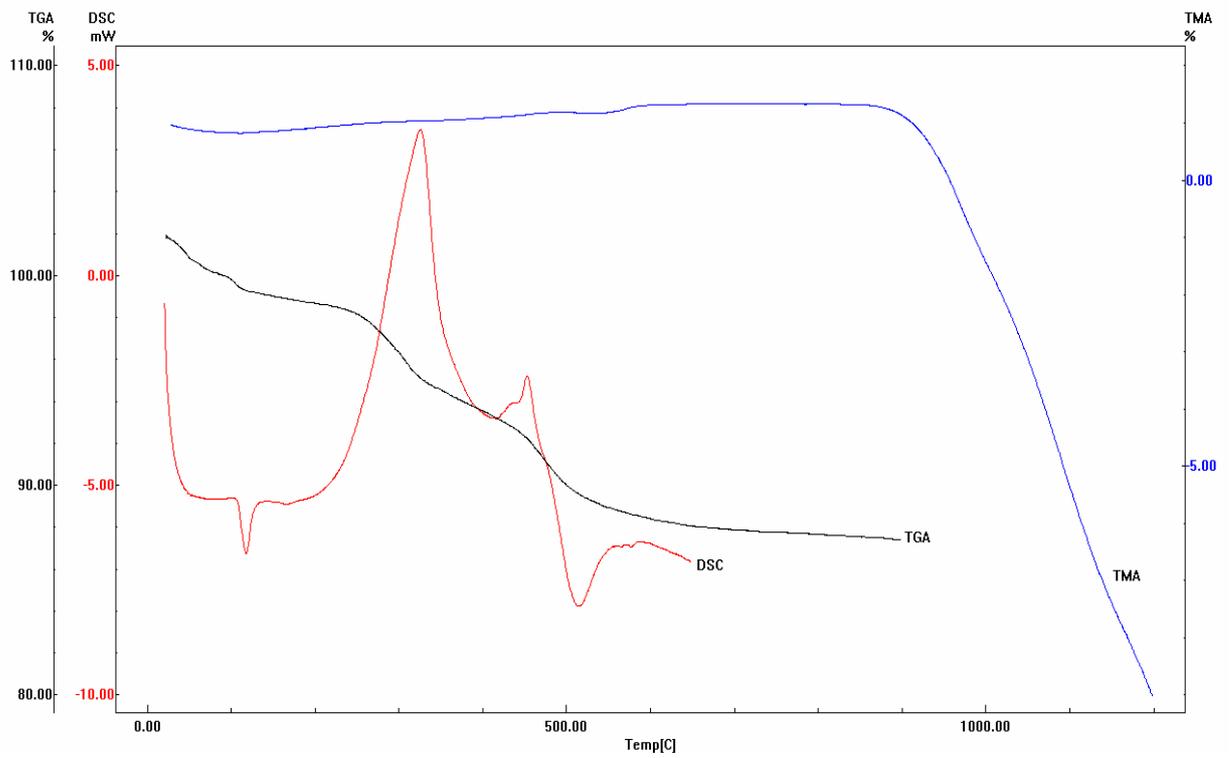


FIGURA 5.13 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra contendo 20% de resíduo

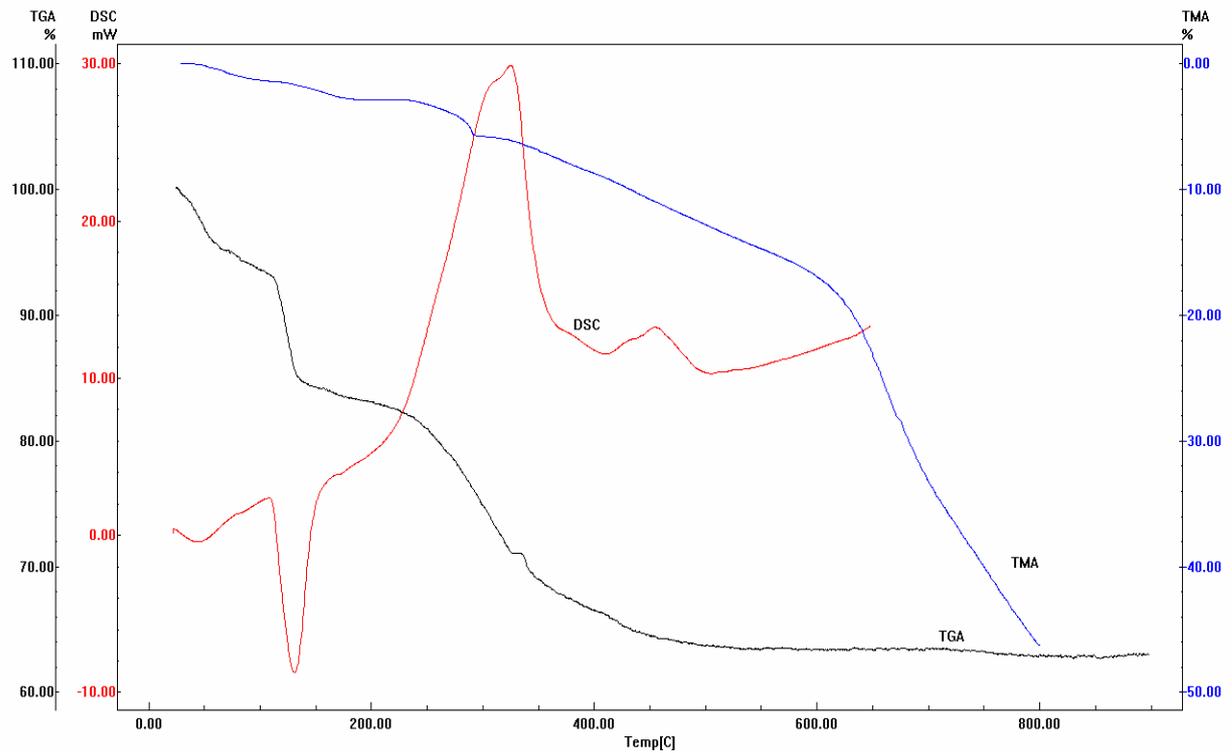


FIGURA 5.14 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA do resíduo

### 5.3 Índice de plasticidade (IP)

O Ensaio de Limites de Consistência permite conhecer em quais teores de umidade a argila, com ou sem adição de resíduo, atinge as fronteiras dos estados líquido, plástico e semi-sólido. A Tabela 5.5 apresenta os resultados dos limites de liquidez, plasticidade e índices de plasticidade das massas formuladas com argila e resíduo de curtume.

Pode-se observar que os valores dos limites de liquidez variaram de 33,8% (massa com 2,5% de resíduo) a 39,9% (massa com 20% de resíduo), estando dentro da faixa de valores indicada para cerâmica vermelha, que é de 30 a 60% (Menezes *et al.*, 2002a).

TABELA 5.5 – Limite de Liquidez, Limite de Plasticidade e Índice de Plasticidade, em %

% de Resíduo	LL	LP	IP
0	34,0	19,0	15,0
2,5	33,8	17,9	15,9
5	36,9	22,0	14,8
10	37,3	24,4	12,9
20	39,9	27,2	12,7

O Estado Plástico de um solo é caracterizado pela perda da capacidade fluir, porém, ainda pode ser moldado com certa facilidade e conserva a forma moldada. Os limites de

plasticidade das amostras variaram de 17,9% a 27,2%. Esses valores indicam a quantidade mínima de umidade que a argila deve conter para ser conformada.

A amostra contendo 2,5% de resíduo apresentou o menor valor para o Limite de Plasticidade, indicando uma necessidade menor de umidade para atingir o estado plástico da mistura. Já a composição contendo 20% de resíduo apresentou o maior valor de LP, indicando uma necessidade maior de umidade para atingir o estado plástico. Esta plasticidade excessiva pode representar problemas na etapa de secagem, tais como: aumentar o risco de defeitos de secagem, do tipo trincas e empenamentos; aumentar a retração linear de secagem; e aumentar o tempo de secagem.

A partir desses resultados, o índice de plasticidade pôde ser determinado através da eq. (3.1.) O Índice de Plasticidade representa o intervalo entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade, não importando se este intervalo está deslocado para maior ou menor teor de umidade. O IP representa a quantidade de água possível de ser adicionada, a partir do limite de plasticidade, sem fazer com que a argila passe do estado plástico para o estado líquido. Com base na Tabela 5.5, verifica-se que os valores dos índices de plasticidade (IP) situaram-se entre 12,7% (massa com 20% de resíduo) e 15,9% (massa com 2,5% de resíduo).

Segundo Más (2002 *apud* Vieira *et al.*, 2003), o Índice de Plasticidade considerado mínimo é de 10%. Abaixo deste valor, a etapa de conformação torna-se muito perigosa, já que há um grande risco de mudança no comportamento plástico com pequena alteração na quantidade de água utilizada. Observou-se que todas as composições apresentaram índice de plasticidade superior a 10%. No geral, a adição de resíduo diminuiu o intervalo de umidade.

De acordo com Caputo (1988), uma pequena porcentagem de matéria orgânica eleva o valor do LP; sem elevar simultaneamente o do LL; tais solos apresentam, pois, baixos valores para IP. Além disso, quanto maior o teor de quartzo na argila, menos plástica ela será.

As amostras com até 5% de resíduo podem ser consideradas altamente plásticas, e as amostras com 10% e 20% de resíduo, são consideradas medianamente plásticas.

#### **5.4 Propriedades físico-mecânicas**

As propriedades físico-mecânicas foram tomadas com os corpos de prova moldados com diferentes proporções de resíduo, e queimados nas temperaturas de 750°C, 950°C e 1150°C. A Figura 5.15 apresenta o aspecto visual de todas as amostras, e permite observar as diferenças em função da temperatura e da incorporação do resíduo.

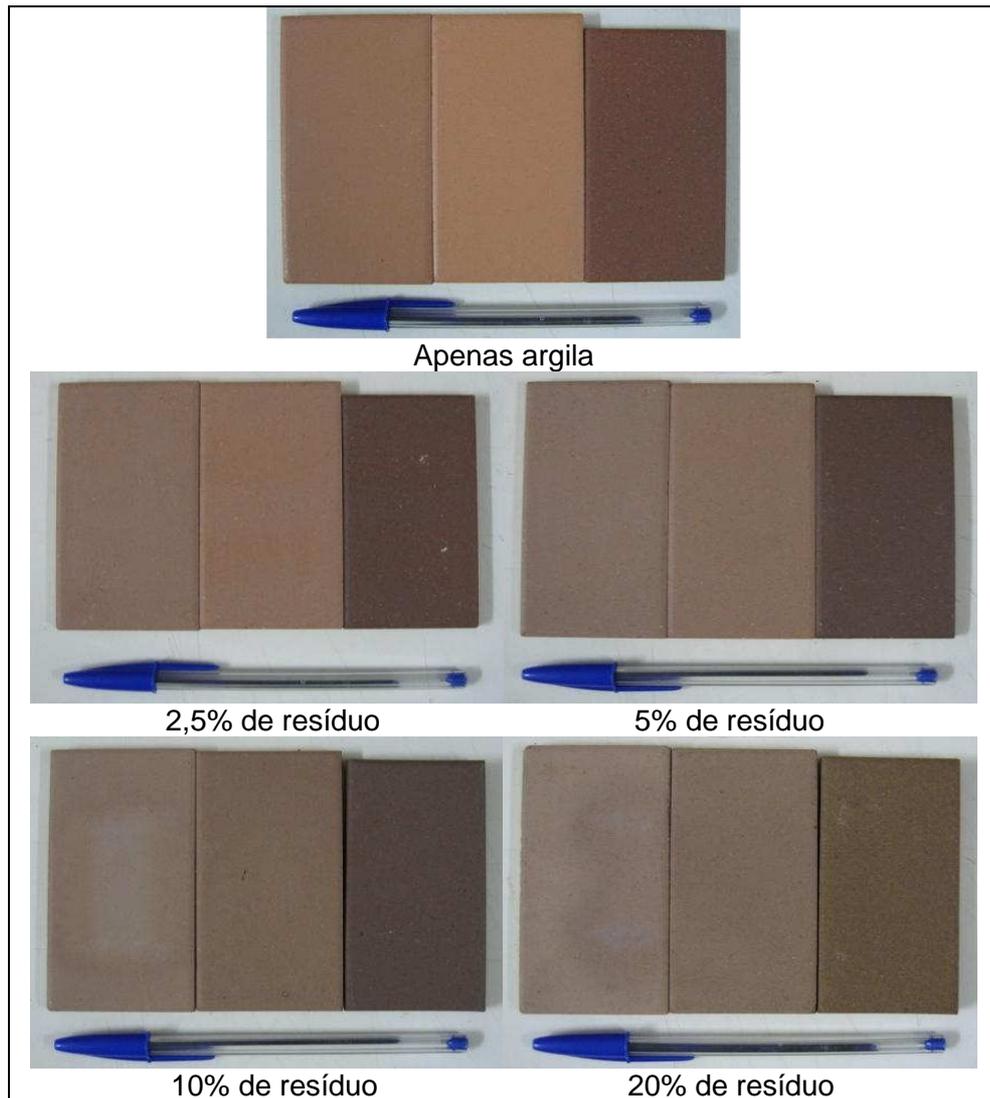


FIGURA 5.15 – Corpos de prova queimados a 750°C, 950°C e 1150°C, respectivamente.

Os corpos de prova com adição de resíduo apresentaram coloração mais acinzentada. E corpos de provas queimados a temperaturas mais elevadas apresentam cor mais avermelhada. Quanto maior a temperatura de queima, maior a retração sofrida pelo corpo, que pode ser vista pela diferença de tamanho das amostras.

A Figura 5.16 apresenta os gráficos das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume. Os resultados médios e os respectivos desvios-padrão dessas propriedades, são apresentados na Tabela 5.6.

A MEA informa a quantidade de massa em cada  $\text{cm}^3$  de material. Nota-se que a Massa Específica Aparente (MEA) aumenta à medida que se eleva a temperatura de queima, e diminui com o aumento da porcentagem de resíduo na mistura, fato também observado por Basegio *et al.*, (2000).

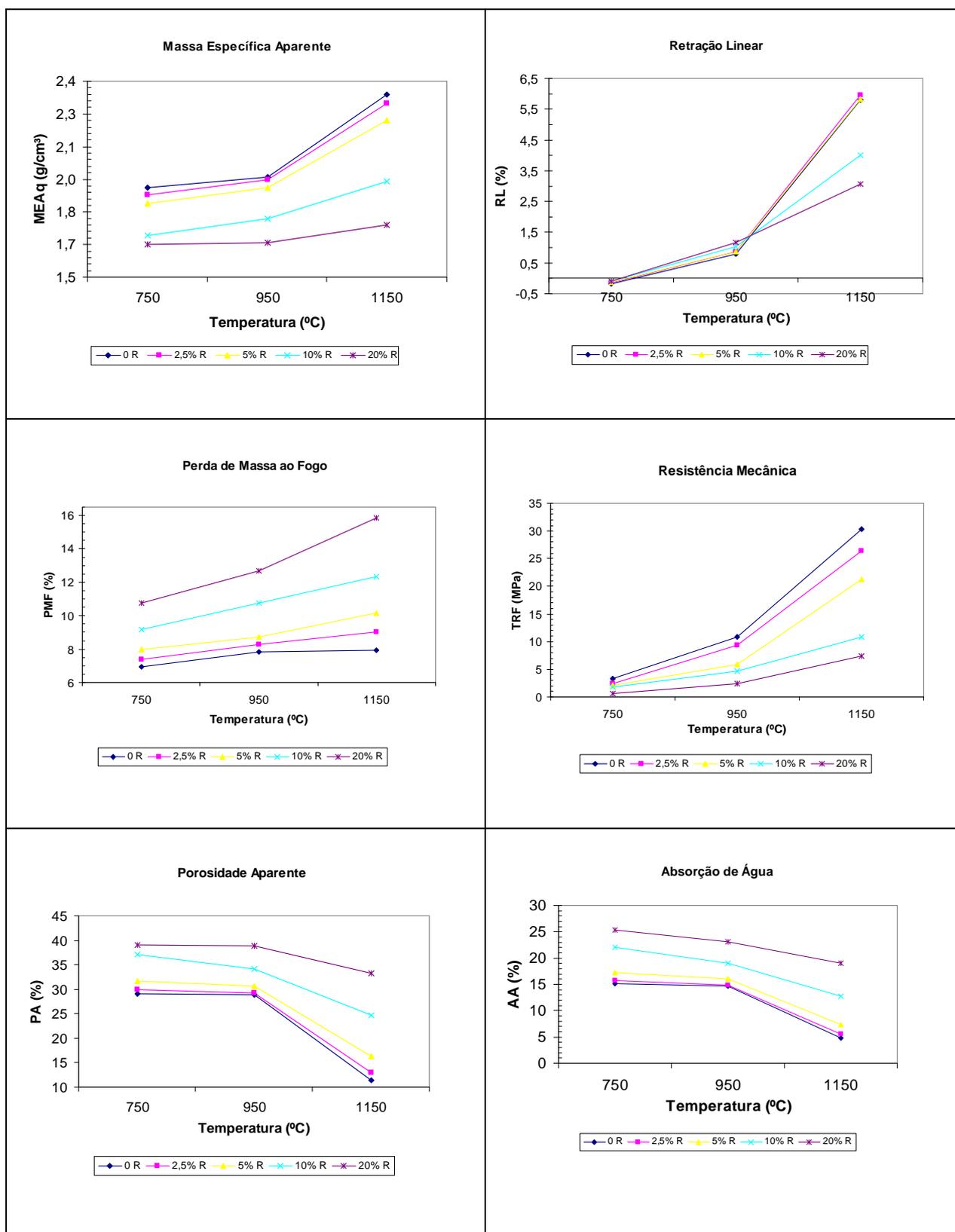


FIGURA 5.16 – Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume.

TABELA 5.6 – Valores médios e desvios padrão das propriedades físicas tomadas

Temp. queima	% de Resíduo	MEA <sub>queima</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	RL <sub>queima</sub> (%)	TRF(MPa)	PF(%)	PA(%)	AA(%)
750°C	0	1,91 ± 0,02	-0,18 ± 0,01	3,33 ± 0,63	6,93 ± 0,07	29,1 ± 1,0	15,1 ± 0,7
	2,5	1,88 ± 0,02	-0,14 ± 0,03	2,44 ± 0,40	7,39 ± 0,11	29,9 ± 1,0	15,8 ± 0,7
	5	1,84 ± 0,01	-0,13 ± 0,02	2,11 ± 0,86	7,98 ± 0,16	31,7 ± 0,2	17,2 ± 0,2
	10	1,69 ± 0,07	-0,11 ± 0,02	1,74 ± 0,48	9,15 ± 0,31	37,2 ± 2,6	22,0 ± 2,5
	20	1,65 ± 0,10	-0,09 ± 0,01	0,66 ± 0,23	10,76 ± 0,50	39,1 ± 4,4	25,4 ± 1,6
950°C	0	1,96 ± 0,01	0,78 ± 0,06	10,81 ± 0,73	7,82 ± 0,11	28,9 ± 0,6	14,7 ± 0,4
	2,5	1,95 ± 0,01	0,88 ± 0,17	9,40 ± 1,75	8,29 ± 0,10	29,2 ± 0,6	14,9 ± 0,4
	5	1,91 ± 0,02	0,86 ± 0,29	5,93 ± 0,83	8,71 ± 0,04	30,6 ± 0,8	16,0 ± 0,6
	10	1,77 ± 0,03	1,02 ± 0,14	4,64 ± 0,66	10,77 ± 0,67	34,1 ± 1,6	19,1 ± 1,2
	20	1,66 ± 0,06	1,15 ± 0,28	2,46 ± 1,19	12,67 ± 1,28	38,8 ± 2,3	23,1 ± 2,1
1150°C	0	2,34 ± 0,01	5,80 ± 0,16	30,25 ± 1,88	7,91 ± 0,07	11,4 ± 0,8	4,8 ± 0,3
	2,5	2,30 ± 0,01	5,96 ± 0,10	26,47 ± 0,53	9,01 ± 0,02	13,0 ± 0,9	5,6 ± 0,4
	5	2,22 ± 0,03	5,84 ± 0,33	21,33 ± 1,57	10,14 ± 0,02	16,3 ± 1,3	7,3 ± 0,7
	10	1,94 ± 0,05	4,01 ± 0,55	10,91 ± 2,02	12,36 ± 0,21	24,7 ± 1,0	12,7 ± 0,7
	20	1,74 ± 0,09	3,07 ± 1,00	7,32 ± 1,43	15,87 ± 0,95	33,2 ± 2,7	19,1 ± 2,6

Obs.: MEA: Massa Específica Aparente; RL: Retração Linear; TRF: Tensão de Ruptura à Flexão; PF: Perda de Massa ao Fogo; PA: Porosidade Aparente; AA: Absorção de água.

Os resultados de Retração Linear, Porosidade Aparente e Absorção de Água, principalmente, se apresentam coerentes com este comportamento, uma vez que, quando aumenta a temperatura, a RL também aumenta, diminuindo o volume da peça (aumenta a MEA). Com relação à porcentagem de resíduo na mistura, os resultados apontam uma diminuição da MEA à medida que se aumenta a porcentagem de resíduo, resultado já esperado através da observação dos valores obtidos na porosidade aparente e na absorção de água, que estão relacionados aos poros abertos deixados quando da queima da matéria orgânica.

Com relação à Retração Linear, os valores negativos encontrados para temperatura de queima de 750°C revelam uma leve expansão linear, demonstrando conformidade de resultados quando comparado à densificação apresentada pelos dos corpos de prova. Esta mesma conformidade pôde ser verificada nas demais temperaturas de queima, 950°C e 1150°C, onde houve uma gradual diminuição na retração linear, conforme a proporção de resíduos aumentou.

Com o aumento da temperatura, os corpos de prova apresentam uma tendência maior à retração linear, sugerindo o início da vitrificação. Este fato pode ser observado através dos resultados obtidos para temperatura de queima de 1150°C. Para esta temperatura, nota-se que os valores obtidos nas formulações 10% e 20% de resíduo foram menores que os encontrados nas demais formulações, sugerindo um ponto positivo na utilização destas proporções, pois, ter-se-iam peças com dimensões mais homogêneas.

A Absorção de Água e a Porosidade Aparente apresentam resultados complementares. Ambas diminuem com o aumento da temperatura de queima e aumentam com a incorporação de resíduo na massa cerâmica. Esse comportamento também foi verificado por Souza *et al.*, (2007) e por Basegio *et al.*, (2000). A incorporação do resíduo na massa cerâmica provocou aumento da porosidade, devido à quantidade de matéria orgânica que volatiliza durante a queima. Conseqüentemente, a absorção de água apresentada também foi maior, o que era de se esperar, uma vez que a água preenche os poros abertos deixados na queima (volatilização da matéria orgânica, saída de água de estrutura, etc.).

Considerando como referência os valores limites especificados em Santos (1989) e pelo Laboratório de Cerâmica do IPT/SP (Tabela 3.3), verifica-se que não há restrições para absorção de água em tijolos maciços, portanto, conclui-se que todos os corpos atendem a especificação. Com relação a bloco furado, cuja absorção máxima é de 25%, com exceção da composição 20% queimada a 750°C, todos os valores médios encontrados estão abaixo deste valor, porém, deve-se dar atenção às proporções 10% a 750°C e 20% a 950°C, em razão dos valores de desvios-padrão encontrados. Na confecção de telhas, é possível incorporar até 5% a 750°C, 10% a 950°C e 20% a 1150°C, tomando-se cuidado, porém, nos últimos dois casos, devido aos desvios encontrados.

A perda de massa ao fogo aumenta proporcionalmente ao aumento da temperatura de queima e ao aumento da proporção do resíduo dentro da massa cerâmica. Este aumento é gradativo e se acentua na proporção 20% de resíduo queimado a 1150°C, chegando a 15,8% de perda de massa.

A resistência à flexão diminui com o aumento da porcentagem de resíduo, mas aumenta com a elevação da temperatura de queima. Observa-se que as menores resistências aparecem nos corpos de prova mais porosos, que apresentam alta absorção de água e baixa retração linear de queima.

Tomando como referência os valores limites de Resistência à Flexão para materiais cerâmicos, apresentados na Tabela 3.3, percebe-se que, à temperatura de 750°C, as composições 2,5% e 5% tiveram seus valores médios dentro da especificação, porém, apresentaram desvios elevados que exigem maior atenção.

Já à temperatura de 950°C, é possível utilizar as composições 10% e 20% de resíduo na fabricação de tijolos maciços, e 2,5% e 5% para tijolos furados. Entretanto, deve-se tomar o mesmo cuidado que no caso anterior para as composições 20% - 750°C e 5% - 950°C.

A 1150°C, temperatura onde a resistência apresentada foi máxima, é possível incorporar até 20% de resíduo na massa cerâmica. Para fabricação de telhas, somente as

composições de 2,5% à 950°C e 2,5%, 5% e 10%, queimadas a 1150°C, atendem as especificações.

### 5.5 Lixiviação e Solubilização

A Tabela 5.7 apresenta as concentrações dos metais analisados no extrato lixiviado das amostras contendo até 10% de resíduo sinterizadas a 950°C e 1150°C. Os corpos de prova moldados sem qualquer adição de resíduo também foram submetidos ao ensaio, para se obter os resultados de controle (branco).

TABELA 5.7 – Valor médio e desvio padrão das concentrações, em mg.L<sup>-1</sup>, dos metais analisados no extrato lixiviado das amostras com e sem adição de resíduo

	950°C				1150°C			
	s/ resíduo	2,5%R	5,0%R	10%R	s/ resíduo	2,5%R	5,0%R	10%R
<b>Cd</b>	0,008 ± 0,001	0,010 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,012 ± 0,002	0,011 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,011 ± 0,001
<b>Pb</b>	0,269 ± 0,008	0,279 ± 0,011	0,301 ± 0,010	0,304 ± 0,018	0,075 ± 0,011	0,169 ± 0,034	0,246 ± 0,008	0,259 ± 0,013
<b>Zn</b>	0,107 ± 0,045	0,125 ± 0,007	0,113 ± 0,018	0,097 ± 0,009	0,134 ± 0,029	0,094 ± 0,050	0,093 ± 0,006	0,113 ± 0,015
<b>Cr</b>	ND	0,231 ± 0,053	1,311 ± 0,131	0,507 ± 0,082	ND	0,072 ± 0,006	0,161 ± 0,009	0,166 ± 0,025
<b>Cu</b>	0,017 ± 0,001	0,021 ± 0,001	0,023 ± 0,001	0,021 ± 0,001	0,015 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,016 ± 0,001
<b>Mn</b>	0,110 ± 0,005	0,069 ± 0,001	0,060 ± 0,001	0,036 ± 0,002	0,024 ± 0,003	0,019 ± 0,001	0,022 ± 0,001	0,017 ± 0,001
<b>Fe</b>	0,090 ± 0,028	0,067 ± 0,015	0,055 ± 0,021	0,067 ± 0,005	0,209 ± 0,033	0,163 ± 0,021	0,128 ± 0,064	0,211 ± 0,204
<b>Ni</b>	0,052 ± 0,002	0,046 ± 0,004	0,054 ± 0,012	0,054 ± 0,017	0,064 ± 0,001	0,065 ± 0,011	0,069 ± 0,007	0,064 ± 0,004

\*ND = Não Detectado

Esses resultados foram comparados com a listagem constante no Anexo F da NBR 10.004/04 – Resíduos sólidos - Classificação, onde apresenta o limite máximo da concentração no extrato obtido no ensaio de lixiviação. Essa concentração limite, em mg.L<sup>-1</sup>, foi apresentada na Tabela 3.4. Dos elementos analisados (cádmio, chumbo, cobre, cromo total, ferro, manganês e zinco) a Norma Brasileira apresenta limites para somente três deles, cádmio, chumbo e cromo total, sendo respectivamente, 0,5mg.L<sup>-1</sup>, 1,0mg.L<sup>-1</sup> e 5,0mg.L<sup>-1</sup>. Observa-se, pelos resultados, que a concentração em todas as amostras, com relação a esses três metais, se apresentou bem abaixo do limite máximo estabelecido.

De forma geral, as análises demonstraram baixa concentração de metais no extrato lixiviado. Esperava-se que houvesse um aumento na concentração dos metais à medida que fosse adicionando resíduo na amostra, e uma diminuição da concentração com o aumento da temperatura de queima, conforme observado por Yoshimura *et al.* (2005) e Moreira *et al.* (2001). Embora essa tendência possa ser observada nos resultados dos metais chumbo, cromo, cobre e manganês, o mesmo não ocorreu com os elementos ferro, níquel e zinco.

O metal cromo, que se apresenta em elevadas quantidades no resíduo, foi também o que apresentou a maior concentração (em média,  $1,31\text{mg.L}^{-1}$ ), na amostra contendo 5% de resíduo, queimada a  $950^{\circ}\text{C}$ . Essa concentração difere bastante da encontrada para as outras composições, mas foi confirmada pela releitura das amostras. A concentração encontrada para o metal ferro, na amostra contendo 20% de resíduo, sinterizada a  $1150^{\circ}\text{C}$ , foi a maior de toda a série, e o desvio-padrão também. Faz-se necessário dizer que a releitura da amostra foi efetuada e esse valor continuou alto.

Mesmo em condições extremas (como proposto pelo ensaio, feito com pedaços menores que 1cm, em pH ácido, sob agitação constante por 18 horas), as substâncias que caracterizavam o resíduo como perigoso, especialmente o metal cromo, quando dentro do corpo de prova cerâmico, tiveram suas concentrações reduzidas, demonstrando assim que a incorporação é viável para sua estabilização, desde que respeitados os teores máximos de adição e as temperaturas mínimas de sinterização. Com os resultados deste ensaio é possível reclassificar o resíduo de classe I – perigoso, para classe II – não perigoso.

A Figura 5.17 apresenta a concentração dos metais analisados nos extratos lixiviado e solubilizado, dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume.

A Tabela 5.8 apresenta as concentrações dos metais analisados no extrato solubilizado das amostras contendo até 10% de resíduo sinterizadas a  $950^{\circ}\text{C}$  e  $1150^{\circ}\text{C}$ . Os corpos de prova moldados sem qualquer adição de resíduo também foram submetidos ao ensaio, para se obter os resultados de controle (branco).

TABELA 5.8 – Valor médio e desvio padrão das concentrações, em  $\text{mg.L}^{-1}$ , dos metais analisados no extrato solubilizado das amostras com e sem adição de resíduo

	950°C				1150°C			
	s/ resíduo	2,5%R	5,0%R	10%R	s/ resíduo	2,5%R	5,0%R	10%R
<b>Cd</b>	$0,004 \pm 0,001$	$0,007 \pm 0,001$	$0,008 \pm 0,001$	$0,008 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$
<b>Pb</b>	$0,024 \pm 0,015$	$0,054 \pm 0,005$	$0,052 \pm 0,005$	$0,064 \pm 0,009$	$0,023 \pm 0,004$	$0,029 \pm 0,011$	$0,035 \pm 0,007$	$0,039 \pm 0,007$
<b>Zn</b>	$0,092 \pm 0,052$	$0,073 \pm 0,008$	$0,050 \pm 0,001$	$0,054 \pm 0,001$	$0,054 \pm 0,022$	$0,045 \pm 0,019$	$0,038 \pm 0,007$	$0,040 \pm 0,004$
<b>Cr</b>	ND	$1,293 \pm 0,016$	$3,254 \pm 0,061$	$4,031 \pm 1,333$	ND	$0,105 \pm 0,027$	$0,320 \pm 0,018$	$0,750 \pm 0,213$
<b>Mn</b>	$0,018 \pm 0,002$	$0,029 \pm 0,001$	$0,015 \pm 0,001$	$0,008 \pm 0,001$	ND	ND	ND	ND
<b>Fe</b>	$0,244 \pm 0,149$	$0,157 \pm 0,096$	$0,071 \pm 0,014$	$0,072 \pm 0,006$	$0,068 \pm 0,056$	$0,061 \pm 0,037$	$0,011 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,028$
<b>Ni</b>	ND	$0,015 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,002$	$0,007 \pm 0,002$	ND	ND	ND	ND

\*ND = Não Detectado

Esses resultados foram comparados com a listagem constante no Anexo G da NBR 10.004/04 – Resíduos sólidos - Classificação, onde apresenta o limite máximo da

concentração no extrato solubilizado. Essa concentração limite, em  $\text{mg.L}^{-1}$ , foi apresentada na Tabela 3.5. Dos elementos analisados, a norma só não apresenta valor limite para o níquel.

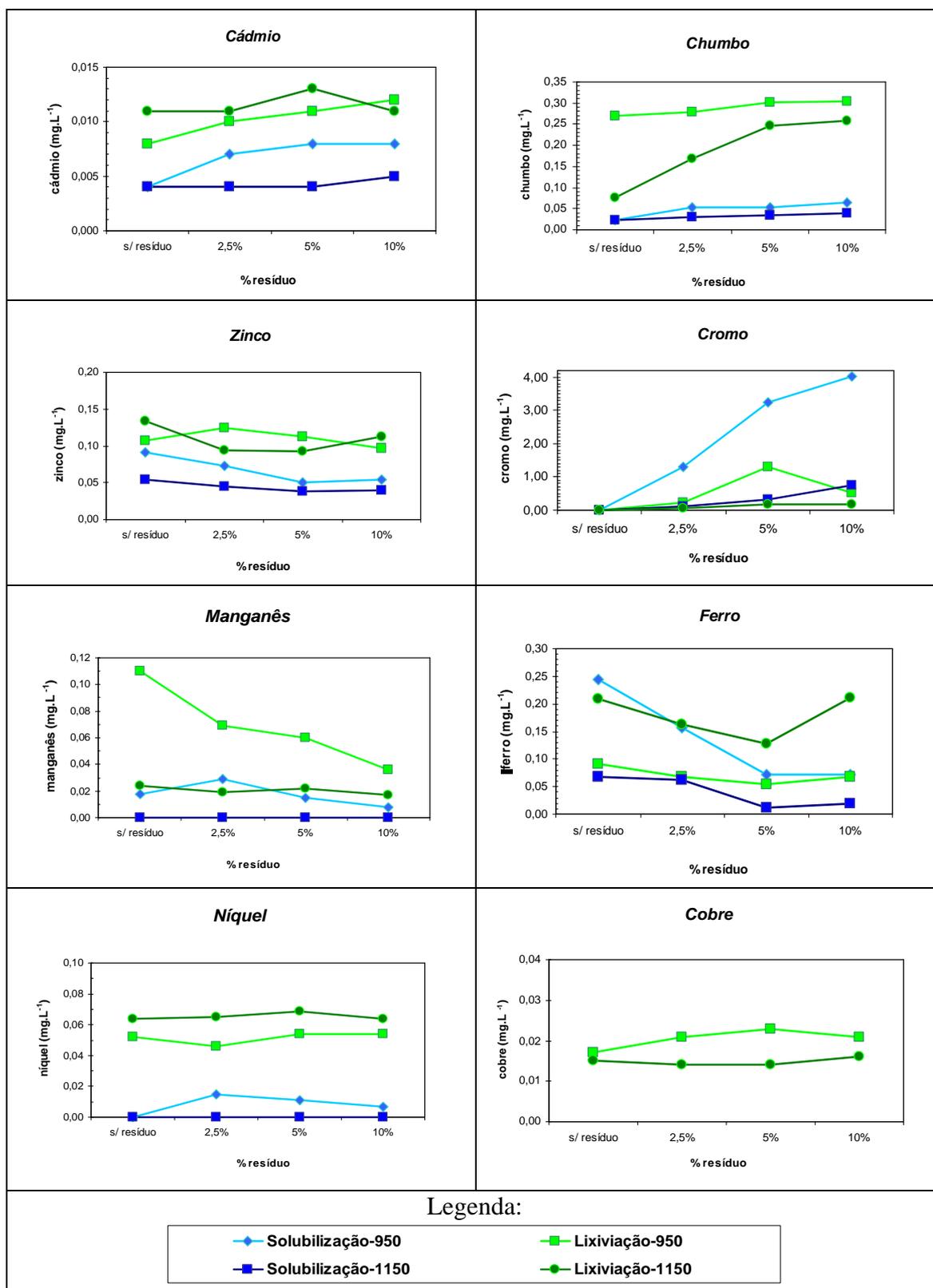


FIGURA 5.17 – Concentração dos metais analisados nos extratos lixiviado e solubilizado, dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume.

Dos sete metais analisados, apenas o zinco, o manganês e o ferro apresentaram concentrações abaixo do limite estabelecido pela NBR 10.004. Os metais chumbo e o cromo, apresentaram concentrações acima do limite, que é de  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Já o cádmio apresentou concentrações acima do limite nas amostras sinterizadas a  $950^{\circ}\text{C}$ , que continham resíduo, em todas as proporções.

Os elementos manganês e níquel não foram encontrados nas amostras sinterizadas a  $1150^{\circ}\text{C}$ . Os metais ferro e zinco foram encontrados em maior concentração nas amostras sem adição de resíduo. Basegio *et al.* (2001) também encontrou teores de ferro mais elevados nas amostras de argila pura, sem qualquer adição de resíduo. Isso pode indicar que a mistura favorece o aprisionamento dos elementos na matriz, ainda que os desvios tenham sido altos.

Os metais cromo e níquel não foram detectados nas amostras sem adição de resíduo de curtume, fato que poderia demonstrar que a presença desses metais se deve exclusivamente à incorporação do resíduo, diferentemente dos outros metais presentes, encontrados também na argila. Vale lembrar que, no caso do níquel, a análise química realizada por fluorescência de raios-x não o detectou nem no resíduo, nem na argila. Já o cromo foi encontrado também na análise da argila, em concentração bastante baixa. A concentração de cromo encontrada no extrato solubilizado aumentou conforme se aumentava a proporção de resíduo na mistura e diminuiu com o aumento da temperatura de queima.

Os resultados encontrados para todas as amostras queimadas a  $1150^{\circ}\text{C}$ , quando comparadas às queimadas a  $950^{\circ}\text{C}$ , sugerem um maior aprisionamento dos metais favorecidos pelo fenômeno da sinterização.

As quantidades de cromo liberadas no ensaio de solubilização foram maiores do que no ensaio de lixiviação. Esse comportamento também foi verificado por Fujikawa (2002).

A partir destes resultados, o resíduo pode ser enquadrado como classe IIA – não inerte.

## 5.6 Toxicidade Aguda

As amostras dos ensaios de solubilização apresentaram pH inicial variando de 6,52 a 10,12. Antes do início do ensaio o pH foi ajustado para a faixa da neutralidade.

A Tabela 5.9 mostra o número de organismos imóveis, com relação ao total de organismos utilizados no ensaio, para os extratos solubilizados gerados a partir de amostras com e sem adição de resíduo, queimadas nas temperaturas de  $950^{\circ}\text{C}$  e  $1150^{\circ}\text{C}$ .

De modo geral, as amostras queimadas na temperatura mais elevada se apresentaram menos tóxicas aos organismos.

TABELA 5.9 – Número de organismos imóveis, com relação ao número total de organismos, para as amostras ensaiadas

Solução teste (%)	Número de organismos imóveis/Número total de organismos						
	950°C			1150°C			
	s/ resíduo	2,5%R	10%R	s/ resíduo	2,5%R	5,0%R	10%R
100	40/40	40/40	20/20	20/20	20/20	40/40	40/40
50	40/40	40/40	20/20	1/20	20/20	40/40	40/40
25	40/40	40/40	20/20	2/20	5/20	40/40	40/40
12,5	32/40	33/40	20/20	2/20	3/20	40/40	40/40
6,2	8/40	8/40	20/20	3/20	3/20	40/40	40/40
3,1	4/40	4/40	20/20	1/20	2/20	40/40	40/40
A.C*	0/40	0/40	2/20	0/20	0/20	0/40	2/40

\*Água de cultivo

A Tabela 5.10 e a Figura 5.18 apresentam a imobilidade obtida, em porcentagem, para as mesmas amostras submetidas ao ensaio de toxicidade. Através deste resultado, calculou-se a CE (I)<sub>50</sub> 48h por meio de interpolação.

TABELA 5.10 – Imobilidade obtida, em %, das amostras ensaiadas

Solução teste (%)	Imobilidade obtida						
	950°C			1150°C			
	s/ resíduo	2,5%R	10%R	s/ resíduo	2,5%R	5,0%R	10%R
100	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
50	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
25	100%	100%	100%	10%	25%	100%	100%
12,5	80%	82,5%	100%	10%	15%	100%	100%
6,2	20%	20%	100%	15%	15%	100%	100%
3,1	10%	10%	100%	5%	10%	100%	100%
A.C*	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

\*Água de cultivo

A amostra contendo 2,5% de resíduo, queimada a 950°C, apresentou CE (I)<sub>50</sub> 48h em torno de 9%, e a amostra queimada a 1150°C, em torno de 33%, evidenciando a redução de toxicidade à *Daphnia similis*, com o aumento da temperatura de queima.

As amostras contendo 10% de resíduo, nas duas temperaturas de queima, e a amostra contendo 5% de resíduo, queimada a 950°C, apresentaram alta toxicidade, causando imobilidade/toxicidade em 100% dos organismos, até mesmo na mais baixa concentração. Por esta razão, a CE (I)<sub>50</sub> 48h destas amostras não pôde ser determinada, e as amostras não estão representadas na Figura 5.13.

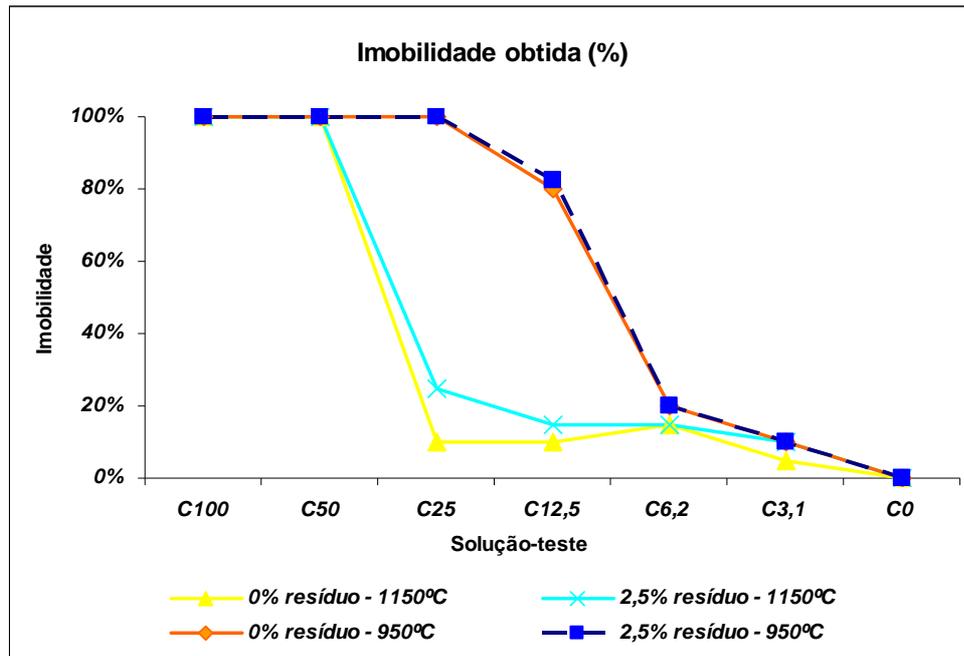


FIGURA 5.18 – Imobilidade obtida (%) para *Daphnia similis*, nas amostras contendo 0% e 2.5% de resíduo, queimadas a 950°C e a 1150°C

Em contrapartida, verifica-se que as amostras sem qualquer adição de resíduo também apresentaram toxicidade à *Daphnia similis*. A amostra queimada a 950°C apresentou CE (I)<sub>50</sub> 48h em torno de 9%, e a amostra queimada a 1150°C, em torno de 36%. A diferença de toxicidade entre as amostras contendo resíduo (2,5%) e as amostras sem adição de resíduo foi pequena.

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O mercado consumidor para os novos produtos fabricados com adição de resíduos está em plena expansão. Essa incorporação apresenta vantagens como redução de matéria-prima, redução de custos de tratamento/disposição final e redução de passivos ambientais decorrentes da disposição inadequada desses resíduos. Buscando explorar esse novo mercado, e, ao mesmo tempo, encontrar solução definitiva para o resíduo rico em cromo, gerado na etapa de curtimento de couro de um curtume local, o trabalho propôs sua incorporação em massa argilosa para fabricação de blocos cerâmicos.

As principais etapas do trabalho foram: caracterização do material, incorporação e fabricação dos artefatos e realização de testes físicos de qualidade e testes ambientais.

A caracterização da matéria-prima utilizada foi feita por meio de sua composição química e mineralógica e do seu comportamento térmico e plástico. Os elementos presentes em maior concentração na argila foram o silício, o alumínio, o ferro e o potássio, e no resíduo de curtume foram o cálcio, cromo, enxofre e ferro. O difratograma de raios X da argila apresentou picos característicos de quartzo, de mica/ilita e de caulinita, reforçando o resultado da análise química. O difratograma do resíduo de curtume identificou somente o sulfato de cálcio hidratado.

Pela análise térmica das matérias primas foi possível visualizar os principais eventos que acontecem durante o aquecimento (como desidratação, oxidação da matéria orgânica e compostos de enxofre, desidroxilação, transição de fase, cristalização, entre outras) e assim, conhecer as temperaturas críticas que devem receber atenção especial, de modo a evitar que ocorram perdas durante a queima.

Através dos ensaios realizados para analisar o desempenho físico-mecânico dos corpos de prova produzidos, foi possível concluir que, ainda que a presença de resíduo piore as características das peças, de forma geral, quando incorporada a quantidade adequada de resíduo à massa, e respeitada a temperatura mínima de sinterização, obtém-se resultados bastante satisfatórios. Prova disso é que os corpos de prova moldados com 20% de resíduo devem ser queimados a altas temperaturas (1150°C) para apresentar resultados dentro dos requisitos mínimos necessários para aplicação, e corpos queimados a temperatura de 750°C devem possuir baixa quantidade de resíduo.

Exemplificando o que foi dito, com relação aos valores limites para absorção de água e tensão de ruptura a flexão, especificados em Santos (1989) e pelo Laboratório de Cerâmica do IPT/SP, observa-se que as formulações 20% à 750°C e 20% à 950°C, não podem ser

utilizadas para blocos furados pois apresentaram absorção de água superior ao limite de 25% estabelecido. Os corpos de prova queimados a 750°C somente poderão ser utilizados para fabricação de tijolos maciços, e ainda assim, com apenas 2,5% de resíduo. Na temperatura de 950°C, é possível utilizar até 10% de resíduo na fabricação de tijolos maciços e 5% para blocos furados e, a 1150°C, é possível incorporar até 20% de resíduo na massa cerâmica.

Embora as respostas tenham sido melhores a 1150°C, esta temperatura dificilmente é atingida nas cerâmicas produtoras de tijolos maciços e blocos furados. Sendo assim, pode-se dizer que o melhor resultado obtido para escala industrial foi o encontrado para amostra contendo 5% em massa de lodo, queimada a 950°C, que apresentou 16% de absorção de água e módulo de ruptura a flexão de 5,9 MPa.

O resultado da análise do extrato lixiviado foi comparado ao limite máximo estabelecido pela legislação. Dentre os elementos acompanhados, apenas cádmio, chumbo e cromo total estão na listagem da NBR – 10.004/04, e em todos eles a concentração dos metais esteve bem abaixo do limite máximo estabelecido. Os outros metais analisados também apresentaram baixas concentrações. Com base nesses resultados, é possível afirmar que a incorporação do resíduo em massa cerâmica dá origem a novos produtos que podem ser inseridos na classe II – resíduos não perigosos.

Uma vez que o resíduo se inclui na classe II, o ensaio de solubilização foi realizado a fim de verificar se o resíduo se tornou inerte. Os resultados da análise do extrato solubilizado revelaram que os teores de chumbo e cromo, principalmente, e algumas amostras de cádmio, estiveram bem acima do limite máximo permitido, classificando portanto, o material como classe II A – não inerte.

Sendo assim, podemos apontar como uma das principais conclusões do trabalho, o fato da incorporação ter promovido a mudança de classe desse resíduo, passando-o de classe I – Perigoso, para classe II – não perigoso, mais especificamente, classe II A – não inerte.

No entanto, os testes de toxicidade aguda a *Daphnia similis* revelaram toxicidade ao solubilizado. Amostras queimadas a temperatura de 1150°C apresentaram menor toxicidade, quando comparadas às queimadas a 950°C. Amostras sem adição de resíduo também apresentaram toxicidade à *Daphnia similis*.

De forma geral, os resultados apontaram a possibilidade da incorporação do lodo de reciclo de cromo na massa cerâmica para fabricação de artefatos para construção civil. Entretanto, recomendam-se novos ensaios, que devem ser feitos em escala real, com pouca adição de resíduo (até 2%). Afinal, se apenas 1% de resíduo for incorporado na massa cerâmica para produção de blocos por uma olaria, todo lodo gerado mensalmente em um

curtume poderia ser consumido em apenas quatro dias de produção na cerâmica (tomando por base a produção mensal do curtume e da indústria cerâmica local, que é de respectivamente, 4,5 toneladas de lodo e de 125 mil toneladas de argila para produzir 47.000 blocos furados).

Outra recomendação pertinente seria a captação e análise dos gases da queima, para verificar se não está ocorrendo transferência de poluição.

Vale salientar ainda, que não foram considerados os aspectos econômicos da incorporação neste estudo. Ressalta-se que a avaliação da sustentabilidade econômica de tal prática é bastante importante num contexto geral. Fatores como existência de mercado consumidor e valor de mercado dos produtos fabricados, custo de produção, custo de tratamento desses resíduos e/ou da sua disposição final, redução de custos com matéria-prima, e claro, os potenciais impactos ambientais e sociais decorrentes de tal prática devem ser analisados de forma criteriosa.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABC - Associação Brasileira de Cerâmica. **Informações Técnicas – Definição e Classificação**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: mar. 2008.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10.005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10.006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 12.713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustácea)**. Rio de Janeiro, 2004.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil – 2004**. São Paulo: Abrelpe, 2004.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002.

ANFACER - Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica para Revestimento. **História da Cerâmica**. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em: mar. 2008.

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services. Atlanta - EUA, 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/chromium/>. Acesso em: mar. 2007.

BARBOSA, F. B. M. H.; SPROESSER, R. L. Alguns aspectos da cadeia do couro (bovino) no Estado do Mato Grosso do Sul. In: **Anais da II Jornada Científica do Centro-Oeste de Economia e Administração**. 2002.

BASEGIO, T.M.; BERUTTI, F.A.; BERGMANN, C.P. Inertização de resíduos de curtume através do processo de ceramização. In: **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**. São Pedro, SP: CBECIMAT, 2000

BASEGIO, T. M; BERUTTI, F. A; BERGMANN, C. P. Aspectos ambientais no uso de lodo de curtume como matéria prima para cerâmica vermelha. In: **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Florianópolis, SC: ABC, 2001.

BASEGIO, T.; BERUTTI, F.; BERNARDES, A.; BERGMANN, C. P. Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n.13, p. 2251-2259, 2002.

BASEGIO, T.; HAAS, C.; POKORNY, A.; BERNARDES, A. M.; BERGMANN, C. P. Production of materials with alumina and ashes from incineration of chromium tanned leather shavings: Environmental and technical aspects. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, Issue 2, p. 1156-1164, 2006.

BASSOI, L.J. **Implementação de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB, 7 p. 1990.

BATMAN JR., E. **Produção de resíduos pelo processo de curtimento ao cromo de pele bovina no Brasil**. Indianópolis, 2003, 123p. Dissertação (mestrado). Engenharia de Produção. Universidade Paulista.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **A indústria de curtumes no Brasil**. Informe Setorial – Área Industrial, n.3, out. 2007. Disponível em <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/informe-03AI.pdf>>. Acesso em: abr. 2008.

BOSNIC, M.; BULJAN, J.; DANIELS, R. P. **Pollutants in tannery effluents**. Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Ásia. United Nations Industrial Development Organization – UNIDO, Vienna, 2000. Disponível em: <<http://www.unido.org/>>. Acesso em: mai. 2008.

BOSSCHE, V.V.; GAVEND, G.; BRUN, M. Chromium tanned leather and its environmental impact. **The Chromium File**, n. 4, 1997. Disponível em: <<http://www.icdachromium.com/>>. Acesso em jul. 2008.

BRAILE P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. CETESB. São Paulo. 1993. 764pp.

BRASIL CULTURA. Artes Plásticas - **Materiais Cerâmicos**. Disponível em: <<http://www.brasilcultura.com.br/conteudo.php?id=579&menu=86&sub=608>> . Acesso em: jul. 2008.

BRITO, A. L. F. **Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume**. Campina Grande, 1999. 131p. Dissertação (mestrado) Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente. Universidade Federal Paraíba e Universidade Estadual da Paraíba.

BRITO, A L.F.; MUNIZ, A. C. S.; LOPES, W. S.; LEITE, D. L.; PRASAD, S. Processo de codisposição de resíduos sólidos industriais de curtume. In: **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 3 e n. 4, p. 144-150, 2002.

BULJAN, J.; REICH, G.; LUDVIK, J. **Mass balance in leather processing**. Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Ásia. United Nations Industrial Development Organization – UNIDO, Vienna, 2000. Disponível em: <<http://www.unido.org/>>. Acesso em: ago. 2008.

CABRAL JR., M. **Catálogo de Matérias-primas cerâmicas da Bahia**. Salvador: CBPM:IPT, 2003.

CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S.; YOSHIMURA, H. N. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante. Parte 1: Avaliação das características físicas. In: **Revista Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 39-46, mar./abr. 2005.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos Solos e suas Aplicações**. 6ªed. LTC, vol.1, 1988.

CARDOSO, L.; De LUCA, S. J. Toxidez de efluentes municipais biologicamente tratados e desinfetados com hipoclorito e ferrato de sódio. In: **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 1, p. 26-29, 2004.

CASTILHOS JR., A. B., SOARES, S. R.; AMARAL, C. V. Solidificação/Estabilização de lodos galvânicos (metais cromo e zinco) em matrizes de cimento Portland. In: **Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. João Pessoa: ABES, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Resíduos sólidos industriais**. São Paulo: CETESB. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: mar. 2008.

\_\_\_\_\_. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **O Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo, 2007**. São Paulo: CETESB, 2007. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/texto\\_areas\\_cont\\_nov\\_07.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_07.pdf)>. Acesso em: abr. 2008.

\_\_\_\_\_. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Resíduos sólidos industriais**. 2ªed. São Paulo: CETESB, 1993. 233p.

CICB/SECEX – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil/Secretaria de Comércio Exterior. *Brazilian Leather* – Estatísticas. Disponível em: < <http://www.brazilianleather.com.br>>. Acesso em: jan. 2008.

COELHO, A. C. V; SANTOS, P. S; SANTOS, H. S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v.30, n.1, p.146-152, 2007.

CORRÊA, A. R. **Panorama da indústria mundial de calçados, com ênfase na América Latina**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2001.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, vol. 31, n. 7, pág. 1820-1830, 2008.

CUSTÓDIO, S. **O Curtume – Cartilha Sobre as Teorias Práticas do Curtume**. Revista do Couro, Estância Velha – RS, n. 175, p. 96 – 99, mar/abr. 2005.

DANIELS, T. **Thermal Analysis**. Kogan Page, 1973.

DUCHESNE, J.; LAFOREST, G. Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders. **Cement and Concrete Research**, v.34, p.1173-1177, 2004.

ENCICLOPÉDIA ITAÚ CULTURAL DE ARTES VISUAIS – Termos e conceitos: **Cerâmica**. Disponível em: < [http://www.itaucultural.org.br/aplicexternas/enciclopedia\\_ic/index.cfm](http://www.itaucultural.org.br/aplicexternas/enciclopedia_ic/index.cfm)>. Acesso em: mar. 2008.

FEPAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. Henrique Luis Roessler. **Relatório sobre a geração de Resíduos Sólidos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: FEPAM –RS, 2003.

FERRARI, W. **Por que reciclar Cromo?** Revista do Couro. p.60-61. dez, 1998.

FERREIRA, C. M. Testes de toxicidade aquática para monitoramento ambiental. **Biológico**, São Paulo, v.65, n.1/2, p.17-18, jan./dez., 2003.

FREITAS, E. A. de. Estudo comparativo das características do couro e efluente bruto de **processo de curtimento convencional versus processo com reciclagem direta de banho de curtimento**. Campo Grande, 2007. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

FREITAS, T. C. M. de. **O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso do Sul, Brasil: Aspectos ecológicos**. Campo Grande, 2006. 118p. Tese (Doutorado) – Programa Multiinstitucional de Pós-Graduação em Ciências da Saúde – Rede Centro-Oeste, convênio Universidade de Brasília, Universidade Federal de Goiás e Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

FUJIKAWA, E. S. **Incorporação do resíduo “serragem cromada” em materiais de construção civil**. Bauru, 2002. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia da Unesp. Universidade Estadual Paulista.

GANEM, R. S. Curtumes: Aspectos Ambientais. Consultoria Legislativa – Câmara dos Deputados. Brasília-DF, 2007.

GIOLITO, I. **Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial**. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. 1974

GLASSER, F. P.; Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, p.151-170, 1997.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. 1.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GOMES, M. R. **Determinação dos coeficientes cinéticos e avaliação da eficiência de um sistema de lodos ativados no tratamento de efluentes de curtume**. Campo Grande, 2006. Dissertação (mestrado) Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

GUIMARÃES, E.S.; LACAIVA, P.M.; MAGALHÃES, N.P. Avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis* na água captada no Rio Paraíba do Sul e processada na estação de tratamento água do município de Jacareí – SP – Brasil. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 2, p. 124-130, 2005.

GUTTERRES, M. **Alternativas para Destinação do Resíduo de Rebaixamento do Couro Wet-Blue**. Revista do Couro, Estância Velha, n. 113, p. 49, 1996.

INGUNZA, M. Del P. D.; ANDREOLI, C. V.; NASCIMENTO, R. M. do; TINOCO, J. D.; HOPPEN, C.; PEGORINI, E. S. Uso de Resíduos do Saneamento na Fabricação da Cerâmica Vermelha. In: ANDREOLI, C. V. (coordenador). **Alternativas de Uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

IONASHIRO, M. **Análise Térmica Diferencial**, 1989.

KELLER, W.; CHERNICHARO, C. A.; LAUFFER, J.; MOREIRA, R. V. O cromo nos resíduos sólidos de curtumes - Imobilização em materiais cerâmicos. In: **Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Foz do Iguaçu/PR: ABES, 1997.

KONZEN, C. C.; **Panorama da cadeia produtiva do couro bovino no Brasil e em Santa Catarina**. Florianópolis, 2006. Monografia. Curso de Graduação em Ciências Econômicas. Universidade Federal de Santa Catarina.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 263- 283, 2000.

LIN, C.K.; CHEN, J.N.; LIN, C.C. An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and C3S. **Journal of Hazardous Materials**, v. 56, n. 1-2, p. 21-34, set. 1997.

LUDVÍK, J. **Chrome management in the tanyard**. Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Ásia. United Nations Industrial Development Organization – UNIDO, Viena, 2000a. Disponível em: <<http://www.unido.org/>>. Acesso em: fev. 2007.

LUDVÍK, J. **Chrome balance in leather processing**. Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Ásia. United Nations Industrial Development Organization – UNIDO, Viena, 2000b. Disponível em: <<http://www.unido.org/>>. Acesso em: fev. 2007.

MARAGNO, A. L. F. C.; POVINELLI, J. Uso de resíduo de curtume em peças para construção civil. In: **Anais 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. João Pessoa: ABES, 2001a.

MARAGNO, A. L. F. C.; POVINELLI, J. Solubilização de cromo presente em matrizes confeccionadas com lodo de curtume e cimento. In: **Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. João Pessoa: ABES, 2001b.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. de A.; FERREIRA, H. C. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 306, p. 92-101. abr/mai/jun. 2002a.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. de A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, PB, v.6, n.2, p.303-313, 2002b.

MOREIRA, A. H.; OLIVEIRA, R. M.; LIMA, P. D. S. Efeito da adição do lodo de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 303, p. 158-162, jul/ago/set. 2001.

MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. **Estado da arte tecnológico em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2003. 242p. (Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS).

NIETO, R. Caracterização ecotoxicológica de efluentes líquidos industriais – ferramenta para ações de controle da poluição das águas. In: **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**. ABES. V I, p. 67, 2000.

NRIAGU, J.O.; NIEBOER, E. **Chromium in the natural and human environments**. Ontario: Wiley Inter-Science, 1988.

OLIVEIRA, J. **Pagamento do couro bovino para produtores**. In: Resposta Técnica. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Instituição respondente: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC. 2007. Disponível em: < <http://www.sbvt.ibict.br/pages/index.jsp>>. Acesso em: mar. 2008.

OLMO, F. I.; CHACON, E.; IRABIEN, A. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.31, p.1213-1219, 2001.

OMOREGIE, E.; ESEYIN, T.G.; OFOJEKWU, P.C. Chronic effects of formalin on erythrocyte counts and plasma glucose of Nile Tilapia, *Oreochromis niloticus*. **Asian Fisheries Science**, v.7, p.1-6, 1994.

PACHECO, J.W.F. **Curtumes**. Série P+L. São Paulo: CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2005. 76p.

PAULO, M. L. **Monitoramento informal nos curtumes do Estado de Mato Grosso do Sul**. Brasília, 2006. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciência da Informação) – Universidade de Brasília e UNIDERP.

PELINO, M. Recycling of zinc-hydrometallurgy wastes in glass and glass ceramic materials. **Waste Management**, v. 20, p. 561-568, 2000.

PINTO, C. A.; HAMASSAKI, L. T.; DIAZ, F. R. V.; BÜCHLER, P. M. **Estudo da porosidade em pastas de cimento no processo de estabilização por solidificação no tratamento de resíduos de curtume.** In: Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa: ABES, 2001.

PINTO, C. A. **Estabilização por solidificação em cimento do resíduo do curtimento de couro contendo cromo.** São Paulo, 2001. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo.

\_\_\_\_\_. **Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados.** São Paulo, 2005. 229p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo.

RESNICK, R., HALLIDAY, D., KRANE, K. S. Física. Volume 2. 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

RIBEIRO, E. M. P. **Produção e análise físico-química do adubo de descarte de couro bovino com ênfase no impacto ambiental e energético.** Porto Alegre, 2006. 149p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RINEHART T.L.; SCHULZE D.G.; BRICKA R.M.; BAJT S.; BLATCHLEY E.R. Chromium leaching vs. oxidation state for a contaminated solidified/stabilized soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2, p 213-221, abr.1997.

RODRIGUES, H. M. Estudo das argilas do Estado de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 1998. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

RODRIGUES, N.L.V.B.; PAWLOWSKY, U. Testes de toxicidade aguda através de bioensaios no extrato solubilizado dos Resíduos classe IIA – não inertes e classe IIB – inertes. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 1, p. 8-16, 2007.

SANTOS, A. M. M. M.; CORREA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. **Panorama do setor de couro no Brasil.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57-84, 2002. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>>. Acesso em: ago. 2008.

SANTOS, G. R. **Caracterização das argilas dos municípios de Sidrolândia e Rio Verde do Mato Grosso/MS.** Campo Grande, 2007. 93p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de argilas.** 2.ed. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 1989.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Perfil setorial: Couro.** Unidade de Estratégias e Diretrizes. SEBRAE – MG, 2005.

SENAI. O SENAI está na moda. In. **Revista SENAI BRASIL** (matéria capa). Informativo do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Departamento Nacional. n.93, ano 15, p. 8-11, 2006.

SENAI . Departamento Regional do Piauí. Centro de Tecnologia da Cerâmica Wildson Gonçalves. **Noções básicas do Processo Produtivo de Cerâmica Vermelha.** Teresina, 2007.

SHIMADZU CORPORATION. **Manual de Instruções DSC-50.** Kyoto, 1989a.

\_\_\_\_\_. **Manual de Instruções TGA-50.** Kyoto, 1989b.

\_\_\_\_\_. **Manual de Instruções do TMA-50H.** Kyoto, 1989c.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.5. Salvador: CRA – Centro de Recursos Ambientais, 2001. 100p.

SOARES, J. M. D.; REICHERT, M.; TOMAZETTI, R.R.; TAVARES, I. S. Adição de resíduos de couro na massa para produção de cerâmica vermelha. In: **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Florianópolis: ABC, 2001.

SOUZA, A. L.; GOMES SOUZA, C. E; MIRANDA, I. C; DUTRA, F. J. C; ALMEIDA, V.C. Avaliação da incorporação de aparas de couros curtido ao cromo em argila. In: **Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Salvador: ABC, 2007.

STANCATI, G.; NOGUEIRA, J.B.; VILAR, O.M. **Ensaio de Laboratório em Mecânica dos Solos**. Dep. Geotecnia – USP São Carlos, 1981.

SUNDAR, V. J.; RAGHAVA RAO, J.; MURALIDHARAN, C. Cleaner chrome tanning — emerging options. In: **Journal of Cleaner Production**, v. 10, n.1, p. 69-74, 2002.

SWARNALATHA, S.; RAMANI, K.; GEETHA KARTHI, A.; SEKARAN G. Starved air combustion–solidification/stabilization of primary chemical sludge from a tannery. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n.1, set. 2006, p. 304-313.

TACHARD, A. L. R. S. **Avaliação da resistência mecânica de argamassas de cimento Portland contendo serragem de couro tratada em meio ácido**. São Carlos, 2006. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos.

TACHARD, A. L. R. S.; RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. **Avaliação da resistência mecânica de argamassas de cimento Portland contendo serragem de couro tratada em meio ácido**. In: **Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Foz do Iguaçu: 2006.

TEIXEIRA, R. C.; BERGMANN, C. P. Estudos sobre o aproveitamento de serragem de couros curtidos ao cromo na indústria cerâmica: Parte 1. **Revista do couro: ABQ TIC**, Estância Velha, n. 149, p. 52-55, 2001.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Solidification/Stabilization – Resource Guide**. Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 542-B-99-002, Washington, D.C., 1999.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **A Citizen's Guide to Solidification/Stabilization**. Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 542-F-01-024, Washington, D.C., 2001

VALENTE, A. R.; PIRES, M. J.; AGUIAR, J. L.; TAVARES, T.; FERREIRA, M. J. Incorporação de resíduos da indústria do calçado em produtos cerâmicos de construção. In: **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Florianópolis: ABC, 2001.

VIEIRA, M. F. A.; BRITO, A.L.F.; COSTA, M. A. S. M.;GOLDFARB, J.; CAMPOS, A. M. B. SANTOS, D. L.; BASTOS, S. A. Reutilização do banho residual de curtimento, utilizando tecnologia de separação por membrana. In: **Anais 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. João Pessoa: ABES, 2001.

WANG, 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.

WEBELEMENTS™. The periodic table on the WWW. United Kingdom: Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltda], 2001. Disponível em: URL.: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em: mar. 2008.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. . **Environmental Health Criteria, 61: Chromium**. International Programme on Chemical Safety - IPCS -. Geneva, 1988. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm#PartNumber:5>>. Acesso em: ago. 2007.

YOSHIMURA, H. N.; CAMARGO, A. C. de.; PORTELA, J. C. da S. Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de sua Estabilidade frente a Agente Lixiviante. Parte 2: Lixiviação. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 4, p. 35-40, jul./ago. 2005.