



AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE APARAS DE COURO WET BLUE EM PRODUTO CERÂMICO

André Lopes de Souza
Carlos Eduardo Gomes de Souza
Iara Conceição de Miranda
José Carlos Dutra Filho

Orientadora:

Valéria Castro de Almeida

Dezembro de 2006

AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE APARAS DE COURO *WET BLUE* EM PRODUTO CERÂMICO

André Lopes de Souza
Carlos Eduardo Gomes de Souza
Iara Conceição de Miranda
José Carlos Dutra Filho

Projeto de Desenvolvimento de Processos II submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como a parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Lídia Yokoyama, D.Sc.

Ricardo Aderne, D.Sc.

Orientado por:

Valéria Castro de Almeida, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2006

Ficha Catalográfica

Souza, André Lopes de
Souza, Carlos Eduardo Gomes de
Miranda, Iara Conceição de
Filho, José Carlos Dutra

Avaliação da Incorporação de Aparas de Couro *wet blue* em Produto Cerâmico/
André Lopes de Souza, Carlos Eduardo Gomes de Souza, Iara Conceição de
Miranda, José Carlos Dutra Filho. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2006.

Vii, 50 p.; il

(Desenvolvimento de Processos II) – Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Escola de Química, 2006.

Orientadora: Valéria Castro de Almeida, D.Sc.

1. Aparas de Couro *Wet Blue* . 2. Desenvolvimento de Processos II. (Graduação –
UFRJ/EQ. 3. Valéria Castro de Almeida, I. Avaliação da Incorporação de Aparas
de Couro *wet blue* em Produto Cerâmico.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus que é a base de toda as coisas, aos nossos pais, irmãos, amigos, à nossa orientadora Valéria pela valiosa orientação e contribuição profissional. Queremos agradecer a todas as pessoas, que de uma maneira ou de outra nos ajudaram na conclusão deste trabalho. Além disso, gostaríamos de agradecer a nossa banca examinadora Ricardo Aderne, Professora Cheila Gonçalves Mothé e Professora Lídia Yokoyama por terem aceitado o nosso convite.

Resumo de Desenvolvimento de Processos II apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Químico Industrial.

AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE COURO WET BLUE EM MATERIAL CERÂMICO

André Lopes de Souza
Carlos Eduardo Gomes de Souza
Iara Conceição de Miranda
José Carlos Dutra Filho

Orientadora: Dra. Valéria de Castro Almeida

A indústria de couro é uma grande geradora de resíduos. Entre os seus principais resíduos sólidos destacam-se: os lodos gerados nas estações de tratamento de efluentes; e as aparas de couro wet blue – sendo este último caracterizado como resíduo perigoso por apresentar em sua composição um alto teor do metal cromo na forma hexavalente.

Tais resíduos, quando dispostos no meio ambiente de forma inadequada, podem ter impacto ambiental significativo, contaminando o solo, as águas superficiais e subterrâneas.

A aplicação de aparas de couro wet blue como carga em materiais cerâmicos é citada pela literatura como alternativa para inertização de tais resíduos poluentes. Porém, os estudos publicados não são conclusivos quanto a inertização do resíduo no material cerâmico. Não há comprovação do aprisionamento do metal cromo na estrutura cristalina da argila, gerando um produto estável.

O presente trabalho avalia a capacidade de uma argila em incorporar na sua estrutura o cromo presente nas aparas de couro wet blue.

Para tal, foram preparados corpos de prova de argila adicionada de aparas de couro wet blue em três proporções: 3%, 6% e 9%. Tais amostras foram moldadas e calcinadas em duas temperaturas – 800°C e 1100°C.

As amostras foram submetidas a análises de retração linear, absorção de água e porosidade aparente. As amostras calcinadas na temperatura de 1100°C apresentaram superfície pouco porosa, o que foi confirmado pela microscopia eletrônica. A mudança de fase da argila ocorrida nesta temperatura ocasionou a retenção do cromo, como mostrou a análise de difração de raios-x.

Foram realizados, ainda, ensaios de lixiviação e solubilidade que não parecem ser fatores limitantes quanto ao uso alternativo do wet blue em argila utilizada para a fabricação de tijolos.

ÍNDICE

Capítulo 1: INTRODUÇÃO	1
1.1) A Indústria do Couro	1
1.1.1) Mercado	1
1.2) Resíduos Sólidos Gerados pela Indústria de Curtume	9
1.3) Classificação do Resíduo Sólido	12
1.4) O Cromo e o Meio Ambiente	15
1.5) Reaproveitamento do Resíduo de Wet Blue	18
1.6) Objetivo do Trabalho	19
Capítulo 2: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	20
2.1) Tratamento das Matérias-Primas	20
2.2) Amostragem	21
2.3) Análise Granulométrica das Matérias-Primas	22
2.4) Caracterização Elementar das Matérias-Primas	22
2.4.1) Determinação do Teor de Umidade	22
2.4.2) Caracterização Mineralógica	23
2.4.2.1) Análise Mineralógica	23
2.4.2.1.2) Difração de Raios-X	23
2.4.2.1.3) Espectrometria de Infravermelho	24
2.4.2.1.4) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
2.4.2.1.5) Análise Química por Fluorescência de Raios-X	24
2.5) Preparo dos Corpos de Prova e Ensaio de Queima	25
2.6) Ensaio de Absorção e Porosidade Aparente	27
2.6.1) Absorção de Água	27
2.6.2) Porosidade Aparente	27
2.7) Ensaio de Solubilização e Lixiviação	27
2.7.1) Solubilização	27
2.7.2) Lixiviação	28

Capítulo 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1) Caracterização Elementar das Matérias-Primas	31
3.1.1) Determinação do Teor de Umidade	31
3.2) Resultados de Análise Granulométrica	31
3.3) Caracterização Mineralógica.....	32
3.3.1) Resultados de Análise Mineralógica.....	32
3.4) Ensaio de Queima	43
3.5) Ensaio de Absorção e Porosidade Aparente	44
3.6) Ensaio de Solubilização e Lixiviação	44
Capítulo 4: CONCLUSÃO E SUGESTÕES	47
Capítulo 5: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Fluxograma Esquemático da Fabricação de Couros – Operações de Ribeira, Curtimento e Acabamento Molhado	6
Figura 1.2 Fluxograma Esquemático da Fabricação de Couros – Operações de Acabamento.....	6
Figura 1.3 Fluxograma de Beneficiamento do Couro no Curtume.....	8
Figura 1.4 Cristais de Cromo.....	16
Figura 2.1 Argila In Natura e Argila Triturada.....	20
Figura 2.2 Aparas de Couro Wet Blue e Aparas de Couro Wet Blue Trituradas....	21
Figura 2.3 Esquema Realizado no Quarteamento das Aparas.....	22
Figura 3.1 Difractometria da Argila In Natura	33
Figura 3.2 Espectro de Infravermelho da Argila	34
Figura 3.3 Fotomicrografia da Argila In Natura	34
Figura 3.4 Difractograma da Argila Calcinação a 800°C.....	35
Figura 3.5 Difractograma da Argila Calcinação a 1100°C.....	36
Figura 3.6 Fotomicrografia da Argila Calcinação a 1100°C	36
Figura 3.7 Fotomicrografia das Aparas de Couro e Análise por EDS da Distribuição do Cromo nas Aparas.....	37
Figura 3.8 Resultado da Análise por EDS.....	37
Figura 3.9 Fotomicrografia da Argila In Natura 9 %WB.....	37
Figura 3.10 Resultado da Análise por EDS.....	38
Figura 3.11 Fotomicrografia do Corpo de Prova Argila 3% WB a 1100°C.....	38
Figura 3.12 Resultado da Análise por EDS.....	39
Figura 3.13 Fotomicrografia do Corpo de Prova Argila 6% WB a 1100°C.....	39
Figura 3.14 Resultado da Análise por EDS.....	40
Figura 3.15 Fotomicrografia do Corpo de Prova Argila 9% WB a 1100°C.....	42
Figura 3.16 Difractograma da Amostra Argila 9% WB calcinada a 1100°C.....	42
Figura 3.17 Corpos de Prova confeccionados nas Proporções de Adição de Wet Blue	43

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Maiores Exportadores Líquidos de Couro	3
Tabela 1.2 Exportação de Couros Por nº de Couros.....	4
Tabela 1.3 Exportação de Couros/Valor Médio Exportado.....	5
Tabela 1.4 Classificação das Aparas de Couro	13
Tabela 1.5 Classificação segundo ABNT NBR 10005:2004.....	14
Tabela 1.6 Limite Máximo no Extrato Solubilizado	15
Tabela 1.7 Destino dos Resíduos Sólidos gerados pela Indústria de Curtume	18
Tabela 3.1 Análise Granulométrica da Argila Cominuída	31
Tabela 3.2 Composição Química Elementar das Aparas de Couro Wet Blue	32
Tabela 3.3 Parâmetros Determinados no Ensaio de Queima	43
Tabela 3.4 Ensaio de Solubilização	45
Tabela 3.5 Ensaio de Lixiviação	45
Tabela 3.6 Comparação entre os Ensaios de Solubilização e Lixiviação	46

NOMENCLATURA

AA – Absorção de Água

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AIC Sul – Associação das Indústrias de Curtumes do Rio Grande do Sul

AP – Corpos de prova confeccionados apenas com argila

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

C_F – Comprimento Final

C_I – Comprimento Inicial

CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil

CNA – Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil

EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (Espectrometria de Raio-x com Energia Dispersiva)

E_F – Espessura Final

E_I – Espessura Inicial

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

FT-IR – Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

IEL – Instituto Euvaldo Lodi

IPT – Instituto de Pesquisa Tecnológica

L_F – Largura Final

L_I – Largura Inicial

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MF – Massa Final

MI – Massa Inicial

M_s – Massa de Resíduo seca

M_u – Massa de Resíduo úmida

PA – Porosidade Aparente

RL – Retração Linear

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

VA – Volume Aparente

WB3 – Corpos de prova confeccionados com adição de 3% de aparas de couro wet blue

WB6 – Corpos de prova confeccionados com adição de 6% de aparas de couro wet blue.

WB9 – Corpos de prova confeccionados com adição de 9% de aparas de couro wet blue

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 A INDÚSTRIA DO COURO

A indústria do couro no Brasil é uma das mais importantes indústrias de transformação agropecuária, rendendo divisas e gerando empregos em grandes volumes.

1.1.1 – Mercado

O Brasil é o maior exportador de couro do mundo em volume, tendo a Itália, China e Hong Kong como os principais destinos dos couros em 2005, com participação de 23,7%, 17,8% e 16,6%, respectivamente, processando ao redor de 42 milhões de unidades e exportando cerca de 28 milhões de peças, o Brasil vem aumentando e qualificando sua participação no mercado mundial. O Brasil arrebatou o primeiro posto da China, que está produzindo cerca de 40 milhões de unidades.

A cadeia produtiva brasileira do couro é um dos grandes motores da economia brasileira, conforme se depreende de seus indicadores de desempenho: o setor movimenta receita anual superior a US\$ 21 bilhões, congrega cerca de 10 mil indústrias, emprega mais de 500 mil pessoas, e exportou US\$ 4,2 bilhões no ano de 2005. O couro brasileiro é exportado para 85 países, nas mais diversas apresentações, como calçados, móveis, artefatos, e estofados para automóveis e aviões, dentre outros produtos de alto valor agregado.

O complexo industrial é formado pelas indústrias de curtumes, de calçados, componentes, máquinas e artefatos. Como decorrência desta abundante produção, o Brasil conquistou a *poli position* no mercado internacional de exportações, superando os Estados Unidos, que durante

muitos anos deteve esta posição com exportação de couros em matéria-prima. E ainda, os embarques brasileiros, da ordem de 28 milhões de peças, são cerca de 35% maiores do que o volume total exportado pelos Estados Unidos, que somaram 20 milhões de unidades, de acordo com o presidente do CICB, Umberto Cilião Sacchelli.

O Brasil tem o maior rebanho comercial bovino do mundo, estimado em 204,5 milhões de cabeças, sendo o maior exportador mundial de couros bovinos, em volume. O país tem grande potencial de crescimento neste mercado em razão da disponibilidade de área de baixo custo, clima favorável, raças adaptadas e a adoção de novas tecnologias de manejo e melhoria genética, podendo assim consolidar a posição do Brasil como um dos mais importantes *players* do mercado internacional de couros.

1.1.2 - Panorama Internacional

Como podemos observar na tabela 1.1, o Brasil só perde para Itália no saldo do comércio mundial de couro, ou seja, o Brasil é o segundo maior exportador, em termo monetário, de couro e não atua entre os 10 maiores importadores, o que acarreta um saldo positivo na balança do produto em estudo para o Brasil.

Tabela 1.1 - Maiores exportadores líquidos de Couro (milhões US\$)

Maiores exportadores líquidos de Couro (milhões US\$)					
Países	2000	2001	2002	2003	2004
ITALIA	1601	1442	1490	1720	1867
BRASIL	571	688	838	934	1134
ARGENTINA	771	764	656	684	781
COREIA	863	695	563	544	525
INDIA	-136057	313	364	373	368
USA	-252	-145	-85	66	305
ALEMANHA	138	141	207	174	179
REINO UNIDO	-238784	54	58	80	102
ESPANHA	-515509	-226	-205	-271	-202
CHINA	-1843	-1486	-1591	-1716	-1951

Fonte: Adaptado de Courobusiness

1.1.3 – Panorama Nacional

O crescimento da quantidade de couro exportado no primeiro trimestre de 2006 foi 35% de unidades a mais do que no primeiro trimestre de 2005, sendo um percentual digno de comemoração, especialmente se recordarmos o mesmo período de 2005, onde o crescimento situou-se na faixa dos 5%. Este valor torna-se ainda mais importante se colocado frente aos números do mesmo período de 2004, que registrou -5.35%.

A tabela 1.2 mostra a quantidade exportada, em número de couro. Observa-se o crescimento zero de couro Crust, crescimento aproximado de 53% de couro Wet Blue e de aproximadamente 19% de couro acabado.

Tabela 1.2 – Exportação de Couros Por Nº de Couros**Janeiro a Março - 2006 x 2005**

Tipo de Couro	Jan/Mar 2006	Jan/Mar 2005	2006/2005 (%)
Salgado	19.108	41.703	-54,18%
Wet-Blue	5.368.476	3.509.358	52,98%
Crust	754.458	751.537	0,39%
Acabado	2.399.487	2.010.211	19,36%
Sub-Total	8.541.529	6.312.809	35,30%
Solas	38.677	24.048	60,83%
Ovinos	170.216	94.719	79,71%
Caprinos	138.317	10.629	1201,32%
Total Geral	8.888.739	6.442.205	37,98%

Fonte: Courobusiness

O crescimento na quantidade exportada de couro *Wet blue* é um dado importante, sobretudo quando se observa, na tabela 1.3, que o valor médio exportado decresceu, -3,54%, situando-se em US\$ 26,97 por unidade exportada.

O dado negativo, já revelado, é a volta da exportação de *Wet Blue* a níveis elevados. Para compreendê-la há que se comparar os valores médios de cada tipo de couro bovino. Uma política governamental com objetivos e metas claras de fazer a exportação de couro de valor agregado preponderar é necessária. A entidade de classe setorial – o CICB, Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil – há anos defende essa posição. Mas a opção governamental, ditada pela inércia, parece ser exportar matéria-prima.

Tabela 1.3 - Exportação de Couros / Valor médio exportado**Janeiro a Março - 2006 x 2005**

Tipo de Couro	Jan/Mar 2006	Jan/Mar 2005	2006/2005 (%)
Salgado	14,21	27,68	-48,67%
Wet-Blue	26,97	27,96	-3,54%
Crust	58,17	67,16	-13,38%
Acabado	78,66	76,91	2,28%
Sub-Total	44,22	48,21	-8,28%
Solas	77,75	91,16	-14,70%
Ovinos	13,68	15,21	-10,05%
Caprinos	5,58	39,99	-86,06%
Total Geral	43,18	47,88	-9,81%

Fonte: Courobusiness

De forma geral, couro é uma pele animal que passou por processos de limpeza, de estabilização (dada pelo curtimento) e de acabamento, para a confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos.

O processo de transformação de peles em couros é normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por *ribeira*, *curtimento* e *acabamento*. O acabamento, por sua vez, é usualmente dividido em “acabamento molhado”, “pré-acabamento” e “acabamento final”.

As Figuras 1.1 e 1.2 mostram, em duas partes, um fluxograma genérico do processamento completo para fabricação de couros, desde as peles frescas ou salgadas até os couros totalmente acabados, destacando-se os principais pontos de geração de resíduos.

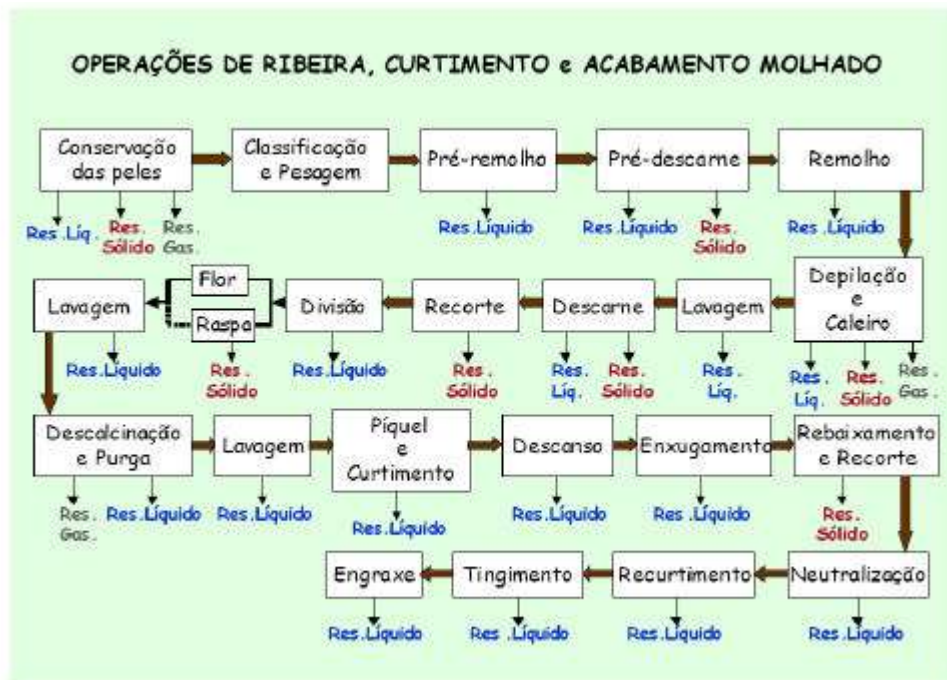


Figura 1.1 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado / Fonte: CETESB



Figura 1.2 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de acabamento / Fonte: CETESB

Os curtumes são normalmente classificados em função da realização parcial ou total destas etapas de processo. Desta forma, tem-se os seguintes **tipos de curtumes**:

- **curtume integrado**: capaz de realizar todas as operações descritas nas figuras anteriores (Figuras 2 e 3), desde o couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado.

- **curtume de “wet-blue”**: processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo ou descanso /enxugamento após o curtimento (ver Figura 2); “wet-blue”, devido ao aspecto úmido e azulado do couro após o curtimento ao cromo.

- **curtume de semi-acabado**: utiliza o couro “wet-blue” como matéria-prima e o transforma em couro semi-acabado, também chamado de “crust”. Nas Figuras 2 e 3, sua operação compreenderia as etapas desde o enxugamento ou rebaixamento até o engraxe ou cavaletes ou estiramento.

- **curtume de acabamento**: transforma o couro “crust” em couro acabado. Na Figura 3, corresponde às operações desde cavaletes ou estiramento ou secagem até o final (estoque/expedição de couros acabados). Há quem também inclua nesta categoria os curtumes que processam o “wet-blue” até o seu acabamento final.

De maneira geral, o fluxo tecno-produtivo nos curtumes segue as etapas descritas na Figura 1.3 (IEL, CNA e SEBRAE, 2000).

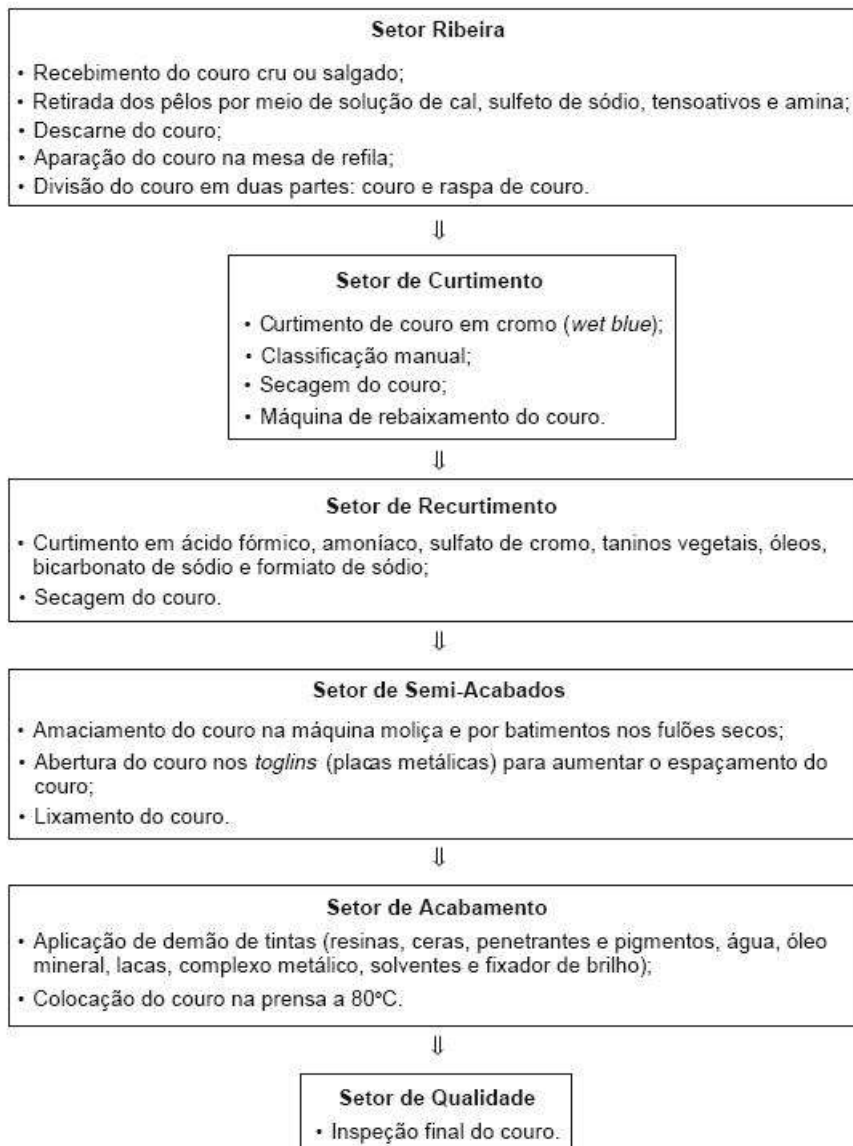


Figura 1.3: Fluxograma de Beneficiamento do Couro no Curtume/Fonte: BNDES

O curtimento das peles bovinas prevê várias etapas técnicas de operação sendo que na última etapa, o couro é curtido em solução de sulfato básico de cromo produzindo a manta de pele definitivamente curtida que se denomina “*Wet Blue*” e que tem, por sua vez, especificações não muito bem definidas, especialmente a espessura e a forma.

1.2 RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS PELA INDÚSTRIA DE CURTUME:

Os curtumes são responsáveis por grande parte da geração de resíduos que afetam o meio ambiente.

No processo produtivo do couro, destacam-se como sendo os de maior geração, os resíduos sólidos tais como: aparas não caleadas e caleadas, carnaça, material curtido (farelo de rebaixadeira e aparas/tiras curtidas) e lodos dos sistemas de tratamento dos efluentes líquidos. A produção de couros, até o estágio *wet blue*, é responsável por 85% do total decorrente da cadeia produtiva.

Artigo publicado na Edição nº 416 da Revista Química e Derivados, mostra que, em 2003, 95% do *wet blue* produzido no Brasil provém do sulfato de cromo, com a circunstância agravante de que essa participação aumentou de 10%, desde o início da década de 1990. Segundo dados da AICSul a fração de couros curtidos com cromo foi crescente, passando de 85% para 95% entre 1992 e 2000. Inegavelmente, isso implicou em um aumento na geração de resíduos contendo cromo, ao longo dos últimos anos.

A serragem de couros curtidos de cromo, gerada na operação de rebaixamento (pó de rebaixadeira), é um resíduo volumoso, altamente tóxico e geralmente distribuído em terrenos baldios ou nas margens dos rios. Por ser um produto de biodegradação lenta, permanece muito tempo no ambiente, além de oferecer riscos de contaminação por cromo (CASTRO, 2001).

Além destes resíduos existe a geração, em quantidade expressiva, de lodos provenientes do Sistema de Tratamento de Águas Residuárias ou da Estação de Tratamento de Efluentes: 100 a 200 kg de matéria seca por tonelada de pele salgada processada. Isto significa, em média, cerca de 7500 kg lodo/ t pele salgada ou 500 kg lodo/t pele salgada, se desaguado até 30% de matéria seca, considerando-se concentração típica de 2% de matéria seca

para lodos das saídas dos decantadores primário e secundário da ETE (homogeneizados).

No *Estado de São Paulo*, particularmente, os maiores problemas ambientais apresentados pelos curtumes são os seguintes resíduos sólidos:

- **os resíduos curtidos** – pó de rebaixadeira e as aparas ou recortes. Com teores de cromo (trivalente) de 2,0 – 3,0% (base seca) e por serem relativamente recalcitrantes, estes resíduos estão entre os mais problemáticos para os curtumes devido ao volume gerado (cerca de 39500 t em 2001).

- **os lodos gerados nas estações de tratamento de efluentes** – Seu lodo geral final (cerca de 26250 t de sólidos secos em 2001) pode conter teores significativos de cromo (trivalente) – até cerca de 10000 ppm ou 1,0% (base seca) e outros poluentes.

Se tratados e dispostos de forma inadequada, estes resíduos podem ter impacto ambiental significativo contaminando o solo, as águas superficiais e subterrâneas.

O odor causado por substâncias provenientes de sua degradação microbiana pode ser intenso o suficiente para incomodar a população vizinha aos curtumes, caracterizando outro impacto ambiental possível de alguns resíduos sólidos.

Segundo SUNDAR *et al.* (2002), os aspectos ambientais estão cada vez mais relevantes no comércio internacional e, dentro desse contexto, muitos curtumes exportadores apresentam redução da emissão de resíduos em função das restrições existentes. Segundo SANTOS *et al.* (2002), alguns dos procedimentos para minimização de resíduos são:

- Substituição de corantes por outros menos poluentes;
- Utilização do couro verde em substituição ao salgado;
- Mudanças no processo de pintura;
- Reorganização do local de trabalho;

- Uso de equipamentos que reduzam o consumo de água e energia;
- Reutilização de resíduos (aparas, sebo, pó de rebaixadeira);
- Redução e recuperação de cromo, através de processo químico, para reutilização.

Essas medidas são procedimentos normalmente empregados em gestão de Produção mais Limpa, no sentido de alcançar a eco-eficiência.

Segundo dados da AICSul (2004), cada pele curtida ao cromo produz cerca de 2,5kg de pó de rebaixadeira e, portanto, são gerados cerca de 40000 toneladas desse material, os quais são jogados a céu aberto e que poderiam ser aproveitados.

Em 2001, foram geradas cerca de 120 mil toneladas de resíduos, com a produção de 670 milhões de pares de sapato. Dessas, 37,2 mil toneladas são restos de couros curtidos ao cromo (CASTRO, 2001).

Apesar da polêmica com os ecologistas, o cromo continuará sendo o principal ativo químico da indústria de curtimento. Na atualidade, o curtimento ao cromo ainda é o método mais importante para conferir ao couro uma elevada versatilidade no acabamento, além de propiciar estabilidade à luz e ao calor, estabilidade hidrotérmica, resistência física, propriedades tintoriais, maciez e elasticidade superiores às obtidas com os demais curtientes comercialmente disponíveis.

Segundo FURTADO (2004), todas as tentativas de substituir o cromo foram infrutíferas. Os curtumes que utilizam curtientes de origem vegetal, associados ao tanino, não produzem couro com a mesma qualidade, mas podem atender à confecção de bolsas e de acessórios que não necessitam da mesma resistência dos sapatos. No entanto, as empresas químicas mantêm pesquisas para encontrar alternativas que possam substituir o cromo, em definitivo.

As aparas *wet blue* são geradas na etapa de acerto da peça seca, pelo recorte de pontas e do rebaixamento da espessura da peça. As peças acertadas seguem para exportação ou para etapa de acabamento. Além disso, aparas também são geradas na manufatura da peça de couro *wet blue*, por exemplo, como na produção de luvas.

1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo a ABNT NBR 10004:2004 – Resíduos sólidos são aqueles que se encontram no estado sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Diferentemente da ABNT NBR 10004:1987, a norma atual estabelece apenas duas classes de resíduos: resíduos classe I – Perigosos e resíduos classe II – Não Perigosos. Ainda na classe II, existem as subdivisões classe II A – Não Inertes e classe II B - Inertes. São considerados resíduos perigosos àqueles que apresentam periculosidade, ou seja, risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices e riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada; inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade ou constem nos anexos A ou B da ABNT NBR 10004:2004.

As aparas de couro provenientes de couros curtidos ao cromo (*wet blue*), apresentam como característica de periculosidade a toxicidade e como constituinte perigoso o cromo hexavalente.

Tabela 1.4 : Classificação das Aparas de couro**Anexo B**
(normativo)**Resíduos perigosos de fontes específicas**

Fonte geradora	Código de identificação	Resíduo perigoso	Constituintes perigosos	Características de periculosidade
Indústria coureira calçadista	K193	Aparas de couro provenientes de couros curtidos ao cromo	Cromo hexavalente	Tóxico
	K194	Serragem e pós de couro provenientes de couros curtidos ao cromo	Cromo hexavalente	Tóxico
	K195	Lodos provenientes do tratamento de efluentes líquidos originados no processo de curtimento de couros ao cromo	Cromo hexavalente	Tóxico

Fonte: ABNT NBR 10004:2004, pág. 32.

Se uma amostra representativa (resultante de uma amostragem realizada segundo ABNT NBR 10007:2004 – Amostragem de Resíduos Sólidos) de um resíduo for submetida ao Ensaio de Lixiviação, conforme especificado pela ABNT NBR 10005:2004 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, e seu extrato lixiviado contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo F, o resíduo deve ser caracterizado como tóxico. Para o cromo o limite máximo é de 5 mg/L.

Tabela 1.5: Classificação segundo ABNT NBR 10005:2004.**Anexo F**
(normativo)**Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação**

Parâmetro	Código de identificação	Limite máximo no lixiviado mg/L	CAS - Chemical Abstrat Substance
Inorgânicos			
Arsênio	D005	1,0	7440-38-2
Bário	D006	70,0	7440-39-3
Cádmio	D007	0,5	7440-43-9
Chumbo	D008	1,0	7439-92-1
Cromo total	D009	5,0	7440-47-3
Fluoreto	D010	150,0 **)	
Mercúrio	D011	0,1	7439-97-6
Prata	D012	5,0*)	7440-22-4
Selênio	D013	1,0	7782-49-2

Fonte: ABNT NBR 10004:2004, pág. 67.

Os resíduos classe II A – Não inertes são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B – Inertes e podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Qualquer resíduo que, quando amostrado de maneira representativa, segundo ABNT NBR 10007:2004, e submetido a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, de acordo com a ABNT NBR 10006:2004 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, não tiver nenhum dos seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G, deverá ser classificado como resíduo classe II B – Inertes. Para o cromo, o limite máximo é fixado em 0,05 mg/L.

Tabela 1.6: Limite máximo no extrato solubilizado**Anexo G**
(normativo)**Padrões para o ensaio de solubilização**

Parâmetro	Limite máximo no extrato mg/L
Cloreto	250,0
Cobre	2,0
Cromo total	0,05
2,4-D	0,03
DDT (todos os isômeros)	$2,0 \times 10^{-3}$

Fonte: ABNT NBR 10004:2004, pág. 69.

Os curtumes geram um grande volume de resíduos sólidos que afetam o meio ambiente. O curtimento mineral com sais de cromo é o processo utilizado por cerca de 90% desses curtumes, gerando resíduos com a presença desse metal que, segundo a norma brasileira NBR-10004, da ABNT, são classificados como resíduos perigosos – Classe I, necessitando tratamento e disposição específica.

1.4 O CROMO E O MEIO AMBIENTE

MARAGNO (1999) cita os efeitos do cromo sobre os animais, o homem e as plantas. É um elemento químico de transição do grupo VI-B da tabela periódica e em termos de quantidade é considerado o vigésimo primeiro metal mais abundante da crosta terrestre, com uma concentração média de 100 mg/kg.

E segundo MOORE & RAMAMOORTHY (1984), os primeiros usos do cromo foram na fabricação de pigmentos, por volta de 1880 na França, Alemanha e Inglaterra, os compostos de cromo foram utilizados como corantes na indústria têxtil.



Figura 1.4: Cristais de cromo

A WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) em 1984 relata que muitas rochas e solos contêm pequenas quantidades de cromo e sua principal fonte é o mineral cromita, no qual o metal se encontra na forma trivalente. O cromo hexavalente também existe naturalmente, mas com menor frequência. Em seu estado natural de ocorrência, o cromo apresenta-se em uma forma altamente insolúvel, entretanto, fatores do tempo, oxidação e ação das bactérias podem convertê-lo em uma forma levemente solúvel. O cromo trivalente e o cromo hexavalente ocorrem no meio biológico, mas apenas a forma trivalente é estável, enquanto que o cromo hexavalente é rapidamente reduzido por várias espécies orgânicas.

Segundo BATTALHA & PARLATORE (1977) O cromo ocorre como contaminante das águas sujeitas à poluição de despejos de curtumes, indústrias de cromatose de circulação de águas de refrigeração, para o controle da corrosão.

Segundo a WHO (1984), devido a baixa solubilidade do cromo, os níveis deste mineral na água são baixos (9,7g/L), entretanto, há exemplos de contaminação com concentrações elevadas de Cromo em rios que recebem efluentes contendo este mineral.

De acordo com OSSANAI (1979), os compostos de cromo, na concentração de 5mg/L, são tóxicos para os peixes da água doce. Apesar de os peixes serem relativamente tolerantes ao cromo, alguns invertebrados

aquáticos são mais sensíveis e a toxicidade varia com as espécies, estado de oxidação e o pH do meio.

De acordo com a WHO (1984), o cromo é absorvido pelos homens através do trato gastrointestinal e respiratório e a quantidade absorvida difere para cada sistema e depende da forma como o cromo se encontra.

O cromo parece ser necessário para o metabolismo da glicose e de lipídios e para a utilização de aminoácidos em muitos sistemas, além de ser necessário na prevenção de diabetes e arteriosclerose em seres humanos.

Por outro lado, de acordo com KAUFMAN *et al* apud WHO (1984), níveis de cromo hexavalente de 10 mg/kg de peso corporal podem provocar necroses do fígado, nefrite e morte em homens e, em doses menores, podem causar irritações na mucosa gastrointestinal.

Além destes efeitos negativos, o cromo hexavalente em altas doses pode causar câncer no trato intestinal, dermatites e úlceras na pele e nas narinas. Há, ainda uma forte evidência de que trabalhadores expostos a altos níveis de cromo hexavalente têm maior risco de contraírem câncer nos pulmões (WHO, 1984).

Muito embora tenha sido constatado em diversos estudos, que a aplicação de cromo em pequenas quantidades no solo seja benéfica ao crescimento das plantas, esse elemento não é reconhecido como essencial ao seu desenvolvimento.

De acordo com a CETESB (1980), "em face de inúmeros relatos e experimentos que evidenciaram a toxicidade do cromo quando aplicado em solos agrícolas, particularmente se aplicado sob a forma hexavalente, o Ministério da Agricultura e Serviço de Auxílio ao Desenvolvimento da Pesca e Agricultura (ADAS) da Inglaterra estabeleceu como limite máximo tolerável à concentração de 500 mg de Cromo por kg de solo".

1.5 REAPROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE WET BLUE

Se for considerado o exemplo da produção brasileira de couro em 2000 (32,5 milhões), pode-se afirmar que foram geradas cerca de 125 toneladas de serragem, geralmente disposta no meio ambiente sem devido tratamento ou reciclagem. E, por ser um produto lentamente biodegradável, permanece ativo por muito tempo.

Na região do Vale dos Sinos, maior região produtora de couro e calçados no Brasil, o setor detém o título de maior gerador de resíduos sólidos do Estado do Rio Grande do Sul, sendo responsável por 86% dos resíduos sólidos industriais, classe I, gerados no Estado. A Tabela 1.7 mostra os diferentes destinos dos resíduos sólidos gerados pela indústria do couro.

Tabela 1.7: Destinos dos resíduos sólidos gerados pela indústria do couro.

Destino dos Resíduos Sólidos Gerados	
Locais	Quantidade de Resíduos (%)
Aterro Particular	23
Centrais	15
Lixão Particular	7
Estocagem	5
Reaproveitamento	3
Não informado	44
Outros Locais	3

Estudo realizado por Serrano, Reichert e Metz (2000)

Com os dados do estudo realizado, observa-se que o reaproveitamento desses resíduos sólidos ainda é muito pequeno. Porém, existem entidades como o SENAI Calçados e o SENAI Couro, em parceria com o Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Unisinos, além de empresas privadas, que

estão trabalhando em vários projetos com o objetivo de gerar novos materiais e tecnologias que venham contribuir para diminuição dos resíduos líquidos e sólidos do setor.

Serrano, Reichert e Metz (2000), afirmam que os resíduos sólidos de couro são termoplásticos, materiais passíveis de reciclagem.

Pokorny, A., Basegio, T.M., aplicaram a serragem do couro curtido ao cromo como carga em materiais cerâmicos. Segundo os pesquisadores, a incorporação de resíduos sólidos a massas cerâmicas tem se mostrado uma excelente alternativa para inertização de resíduos poluentes. Ainda segundo os pesquisadores, os metais pesados, se presentes no resíduo, devem ficar incorporados à fase vítrea da argila formada durante o processo de ceramização.

1.6 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade da argila utilizada na produção de tijolos de incorporar na sua estrutura cristalina o cromo presente nos resíduos das aparas de couro *wet blue*, dando origem a um produto estável, através de um processo técnico e economicamente viável.

CAPÍTULO 2: METODOLOGIA EXPERIMENTAL:

Na realização da parte experimental desta pesquisa foram utilizados os materiais abaixo relacionadas:

- Aparas de couro *wet blue* proveniente de um curtume
- Argila vermelha proveniente de Itaguaí (RJ)

2.1 TRATAMENTO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

No trabalho em questão, os materiais utilizados foram: argila *in natura*, e aparas de couro *wet blue*.

A argila *in natura*, apresenta-se de forma geral em torrões ou em grandes grãos sendo inicialmente submetida ao um processo de cominuição. Com esta finalidade foi utilizado um pulverizador de disco marca DENVER. Esta etapa teve como objetivo diminuir o tamanho dos grãos, tornando a argila mais homogênea.



Figura 2.1 – (a) Argila *in natura*; (b) Argila Triturada

As aparas de couro *wet blue* no seu estado original podem ser visualizadas na figura 2.2.

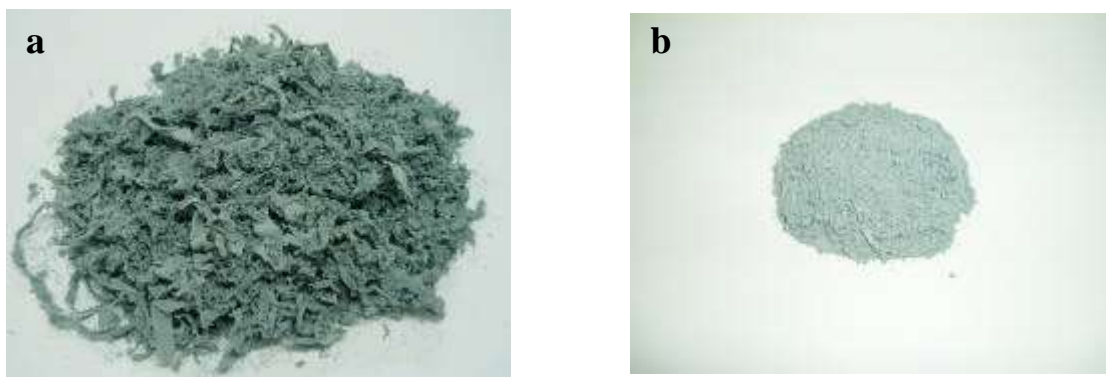


Figura 2.2 – (a) Aparas de couro *wet blue* ; (b) Aparas de Couro *wet blue* trituradas

Optou-se por triturar as aparas para que aumentasse a área de contato com a argila, buscando uma melhor interação sinérgica.

2.2 AMOSTRAGEM:

Segundo a norma ABNT NBR 10007:2004 – Amostragem de Resíduos Sólidos, o processo de amostragem tem por objetivo fixar as condições exigíveis na redução de amostra de campo agregados, para ensaio de laboratório. Nesta norma, são apresentados os procedimentos para reduzir a amostra de campo de agregados, obtida conforme a DNER-PRO 120/84, a uma quantidade apropriada à execução do(s) ensaio(s) a que se destina, de modo a ser mais representativa possível da amostra de campo.

As aparas foram colocadas em cima de uma mesa e homogeneizada, com o auxílio de uma espátula, sendo em seguida empilhadas. Foram, então, divididas em quatro partes iguais e numeradas conforme a Figura 2.1. O quarteamento foi feito formando-se duas novas frações, tomando-se para uma, as porções de índices ímpares e para outra, as de índice pares. A fração formada pelas porções de índice pares foi excluída e as frações restantes foram homogeneizadas e redivididas em 4 partes. Novamente foram formadas duas novas frações, tomando-se para uma, as porções de índices ímpares e para outra, as de índice pares. A fração formada pelas porções de índices pares foi excluída, enquanto as frações remanescentes foram homogeneizadas e aproveitadas para os experimentos.

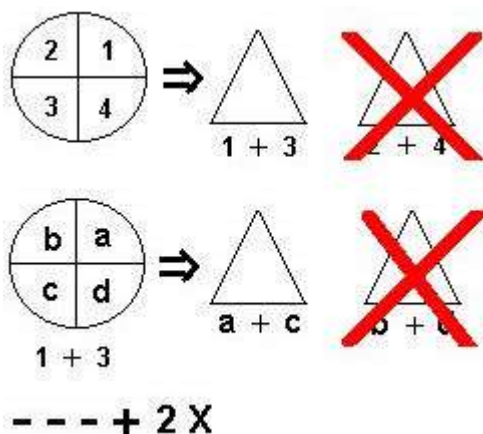


Figura 2.3: Esquema realizado no quarteamento das aparas

2.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA ARGILA:

A análise granulométrica fornece a distribuição percentual, em peso, dos tamanhos dos grãos que constituem o material, ou seja, permite identificar o tamanho e a distribuição dos grãos.

Após passagem pelo processo de moagem, a argila foi então classificada e quantificada granulometricamente, utilizando para isto um *rot-up* MARCONI, com jogo de peneiras ABNT de 100, 120, 170, 200, 270 e 325 mesh.

As aparas de couro *wet blue* não foram analisadas granulometricamente devido à dificuldade de manipular o material resultante da trituração.

2.4 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS MATÉRIAS PRIMAS

2.4.1 – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade foi realizado em uma estufa. A amostra foi seca a 80°C por 1 hora e as massas antes e após secagem foram determinadas até peso constante. Mediante esses valores, obteve-se através da **equação 2.1**, o teor de umidade presente nas aparas e na argila.

$$\text{Teor de Umidade (\%)} = \frac{Mu - Ms}{Mu} \times 100 \quad (2.1)$$

Onde,

- Mu - massa de resíduo úmida
- Ms - massa de resíduo seca

2.4.2 – CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

2.4.2.1 – ANÁLISE MINERALÓGICA

A caracterização mineralógica da argila foi feita empregando-se as técnicas de difração de raios-X, espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.4.2.1.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A utilização da técnica de difração de raios-X tem como finalidade a identificação da estrutura cristalina do resíduo. Esta técnica consiste em se incidir um feixe de raios-X de comprimento de onda λ sobre um cristal, variando-se o ângulo de incidência θ de maneira que quando o ângulo de incidência iguala-se ao de reflexão ou a lei de Bragg é obedecida, ocorre um registro gráfico referente a um dos feixes de difração.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de Raios-X *RIGAKO* modelo Mini-Flex. As análises foram realizadas utilizando o método do pó, com radiação Ka do cobre e varredura entre os ângulos de 10 a 80° (2°).

2.4.2.1.3 – ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Pela espectrometria na região do infravermelho pode-se obter informações sobre a existência de determinadas ligações no material pesquisado. A radiação infravermelha passa através da amostra, mas não é dividida por um prisma ou uma grande difração, em suas diversas bandas de frequência originais, com a finalidade de ser comparada com o feixe de referência e detectada no detector.

O equipamento utilizado foi um FT-IR Spectrometer Perkin Elmer.

2.4.2.1.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A utilização desta técnica permite realizar um estudo das características superficiais e da morfologia das partículas. Quando uma radiação é empregada para iluminar um objeto, o valor limite do poder de resolução é definido pelo comprimento de onda da radiação. No microscópio eletrônico, ao invés da luz visível, a amostra é bombardeada com um feixe de elétrons altamente energético, permitindo portanto, um poder de resolução bem mais elevado que na microscopia ótica.

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JSM6460 LV JEOL. O microscópio possui um sistema de EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) utilizado para quantificar e qualificar os elementos químicos, além de permitir o mapeamento dos mesmos em toda a área selecionada

2.4.2.1.5 – ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

O princípio da técnica consiste em transições eletrônicas, onde os elétrons das camadas mais externas dos átomos, quando atingidos por radiação, são expulsos, fazendo com que os átomos se ionizem. Ocorrem então, transições entre camadas dentro dos íons formados, fazendo com que os mesmos emitam raios-X, cuja intensidade é caracterizada para cada elemento existente.

O espectro assim obtido por indutância em uma certa amostra, será interpretado. Esse espectro obtido é a fluorescência de raios-X e a intensidade do espectro é proporcional à quantidade do elemento presente. Esta técnica foi utilizada para a determinação dos teores dos elementos na forma de óxidos.

Foi realizada em espectrômetro de fluorescência de Raios-X PHILIPS PW 2540 do laboratório de Fluorescência de Raios-X do Instituto de Geociências da UFRJ.

2.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA E ENSAIO DE QUEIMA

Os corpos de prova foram preparados com a fração de argila retida na peneira de 270 mesh (diâmetro de abertura 53 μm). O método utilizado para a determinação da proporção correta argila/água destilada com adição de aparas de couro *wet blue* foi o de tentativa e erro. Estabeleceu-se que as quantidades a serem utilizadas de aparas de couro *wet blue* seriam 3%, 6% e 9% com relação à massa de argila empregada no preparo dos corpos de prova (10g de argila).

Foram realizados diversos testes, e chegou-se a conclusão que a quantidade ideal de água a ser utilizada para as proporções de 3%, 6% e 9% de aparas de couro *wet blue* foi de 2,5mL, 3,0mL e 3,5mL respectivamente.

Esta mistura foi então prensada sob pressão de 220 kgf/cm^2 em uma matriz retangular de aço inox (60mm x 5mm), conforme aplicado no IPT (SANTOS, 1989). Os moldes foram postos para secar em estufa a $40 \pm 5^\circ\text{C}$ para perda de umidade e, posteriormente pesados (M_I - massa inicial) até obtenção de um valor constante. As dimensões (L_I , C_I e E_I – largura, comprimento e espessura iniciais) foram determinadas através de um paquímetro. Após o resfriamento dos corpos, decorrente de convecção natural, foi feita nova pesagem (M_F – massa final após a queima) e medição dos mesmos (L_F , C_F e E_F – largura, comprimento e espessura finais após a queima) seguindo a mesma metodologia aplicada anteriormente.

A partir dos resultados obtidos, determinou-se a retração linear, absorção de água e a porosidade aparente dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram calcinados nas temperaturas de 800°C e 1100°C por 3 horas.

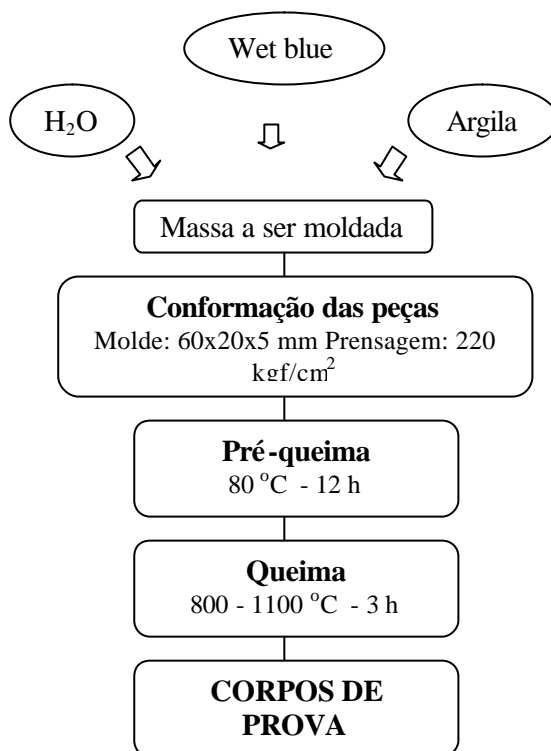


Diagrama 2.1: Preparação dos corpos de prova

2.5.1 RETRAÇÃO LINEAR (RL) – (SANTOS, 1989)

Segundo SANTOS (1989), a retração linear de uma peça cerâmica é determinada da seguinte maneira:

$$RL(\%) = \frac{C_F - C_I}{C_I} \times 100$$

- * C_I – comprimento inicial da peça
- * C_F – comprimento final da peça, após queima.

2.6 ENSAIO DE ABSORÇÃO E POROSIDADE APARENTE

2.6.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA) – (SANTOS, 1989)

A peça já queimada é posta em um banho de água; após 24 horas determina-se a nova massa do corpo cerâmico, o valor obtido corresponde a M_U . Com este resultado e com M_F (anteriormente determinado), calcula-se a porcentagem de água absorvida pelos poros abertos da peça.

$$AA(\%) = \frac{(M_U - M_F)}{M_F} \times 100$$

- * M_F – massa da peça após queima
- * M_U – massa da peça saturada de água

2.6.2 POROSIDADE APARENTE (PA) – (SANTOS, 1989)

Segundo SANTOS (1989), a porosidade aparente de um corpo cerâmico calculada da seguinte maneira:

$$PA(\%) = \frac{(M_U - M_F)}{VA} \times 100$$

- * M_F – massa da peça após queima
- * M_U – massa da peça saturada de água
- * VA – volume aparente

2.7 ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO

2.7.1 SOLUBILIZAÇÃO:

Segundo a norma ABNT NBR 10006:2004 – Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos – o ensaio de solubilização têm por objetivo fixar os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10004 como classe II A – não inertes – e classe II

B – inertes. É importante ressaltar que essa norma não se aplica a resíduos no estado líquido.

Tendo os corpos de prova sido submetidos ao processo de trituração, os mesmos foram então imersos em um volume conhecido de água destilada, volume este proporcional à massa dos corpos, na proporção de 1:4 (massa do corpo de prova/massa de água destilada). A mistura foi transferida para recipientes plásticos, coberta com tampas plásticas, de modo a mantê-las em repouso por um período de 7 dias sob temperatura ambiente (25°C). Decorrido este tempo, a solução foi filtrada em membrana MILIPORE de 0,45µm. Após a filtração, a amostra foi acidificada com ácido nítrico concentrado, de modo a preservá-la. A determinação da concentração de cromo foi realizada através do método espectrofotométrico baseado no desenvolvimento de cor púrpura-avermelhada decorrente da reação de difenil carbazida com cromo hexavalente, seguido de medidas de absorvância em comprimento de onda de 540nm (FEEMA, 1983). O espectrofotômetro utilizado era da marca Shimadzu, modelo UV-Mini-1240.

Para a determinação da curva de calibração, foram usadas soluções com concentrações de cromo de 5µg/L, 10µg/L, 50µg/L, 100µg/L e 400µg/L, preparadas por diluição de uma solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ contendo 50mg de Cr/L. Medindo-se as absorvâncias, a 540nm, dessas amostras de referência, obteve-se a reta apresentada no Apêndice. Para todos os ensaios realizados, esse gráfico foi empregado na determinação dos teores de cromo.

Com o objetivo de manter os teores de cromo nas alíquotas analisadas dentro da faixa abrangida pela curva padrão, as amostras foram diluídas de acordo com a necessidade.

2.7.2 LIXIVIAÇÃO:

A lixiviação tem por objetivo determinar a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

Segundo a norma ABNT NBR 10005:2004 – Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos – o ensaio de lixiviação tem por objetivo fixar os requisitos exigíveis para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados pela ABNT NBR 10004 como classe I – perigosos – e classe II – não perigosos.

A princípio, foi determinada a solução de extração a ser utilizada no ensaio de lixiviação. Para tanto, triturou-se um corpo de prova, de modo que o mesmo apresentasse tamanho de partícula = 9mm de diâmetro e pesou-se aproximadamente 5g desse material. Feito isso, o material foi transferido para um bécher de 500mL e adicionou-se 96,5mL água deionizada ao mesmo. O bécher foi então coberto com vidro de relógio e agitado vigorosamente, por cerca de 5 minutos com agitador magnético. Decorrido este período, fez-se a medição do pH da solução. De acordo com a norma NBR 10005:2004, item 5.1.3 – Determinação da Solução de Extração – caso o pH da solução fosse = 5,0, seria utilizada a solução de extração nº 1 (ver norma NBR 10005:2004, item 4.2 – Reagentes) e, caso o pH da solução fosse > 5,0, seriam adicionados 3,5mL de solução de HCl 1N (previamente preparada), seguida da homogeneização da mesma. Em seguida, o bécher foi coberto com vidro de relógio e aquecido à 50°C durante 10 min. Logo após este tempo, a solução foi resfriada e mediou-se novamente o seu pH. De acordo com a norma NBR 10005:2004, item 5.1.3 – Determinação da Solução de Extração – se o pH da solução fosse = 5,0, seria utilizada a solução de extração nº 1 e, caso o pH da solução fosse > 5,0, a solução de extração nº 2 (ver norma NBR 10005:2004, item 4.2 – Reagentes).

Uma vez determinada a solução de extração, partiu-se para o ensaio de lixiviação propriamente dito. Pesou-se 5g de amostra (previamente triturada), que foi então transferida para bécher de 500ml. Como foram utilizados 3 teores diferentes de aparas de couro *wet blue* (3%, 6% e 9%) e como os corpos de prova foram calcinados em diferentes temperaturas (800°C e 1100°C), tomou-se uma amostra de cada proporção e de cada temperatura, totalizando dessa maneira 6 amostras (3 % à 800°C, 3% à 1100°C, 6% à 800°C, 6% à 1100°C,

9% à 800°C e 9% à 1100°C). Logo em seguida, adicionou-se a cada um dos bécheres um volume conhecido de solução de extração, correspondente a 20 vezes a massa de amostra (100mL). As misturas (amostra + solução de extração) foram mantidas sob agitação vigorosa, em jar-teste por um período de 18 hs. Decorrido este período, as soluções foram filtradas em membrana MILIPORE de 0,45µm. O filtrado obtido é denominado extrato lixiviado. Após a filtração, a amostra é preservada mediante adição de ácido nítrico. A determinação da concentração do cromo presente no extrato foi feita de maneira análoga ao ensaio de solubilização.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS MATÉRIAS PRIMAS

3.1.1 – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Os ensaios de teor de umidade mostraram que as aparas de couro *wet blue* perdem, em média, 2,3 % de massa, já para a argila o valor encontrado foi 4%. Para retirar esta umidade antes da confecção dos corpos de provas os materiais foram secos nas condições estabelecidas para a determinação da umidade.

3.2 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Pela distribuição granulométrica verificou-se que 30,5% da argila é composta por partículas com diâmetro menor que 0,142 mm, enquanto que 10,2% estão na faixa das partículas maiores que 0,047 mm e menores que 0,074 mm. A fração acumulada em cada peneira encontra-se discriminada na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1- Análise granulométrica da argila da cominuída

Peneira (mesh)	Diâmetro(mm)	%retida
100	0,142	69,5
120	0,119	11,5
170	0,088	3,8
200	0,074	3,8
270	0,055	10,2
325	0,047	0,4
fundo	<0,047	0,8

A partir da análise da distribuição granulométrica foi definida a fração utilizada nesta pesquisa buscando sempre promover uma melhor interação entre os materiais.

A composição química das aparas de couro *wet blue* apresentada na **Tabela 3.2**, mostra uma elevada concentração de carbono, sulfato e cromo, e cloro em quantidades menores. Os outros elementos aparecem em concentrações abaixo de 1%.

Tabela 3.2 - Composição química elementar das aparas de couro *wet blue*

Componente	% (massa)	Componente	% (massa)
C	51,4	Cl	4,097
SiO₂	0,143	CaO	0,279
P₂O₅	0,333	Cr₂O₃	24,64
SO₃	10,995	Fe₂	0,19

3.3 – CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

3.3.1 – ANÁLISE MINERALÓGICA

Com base no difratograma apresentado na **Figura 3.1**, pode-se observar que a argila é composta pelos seguintes minerais: albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), pertencente ao grupo do feldspato; e caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – pertencentes ao grupo dos filossilicatos.

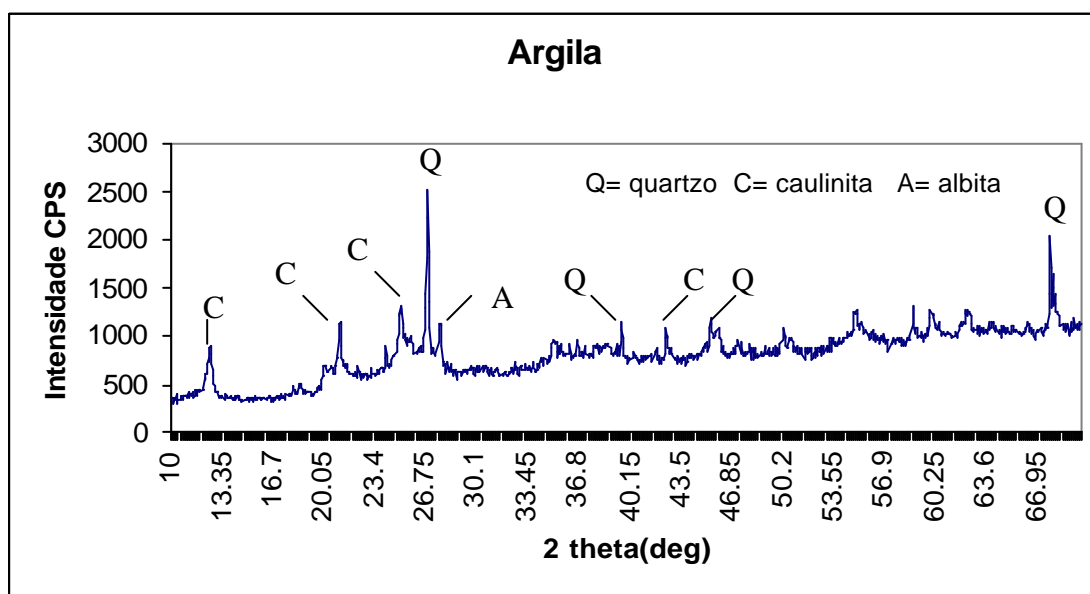


Figura 3.1 – Difratometria da argila in natura

A caracterização da argila por meio da espectrometria na região do infravermelho pode ser visualizada na **Figura 3.2**

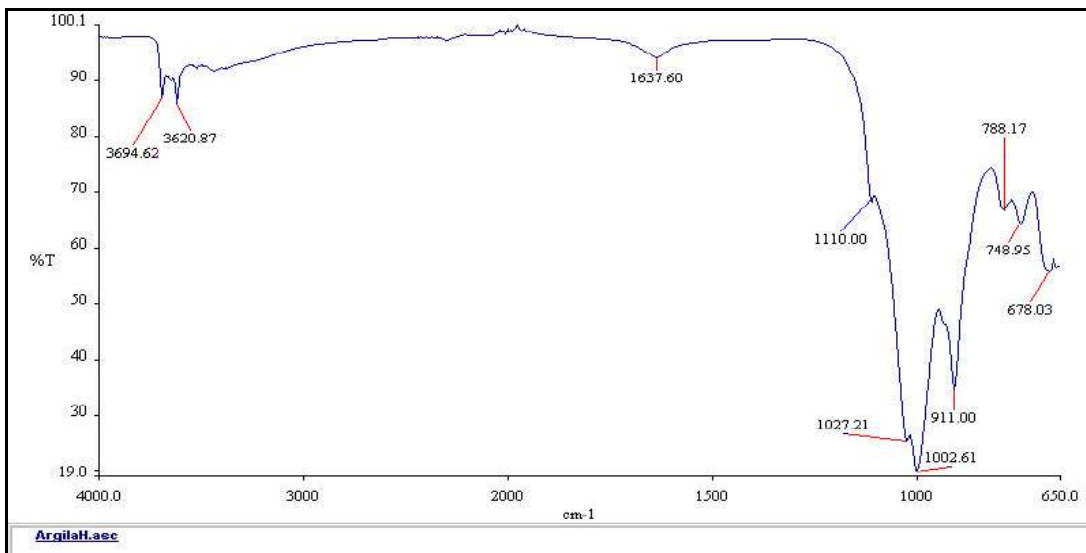


Figura 3.2- espectro na região do infravermelho da argila

No espectro obtido pode-se observar os estiramentos Al-OH entre 3700 –3600 cm^{-1} característico do mineral caulinita. Em 788, 748, 678 cm^{-1} as bandas estão associadas à deformação de Si-O, enquanto que as bandas 1027 e 1002 cm^{-1} são estiramento SiO_2 . Todas essas vibrações são características principalmente do mineral caulinita.

Na fotomicrografia da argila in natura (**Figura 3.3**) pode-se observar a superfície que exhibe certa cristalinidade.

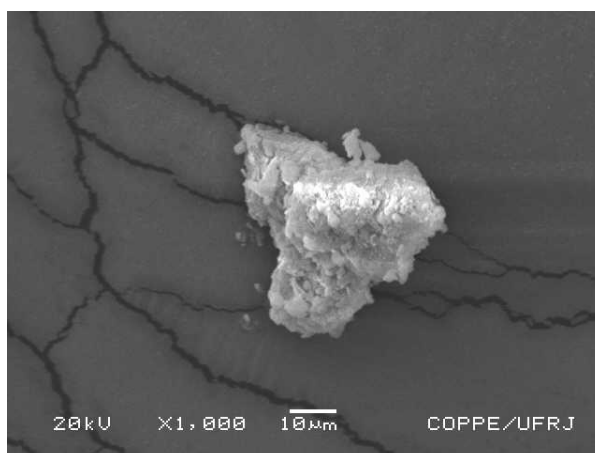


Figura 3.3 – Fotomicrografia da argila in natura

O comportamento térmico da argila também foi analisado mediante a análise por difração de Raios x após queima a 800 e 1100°C (**Figura 3.4**). A escolha destas duas temperaturas foi feita visando à aplicação na indústria cerâmica onde os processos de queima em geral, ocorrem numa faixa de 800-1100°C.

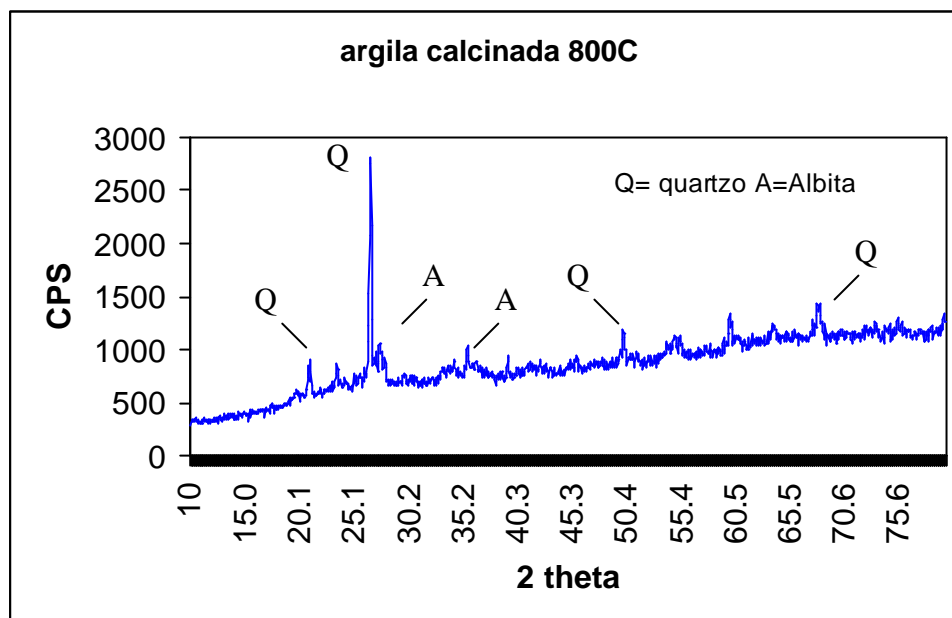
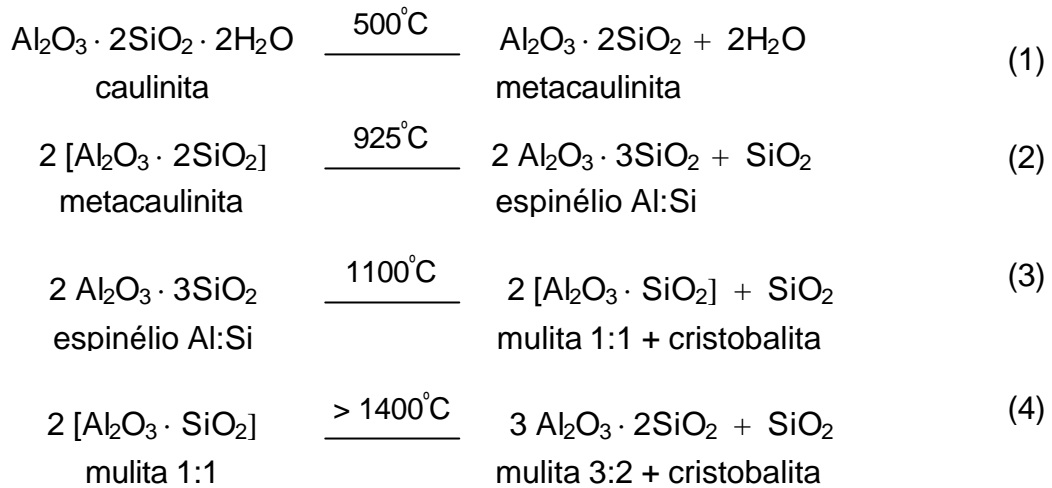


Figura 3.4 Difratograma da argila calcinada a 800°C

Para a argila calcinada a 800°C pode-se observar o desaparecimento do pico da caulinita.

Aquecendo-se um argilomineral do grupo caulinita em temperaturas crescente, observa-se uma seqüência de transformações resultantes de reações químicas e de modificações das estruturas cristalinas. A decomposição térmica da caulinita em metacaulinita obedece à equação:



A **Figura 3.5** retrata o comportamento térmico da argila a 1100°C.

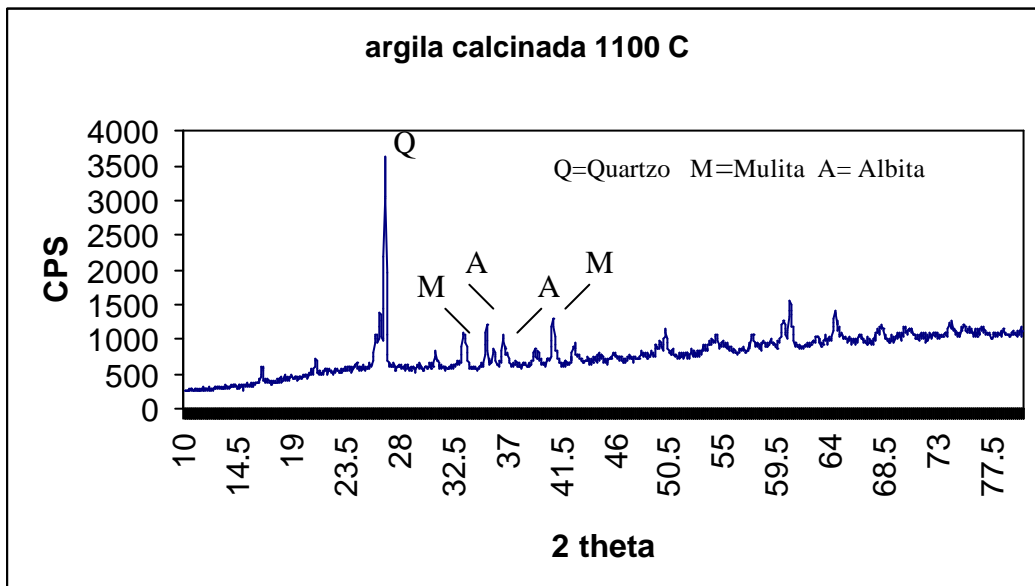


Figura 3.5 – Difratoograma da argila calcinada a 1100°C.

Pela microscopia eletrônica da argila calcinada a 1100°C, apresentada na **Figura 3.6**, pode-se observar, a presença de partículas com certa cristalinidade, em placas finas.

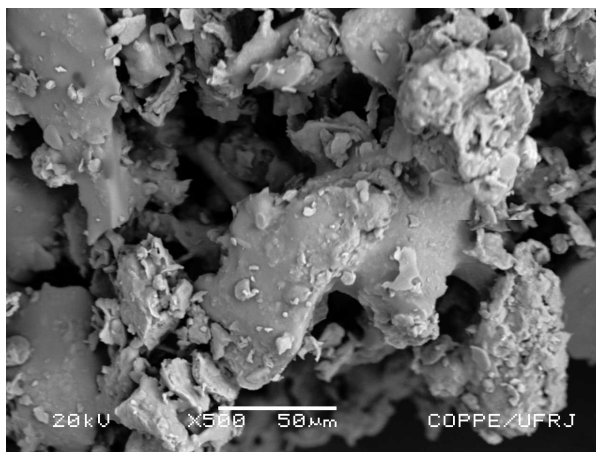


Figura 3.6 - Fotomicrografia da argila calcinada a 1100 °C.

As aparas de couro *wet blue* analisadas através da microscopia de varredura são visualizadas na figura 3.7

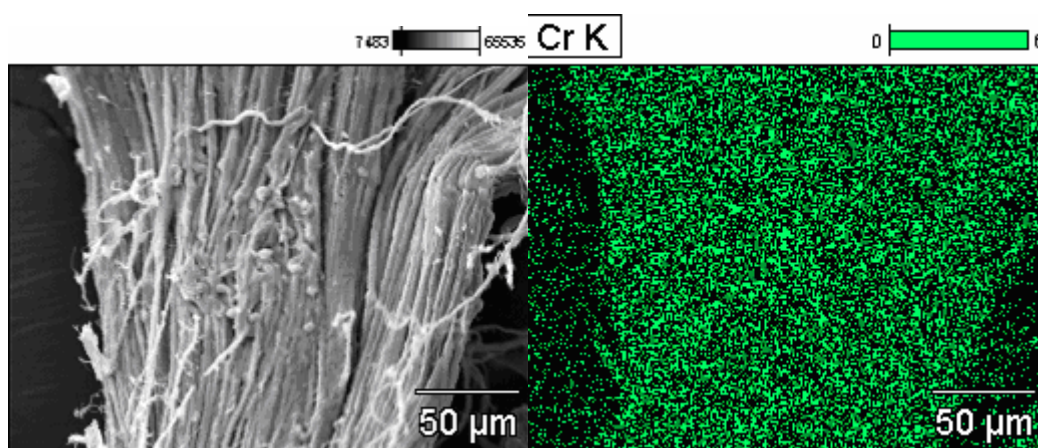


Figura 3.7 - Fotomicrografia das aparas de couro e análise por EDS da distribuição do cromo nas aparas.

Pela fotomicrografia das aparas de couro *wet blue* é possível visualizar o aspecto fibroso das aparas. A análise por EDS mostra a distribuição do cromo para a região analisada. Observa-se que o cromo está disperso ao longo de toda a extensão das aparas

As caracterizações mineralógicas e morfológicas dos corpos de prova preparados com as aparas de couro *wet blue* são mostradas a seguir:

1. A análise do corpo de prova calcinado a 800 °C:

- **Corpo de prova: Argila + 9% WB**

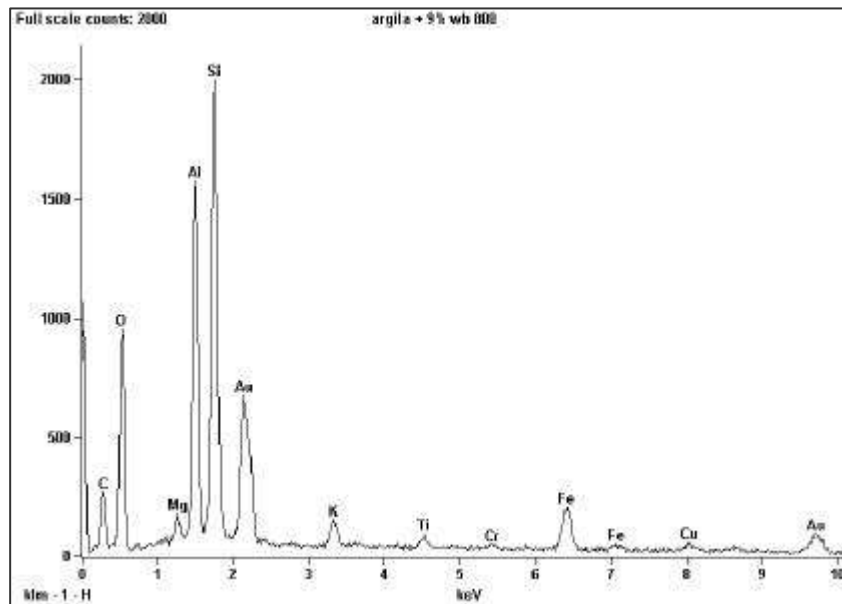


Figura 3.8 - Resultado da análise por EDS

A análise por EDS da partícula analisada apresentou os elementos acima indicados. A partícula analisada pode ser visualizada abaixo

**Argila + 9%WB (800°C)
500X**

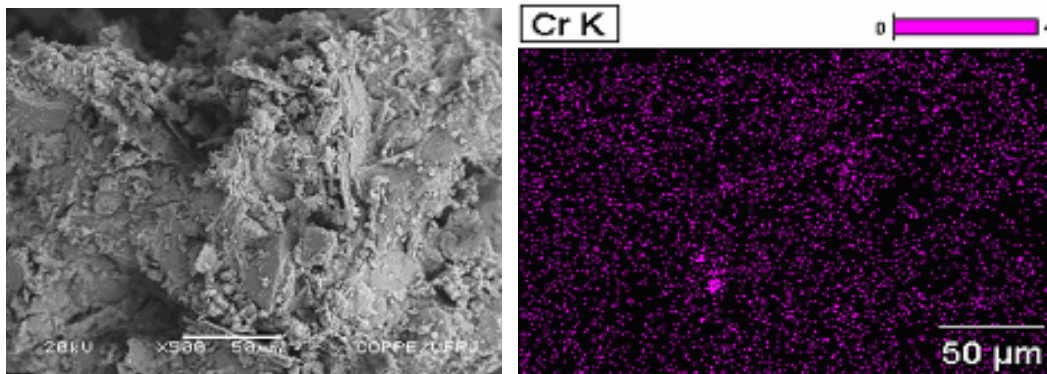


Figura 3.9 - Fotomicrografia do corpo de prova argila + 9% WB

As fotomicrografias mostram uma superfície com poros bastante irregular. A análise por EDS permite uma visualização da distribuição do cromo para a partícula analisada.

2. A análise dos corpos de prova calcinados a 1100°C:

A) corpo de prova: Argila + 3% WB - 1100 °C

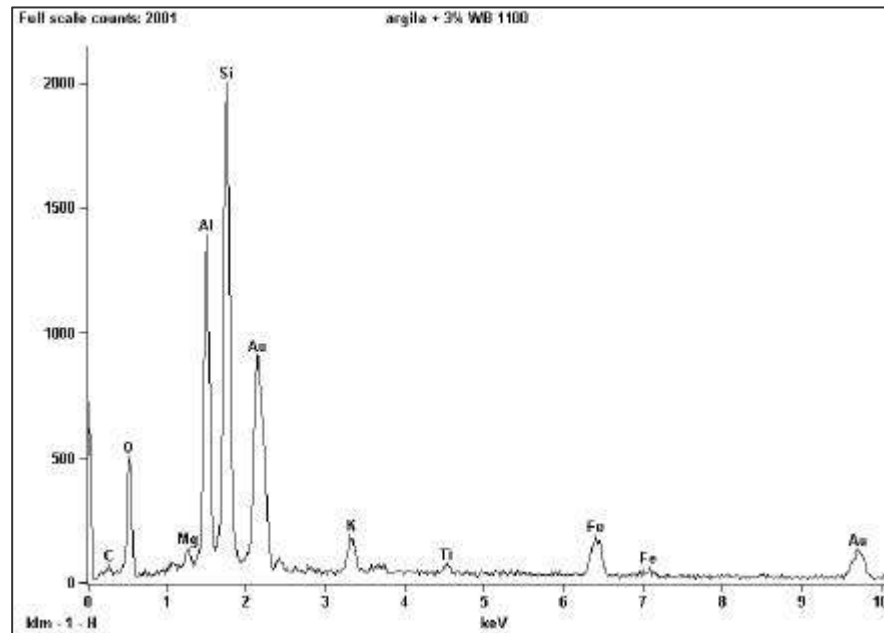
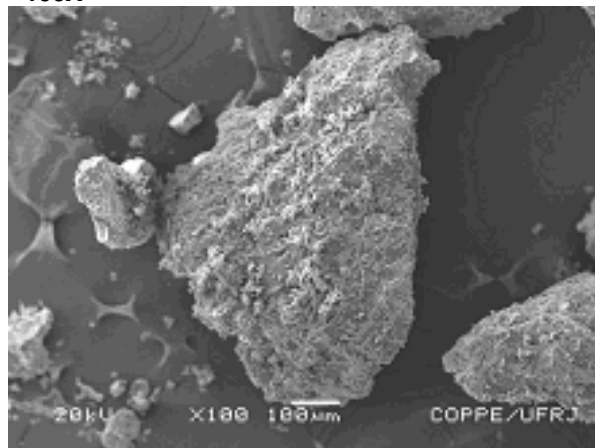


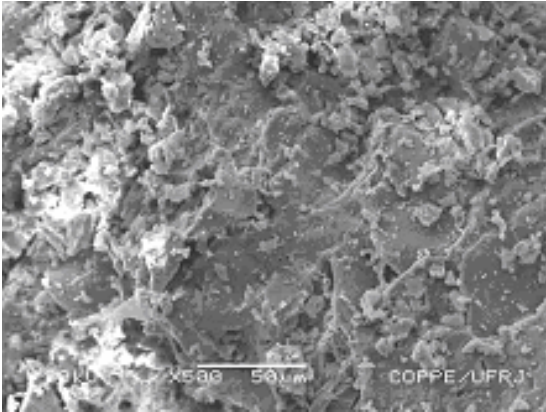
Figura 3.10 - Resultado da análise por EDS

Para a partícula analisada não foi possível detectar a presença do cromo.

Argila + 3%WB (1100°C) 100X



**Argila + 3%WB (1100°C)
500X**



**Argila + 3%WB (1100°C)
1000 X**

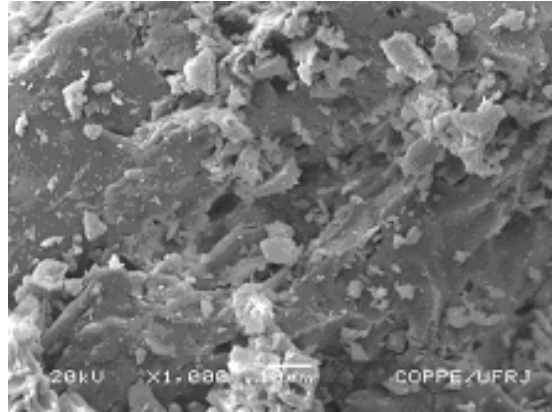


Figura 3.11 - Fotomicrografia do corpo de prova argila + 3% WB a 1100°C

Pelas fotomicrografias pode-se observar que o material apresenta poucos poros e o hábito hexagonal da metacaulinita.

B) corpo de prova: Argila + 6% WB - 1100 °C

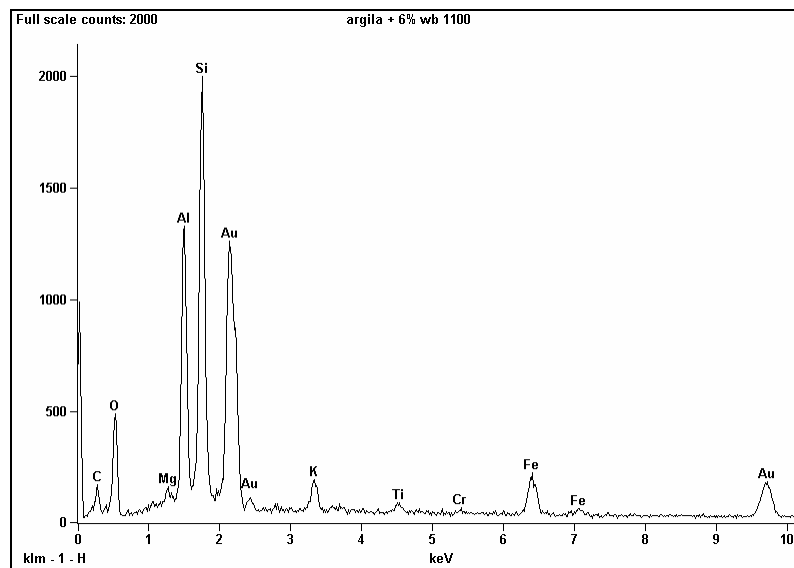
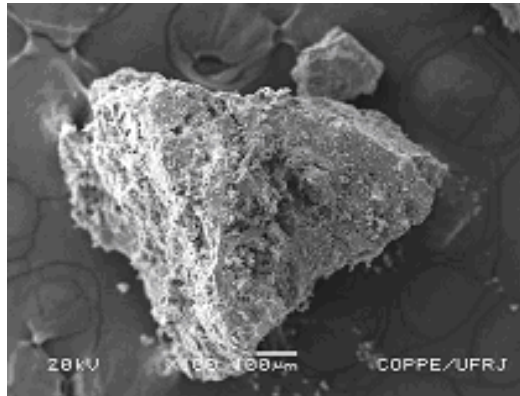


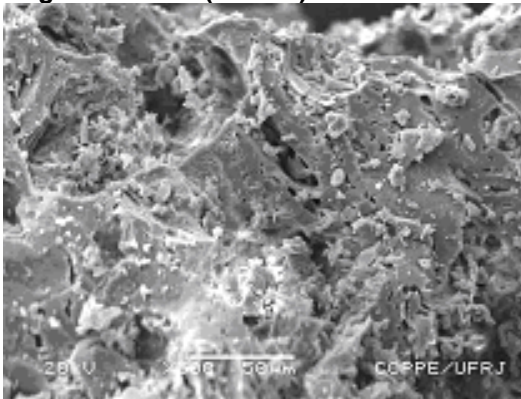
Figura 3.12 - Resultado da análise por EDS

A análise por EDS da partícula analisada apresentou os elementos acima.

**Argila + 6%WB (1100°C)
100 X**



Argila + 6%WB (1100°C)



500X

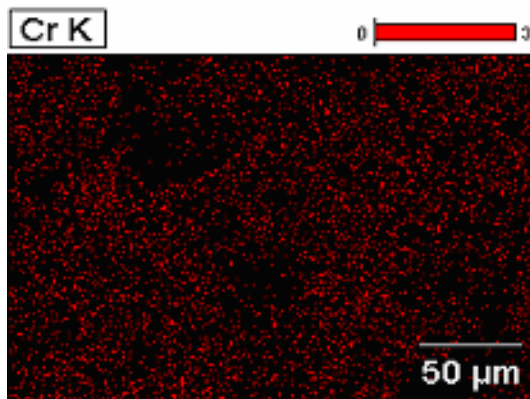


Figura 3.13 - Fotomicrografia do corpo de prova argila + 6% WB a 1100°C

As fotomicrografias mostram uma superfície com poros muito irregular. A análise por EDS permite uma visualização da distribuição do cromo para a partícula analisada.

C) Corpo de prova: Argila + 9% WB - 1100°C

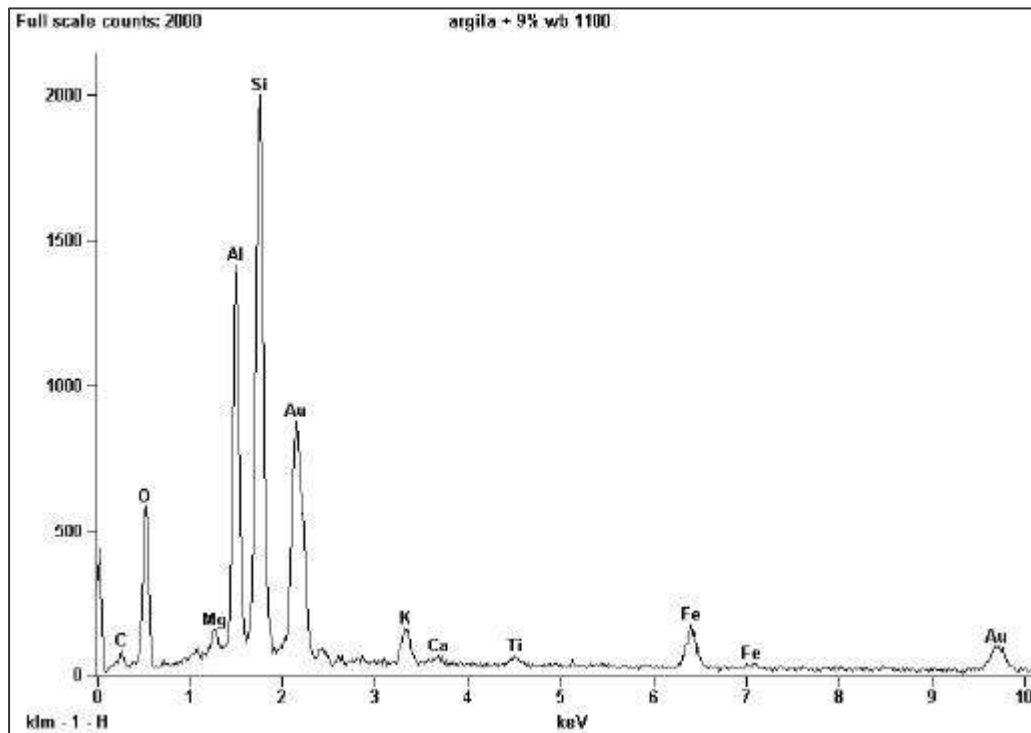
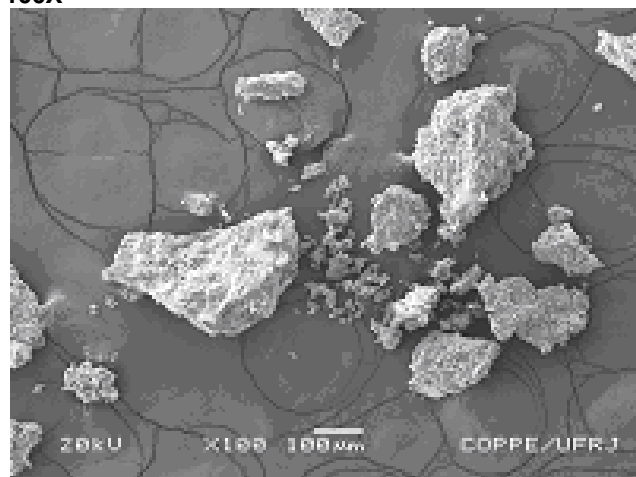
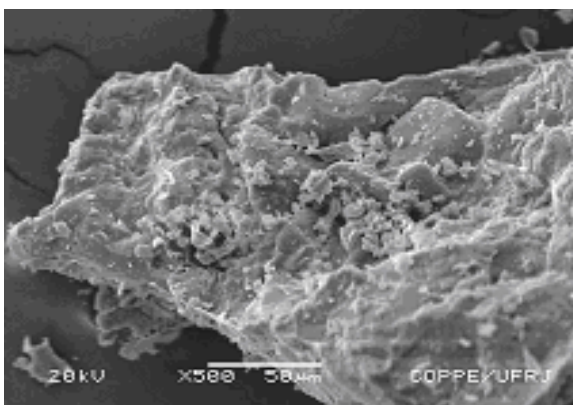


Figura 3.14 - Resultado da análise por EDS

Argila + 9%WB (1100°C)
100X



**Argila + 9%WB (1100°C)
500X**



**Argila + 9%WB (1100°C)
1000 X**

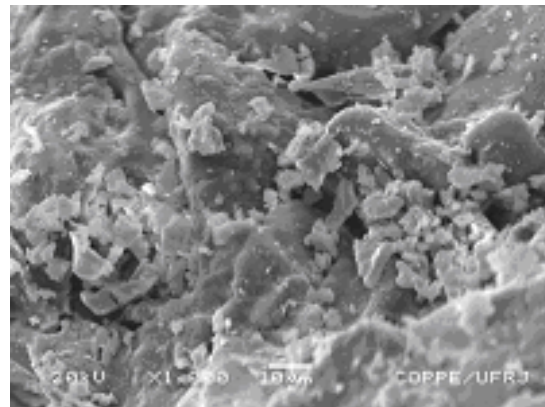


Figura 3.15 - Fotomicrografia do corpo de prova argila + 9% WB a 1100°C

As fotomicrografia mostram uma superfície pouco porosa. Não foi possível identificar o cromo por EDS nesta partícula.

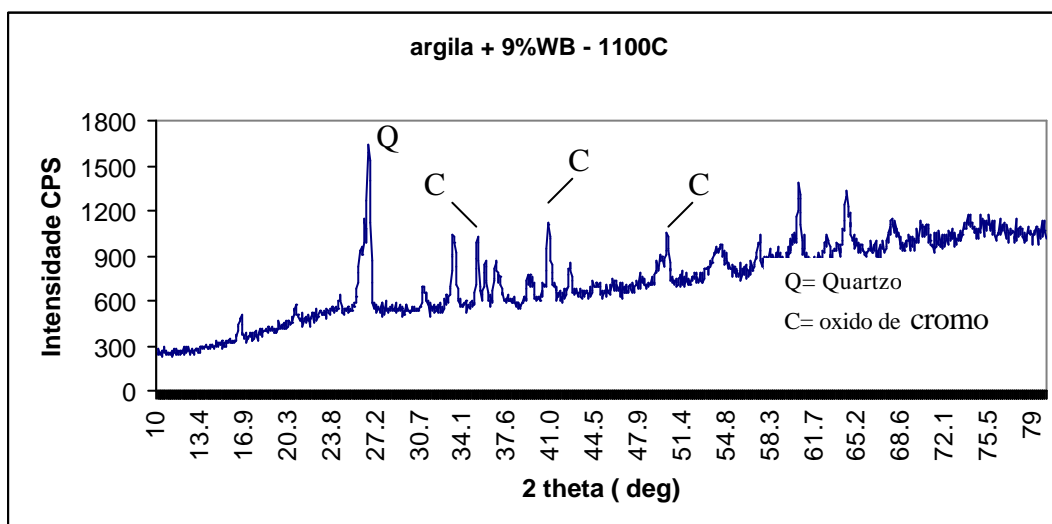


Figura 3.16 - Difratoograma da amostra argila +9%WB calcinada a 1100°C

Pelo difratograma desta amostra é possível observar a presença do óxido de cromo.

3.4 - ENSAIO DE QUEIMA

A fração de argila retida na peneira de 270 mesh foi utilizada na confecção dos corpos de prova conforme descrito no item 2.5 e submetida ao ensaio de queima. A foto dos corpos de prova cerâmicos confeccionados conforme descrito no item 2.5 está disposta abaixo na figura 3.13.

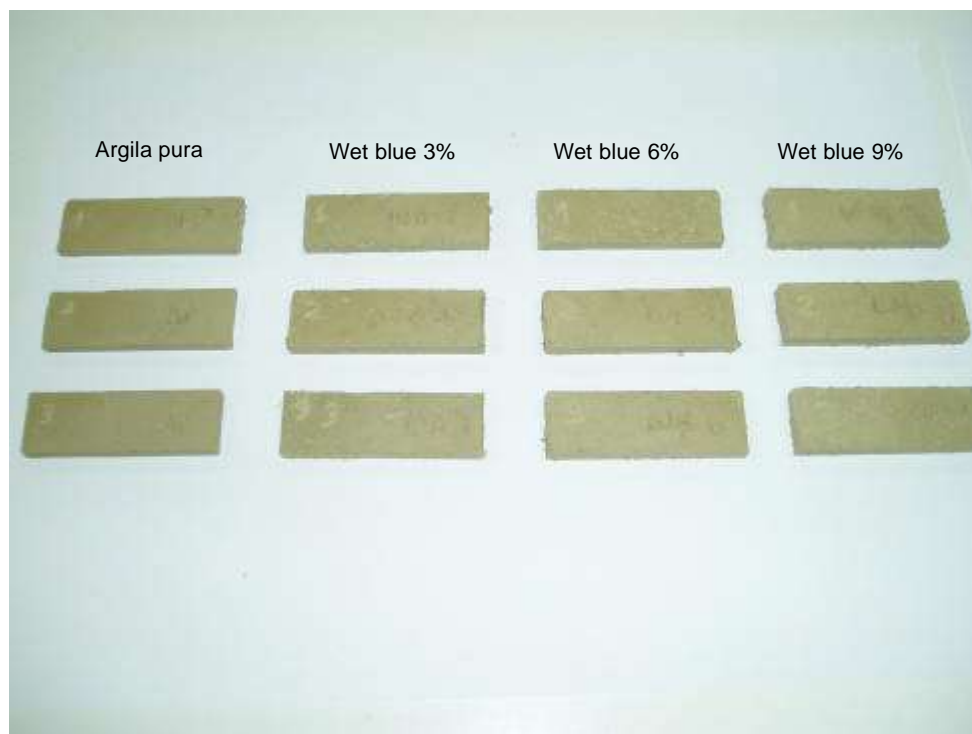


Figura 3.17 - Corpos de prova confeccionados com adição de wet blue.

As peças foram queimadas nas temperaturas de 800°C e 1100°C e os valores médios obtidos para RL, AA e PA estão dispostos na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3 - Parâmetros determinados no ensaio de queima

800 °C				1100°C			
Corpos	RL (%)	AA (%)	PA (%)	Corpos	RL (%)	AA (%)	PA (%)
AP	1,2	22,9	34,8	AP	9,6	2,9	5,7
WB3	1,3	25,3	35,7	WB3	9,9	4,8	8,9
WB6	1,2	28,3	37,8	WB6	10,0	7,2	12,1
WB9	1,0	33,7	40,1	WB9	8,9	11,8	17,5

3.5 - ENSAIO DE ABSORÇÃO E POROSIDADE APARENTE

De acordo com a **Tabela 3.3** pode-se observar que a retração linear aumenta com o aumento da temperatura, porém, não apresenta grande variação quando o resíduo é incorporado na argila.

A absorção de água e a porosidade aparente apresentam comportamento oposto, diminuindo com o aumento da temperatura de queima. A diminuição desses parâmetros se mostra coerente, visto que no decorrer do processo de queima a 1100°C, a tendência é a redução dos poros. Pode-se observar ainda na **Tabela 3.3** que esses parâmetros aumentam com a incorporação do resíduo e, na temperatura de queima a 1100°C, eles se mostram menores que a 800°C.

3.6 – ENSAIOS DE SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO

Os ensaios de solubilidade e lixiviação, determinados segundo a norma NBR 10.004 apresentaram os resultados conforme apresentados nas Tabelas 3.4 e 3.5, respectivamente.

Os resultados para o ensaio de solubilidade mostram que para a temperatura de 800°C o teor de cromo solubilizado no meio de extração, ultrapassa o limite máximo permitido. Na temperatura de 1100°C, a concentração de cromo no extrato é inferior a esse limite.

Tabela 3.4 – Ensaio de Solubilização

Corpos de prova	Concentração Cr Total (ppm)	Limite máximo no Extrato (ppm)*
Temperatura 800°C		
Argila + WB 3 %	0,06	0,05
Argila + WB 6 %	0,08	0,05
Argila + WB 9 %	0,10	0,05
Temperatura 1100°C		
Argila + WB 3 %	0,03	0,05
Argila + WB 6 %	0,03	0,05
Argila + WB 9 %	0,02	0,05

*Norma NBR 10006

Tabela 3.5 – Ensaio de Lixiviação

Corpos de prova	Concentração Cr (ppm)	Limite máximo no Extrato (ppm)*
Temperatura 800°C		
Argila + WB 3 %	0,09	5,00
Argila + WB 6 %	0,16	5,00
Argila + WB 9 %	0,21	5,00
Temperatura 1100°C		
Argila + WB 3 %	0,00	5,00
Argila + WB 6 %	0,00	5,00
Argila + WB 9 %	0,01	5,00

*Norma NBR 10005

O teor de cromo no extrato de lixiviação foi menor que o encontrado no ensaio de solubilização na temperatura de 1100°C (Tabela 3.6). Uma vez que no ensaio de lixiviação a amostra é submetida a condições mais drásticas, como solução com pH ácido e agitação constante por várias horas, o teor de cromo no extrato de lixiviação deveria ser mais rico em cromo. Os resultados de lixiviação são incompatíveis e não são conclusivos.

A pequena quantidade de amostra utilizada no ensaio, a agitação ineficiente do sistema: *amostra x líquido de extração*, justificam esse baixo teor de cromo.

Tabela 3.6 – Comparação entre os ensaios de Solubilização e Lixiviação

Corpos de prova	Concentração Cr Solubilização(ppm)	Concentração Cr Lixiviação(ppm)
Temperatura 800°C		
Argila + WB 3 %	0,06	0,09
Argila + WB 6 %	0,08	0,16
Argila + WB 9 %	0,10	0,21
Temperatura 1100°C		
Argila + WB 3 %	0,03	0,00
Argila + WB 6 %	0,03	0,00
Argila + WB 9 %	0,02	0,01

*Norma NBR 10005 e 10006

CAPÍTULO 4: CONCLUSÃO

Os dados obtidos nesta primeira avaliação preliminar apontam para viabilidade de incorporar os resíduos de aparas de couro originados pela indústria de couro e curtume em produtos cerâmicos de construção, conferindo a este resíduo uma alternativa de descarte tecnicamente viável.

A granulometria dos materiais utilizados propiciou uma interação maior entre eles sendo intensificada pela mudança de fase ocorrida na argila utilizada, o que ocasionou a retenção do cromo para as amostras calcinadas a 1100°C como mostrou a análise de difração de raios-x. A variação desse parâmetro poderá ocasionar variações significativas nas propriedades do produto resultante do processo de incorporação do resíduo.

Os ensaios de solubilização e lixiviação, apesar de terem apresentado falhas de execução, não parecem ser um fator limitante para a implementação desta rota alternativa de descarte, evitando sua disposição de forma inadequada no ambiente.

SUGESTÕES

Ao término desta primeira etapa de ensaios preliminares desta pesquisa indicam-se alguns itens para pesquisas futuras:

- ⇒ Pesquisar outras temperaturas de queima e outros teores de resíduo ser incorporado na argila.
- ⇒ Pesquisar a influência do tempo de calcinação.
- ⇒ No preparo dos corpos de prova, que os mesmos sejam feitos sempre pelo mesmo manipulador a fim de evitar diferenças nas características da peça moldada.
- ⇒ Em termos de ensaios, sugere-se a realização de ensaio de resistência à compressão, que não pôde ser realizado nesse trabalho por motivos técnicos

relativos à disponibilidade de equipamento. Tal ensaio fornece informações importantes quanto à variação da resistência da peça com a adição das aparas de couro.

⇒ Preparar um número significativo de corpos de prova para que se tenha uma amostragem mais representativa no conjunto final de ensaios.

⇒ Pesquisar as espécies de cromo presentes após a queima e nos ensaios de lixiviação e solubilização.

⇒ Preparo de corpos de prova suficientes, seja para o estudo de um número maior de variáveis, como por exemplo: outras temperaturas de queima e outras proporções de resíduo a ser incorporado na argila; seja para fornecer uma amostragem representativa do todo.

CAPÍTULO 5: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, v.2, p. 1-69, novembro de 2004.

ABNT NBR 10005 – Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, v.2, p. 1-7, novembro de 2004.

ABNT NBR 10006 – Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, v.2, p. 1-2, novembro de 2004.

ABNT NBR 10007 – Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, v.2, p. 1-12, novembro de 2004.

AICSUL – Associação das Indústrias de curtumes do Rio Grande do Sul, 2004. Disponível em: www.aicsul.com.br. Acesso em: 17 dezembro de 2006.

CASTRO, F. Gaúchos criam central de resíduos industriais. Química e Derivados, n. 399, p. 32-34, nov. 2001.

CASTRO, F. Atualidades – Couro. Química e Derivados, n. 416, jun. 2003. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd416/atualidades1.htm>, acessado em 12 de dezembro de 2006.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CURTUMES SÉRIE P + L. São Paulo, p. 15-16, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>, acessado em 17 de agosto de 2006.

FEEMA - Manual do Meio Ambiente - Sistema de Licenciamento de Atividades poluidoras. Rio de Janeiro, v.2, p.35,1983.

FURTADO, M. Couro. Química e Derivados, n. 423, pág. 14-29, fev. 2004.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2006.

Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em: 17 dezembro de 2006.

KELLER, W.; CHERNICARO, C.A; LAUFFER, J. et al O cromo nos resíduos sólidos de curtumes – Imobilização em materiais cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., 1999, Foz do Iguaçu. Anais eletrônicos...Foz do Iguaçu: ABES,1999.

Disponível em http://www2.ciesp.org.br/bolsa/outros_serviços/banco_textos/

REVISTA COUROBUSINESS, n. 48, set/out. 2006. Disponível em:

www.courobusiness.com.br Acesso em: 15 dezembro de 2006.

Ropke, C.R.V.; Palmeira, E.M. Observatório de la Economía Latinoamericana, Revista académica de economía, n.71, diciembre 2006.

SANTOS, A.M.M.M.; CORREA, A.R.; ALEXIM, F.M.B. *et al* Panorama do Setor de Couro no Brasil. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, n. 16, p. 57-84, set 2002.

SUNDAR, V.J.; RAO, J.R.; MURALIDHARAN, C. Cleaner chrome tanning – emerging options. Journal of Cleaner Production, v. 10, p. 69-74, 2002.

APÊNDICE

Curva padrão para determinação do teor de cromo

