

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGAMASSAS DE
CIMENTO PORTLAND CONTENDO SERRAGEM
DE COURO TRATADA EM MEIO ÁCIDO**

André Luiz Ribeiro Tachard da Silva

São Carlos
2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE ARGAMASSAS DE
CIMENTO PORTLAND CONTENDO SERRAGEM
DE COURO TRATADA EM MEIO ÁCIDO

André Luiz Ribeiro Tachard da Silva

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

T117ar

Tachard, André Luiz Ribeiro da Silva.

Avaliação da resistência mecânica de argamassas de cimento Portland contendo serragem de couro tratada em meio ácido / André Luiz Ribeiro Tachard da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

82p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Reciclagem - tecnologia. 2. Argamassa. 3. Curtume. 4. Serragem de couro. I. Título.

CDD: 628.4458 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha linda família; mestre, mesmo, quero ser é na arte de construir
uma família como aquela de onde eu vim

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia Civil pela UFBA (2004)

*"Preciso de serenidade, para aceitar as coisas que não posso mudar;
coragem para mudar o que posso;
e sabedoria, para conhecer a diferença."*

(Reinhold Niebuhr)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

ANDRÉ LUIZ RIBEIRO TACHARD DA SILVA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 31 DE JULHO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI

PPG-CEM / UFSCar

PROF. DR. JOÃO BAPTISTA BALDO

PPG-CEM / UFSCar

PROF. DR. JEFFERSON BENEDICTO LIBARDI LIBORIO

EESC / USP

AGRADECIMENTOS

A Deus e seus soldados de Luz, pela força e serenidade na conquista de mais esta vitória na vida;

Ao meu pai Ivan: ensinar-me o valor do conhecimento, informação e curiosidade, desde criança, fez dele meu primeiro “orientador”;

À minha mãe Angélica, com sua palavra de amor e fé em todas as horas;

À minha avó Geny: precisaria de toda uma dissertação para explicar a importância que teve e tem na minha vida, em tantos aspectos;

Às minhas irmãs Ilma e Ivana, pelo carinho e apoio constante;

Aos meus sobrinhos, Anna Beatriz e João Gabriel: peço perdão pela ausência do titio neste período tão bonito da tenra idade;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio R. Morelli, um amigo cujo doutorado na Inglaterra deve ter sido sobre “Humildade & Bom Trato às Pessoas”;

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado;

Aos colegas de laboratório e Departamento: Thiago, Guilherme, Glauber, Charles, Andressa, Careca, Honda, Márcio, Claudia, Mateus, Thiana, Pollyane, Michele, Boca, Cecília e tantos outros, pela amizade e momentos de diversão;

Aos técnicos e funcionários do DEMa, em especial Malu, Helena, Militão e Diego, com suas valorosas contribuições;

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Jéferson Libório e a todos os amigos do LMABC – EESC / USP: Sandra, José Américo, Rafaela, Fernanda, Alessandra, Marcelo, além dos funcionários Jorge e “seu” Wilson: sem tal infra-estrutura e companheirismo, este projeto seria de execução muito mais complicada;

Ao Osvaldo Contador, o Buga, pelo auxílio em Jaú e Bocaina, além de importantes informações para este trabalho;

Aos amigos Daniel e Mateus, pela convivência respeitosa no ambiente doméstico;

A Jane Oliveira, pelo seu apoio na decisão de enfrentar este desafio e em grande parte do seu desenvolvimento;

(cont.)

Ao querido amigo Gustavo e à “dulce” Ana Milena, redutos de força e paciência para comigo, duas conquistas que certamente levarei pela vida;

A Camila Lapa, a “Pequeninha”: deixo o registro da lembrança não apenas das alegrias vividas com a namorada, mas, acima de tudo, da felicidade em ter o apoio, carinho, sugestões e sorriso de uma companheira inesquecível, acima de qualquer “estado civil”;

Por fim, a todos aqueles que por oração, palavras ou ações diretas e indiretas me ajudaram na realização deste projeto, meu sincero muito obrigado.

RESUMO

A destinação adequada dos resíduos sólidos industriais para os quais medidas mitigadoras de sua geração ainda não tiveram sucesso – ou, ainda que tendo, não conseguiram suprimi-la em definitivo – é uma das questões de fundamental importância atualmente, em nível mundial. Os passivos estocados são cada vez maiores, e as contravenções ambientais, resultante de descartes inadequados, constantes. No Brasil, um dos setores industriais de maior impacto sobre o meio ambiente é aquele do curtimento de peles e processamento do couro. Dentre seus resíduos sólidos, encontra-se a serragem ou raspa de couro, resíduo perigoso em razão do cromo presente e cujo imenso volume diariamente gerado necessita de alternativas tecnológicas que se somem para sua reintegração ao ciclo de vida dos materiais. Baseado nos conceitos de engenharia de materiais, e a partir das experiências reunidas em bibliografia, este projeto traz como proposta a dissolução da serragem de couro em ácido fosfórico e posterior incorporação do produto formado à argamassa de cimento Portland; o efeito em sua resistência é prioritariamente importante e constitui-se no foco deste trabalho. Foram moldadas amostras referenciais de argamassa e de pasta de cimento e outras contendo resíduo tratado para posterior comparação dos resultados e explicação dos seus mecanismos responsáveis. Os dados obtidos permitem afirmar que, devido ao ácido fosfórico, a incorporação da serragem tratada provocou uma lenta hidratação dos componentes do cimento refletida no aumento do tempo de pega e no desenvolvimento da resistência mecânica das argamassas - que apresentavam valores muito pouco abaixo daquelas sem resíduo ao final de 91 dias. A porosidade permaneceu praticamente inalterada; já a principal mudança microestrutural observada foi a formação da fase fosfato de cálcio, detectada por DRX e microscopia eletrônica. Ainda, a matriz de cimento mostrou-se eficaz na fixação química do Cr (III), resultado importante do ponto de vista ambiental.

EVALUATION OF TREATED LEATHER SHAVING ADDITION ON THE MECHANICAL STRENGTH OF PORTLAND CEMENT MORTARS

ABSTRACT

Suitable destination of industrial solid wastes that have not well established or completely successful mitigation techniques is nowadays a fundamental important subject, all over the world. In Brazil, one of the most pollution-intensive industries is the tanning skin and processing leather industry. Among its wastes, there is a hazardous chromium-containing waste, named leather shaving, which needs technological alternatives to reintegrate its great quantity generated to materials life cycle. Based on materials engineering concepts, and from the experiences related in bibliography, this work proposes the leather shaving dissolution in phosphoric acid and later incorporation of this new product in Portland cement mortar; changes on the strength of mortar are very important, being the focus of this work. Mortars and cement pastes were made to serve as standards, and treated waste-containing samples were produced to compare the results and to try explaining their causes. The analysis of the experimental results shows that treated leather shaving addition inhibits hydration of Portland cement compounds, due to the phosphoric acid; this retard is disclosed by the increased paste setting time and the mortar mechanical strength development – after 91 days, this strength is close to the standard sample one. Porosity remained almost unaltered, and the main microstructural change found was the calcium phosphate phase formation, detected by XRD and SEM. At last, cement matrix was effective at fixing chemically Cr (III), an important result in view of environmental aspects.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA:.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Geral.....	5
2.2 Específicos	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 A questão dos resíduos sólidos no Brasil	7
3.2 Processo produtivo do couro	9
3.3 Resíduos da indústria de couro	14
3.3.1 Poluentes atmosféricos	16
3.3.2 Efluente líquido.....	16
3.3.3 Resíduos sólidos e a serragem de couro	17
3.4 Toxicologia do cromo.....	23
3.5 Estabilização / solidificação (S/S) do Cr em cimento Portland ...	25
3.5.1 Visão geral da tecnologia	25
3.5.2 Comportamento do cromo.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Materiais	33
4.1.1 Agente cimentante.....	33
4.1.2 Areia	33
4.1.3 Água	34
4.1.4 Serragem de couro.....	34
4.1.5 Ácido para pré-tratamento.....	34

4.2	Métodos	35
4.2.1	Caracterização das matérias-primas	35
4.2.2	Pré-tratamento do resíduo	36
4.2.3	Preparação das amostras	37
4.2.4	Caracterização dos produtos	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1	Matérias-primas	43
5.1.1	Cimento.....	43
5.1.2	Areia	44
5.1.3	Resíduo.....	45
5.1.4	Resíduo tratado (RT)	48
5.2	Produtos.....	49
5.2.1	Argamassa.....	49
a.	Consistência e densidade de massa	49
b.	Resistência à tração	50
c.	Resistência à compressão.....	52
d.	Porosidade	55
e.	Lixiviação e solubilização	57
5.2.2	Pastas	60
a.	Tempo de pega	60
b.	Difratometria de raios X (DRX).....	61
c.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
5.2.3	Consideração sobre custos.....	71
6	CONCLUSÕES	73
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	75
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Variações do saldo do Brasil, do setor de agronegócio e da indústria de couro.....	9
Tabela 3.2 Exportação brasileira de couro por tipo.....	15
Tabela 4.1 Composição química média do cimento utilizado	33
Tabela 4.2 Características do ácido fosfórico utilizado	34
Tabela 5.1 Características físicas do cimento.....	43
Tabela 5.2 Caracterização física da serragem de couro.....	45
Tabela 5.3 Análise química do RT 2/1	49
Tabela 5.4 Ensaio realizados com a argamassa no estado plástico	50
Tabela 5.5 Evolução relativa da resistência à compressão dos lotes contendo resíduo tratado.....	53
Tabela 5.6 Avaliação da porosidade das amostras da 2ª série de moldagens.....	56
Tabela 5.7 Quantificação do cromo presente na amostra bruta de argamassa (lote L – RT 2/1).....	58
Tabela 5.8 Ensaio de lixiviação e solubilização do cromo realizado com o lote L – RT 2/1, da segunda série de moldagens	59
Tabela 5.8 Tempo de início e final de pega das pastas	60
Tabela 5.9 Principais fases de fosfato de cálcio identificadas por DRX em A – RT 2/1 e A – RT 1/1	63
Tabela 5.10 Custo aproximado para tratamento de 1 ton de serragem.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Estrutura dos grupos protéicos após curtimento ao cromo.	11
Figura 3.2 Peles curtidas expostas ao ar livre para diminuição da umidade....	12
Figura 3.3 Geração das aparas de couro curtido.	13
Figura 3.4 Regularização da espessura do couro na rebaixadeira.	14
Figura 3.5 Saída lateral da rebaixadeira: formação da raspa de couro.....	14
Figura 3.6 Insumos (“inputs”), e produtos e resíduos (“outputs”) do curtimento	16
Figura 3.7 Diagrama de Pourbaix para o sistema cromo – água a 25°C	29
Figura 3.8 Concentração x pH para o Cr (0,75M)	30
Figura 4.1 Cálculo do teor de ácido fosfórico adicionado ao lote L - F.....	38
Figura 4.2 Amostras de pasta de cimento.....	39
Figura 5.1 Micrografia das partículas de cimento.....	43
Figura 5.2 Difratograma de raios X do cimento.....	44
Figura 5.3 Curvas de distribuição granulométrica da areia utilizada.	45
Figura 5.4 Difratograma de raios X da cinza da raspa de couro	46
Figura 5.5 Aspecto geral da serragem de couro, em duas diferentes regiões	47
Figura 5.6 Detalhe da serragem de couro, destacando-se as fibras (colágeno) formadoras do couro. a) Ampliação da região destacada na figura 5.5-a ; b) Ampliação da região destacada na figura 5.5-b.....	47
Figura 5.7 Microanálise por EDS da serragem de couro	48
Figura 5.8 Resistência à tração por compressão diametral dos corpos-de-prova de argamassa (1ª série de moldagens)	51
Figura 5.9 Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova de argamassa (1ª série de moldagens). As amostras para rompimento aos 91 dias foram moldadas isoladamente.	53
Figura 5.10 Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova de argamassa (2ª série de moldagens)	54
Figura 5.11 Análise mineralógica por DRX da pasta referência e com adição de resíduo após 28 dias de idade.	62
Figura 5.12 Aspecto geral das pastas A – REF (“a”) e A – RT 2/1 (“b”).....	65
Figura 5.13 Cristais de etringita (centro) circundados pelo gel C-S-H	65

Figura 5.14 Placas de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).....	66
Figura 5.15 Fase C-S-H cristalina observada na pasta referência após 180 dias (“a”) e detalhe da sua região central (“b”).....	66
Figura 5.16 Microestrutura típica da pasta referência após 180 dias. A interligação entre as fases C-S-H é a principal responsável pela resistência do material.....	67
Figura 5.17 Poro típico das amostras com resíduo tratado, contendo estruturas não encontradas em A – REF (“a”) e detalhe da sua região central (“b”)..	68
Figura 5.18 Detalhe 1 da figura 5.17 – b	68
Figura 5.19 Estrutura lamelar encontrada em A – RT 2/1 (“a” corresponde ao detalhe 2 da figura 5.17; “b” foi visualizada em uma outra região).....	69
Figura 5.20 Detalhe 3 da figura 5.17 – b; a estrutura assemelha-se àquela do fosfato de cálcio	69
Figura 5.21 Seqüência de longas fibras, proveniente do couro dissolvido, no interior dos poros das amostras contendo RT (“a”) e detalhe da sua região central (“b”).....	70

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

A – REF	amostra referência de pasta convencional, composta por cimento e água
A – RT 1/1	amostra de pasta contendo RT 1/1 (10% em relação à massa de cimento)
A – RT 2/1	amostra de pasta contendo RT 2/1 (10% em relação à massa de cimento)
ABETRE	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a/c	relação água / cimento (em massa)
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
c	consumo de cimento
°C	Graus Celsius
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CP II E 32	cimento Portland composto com escória, com resistência mínima de 32 MPa aos 28 dias de idade
Cr (III)	cromo trivalente
Cr (VI)	cromo hexavalente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	difratometria de raios X
E _h	potencial de oxi-redução
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia por dispersão de energia)
EESC / USP	Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo
EPA	Environmental Protection Agency
EUA	Estados Unidos da América
g / cm ³	gramas por centímetro cúbico

GTF	Glucose Tolerance Factor (Fator de Tolerância à Glicose)
h	hora
kg	quilograma
kg / l	quilograma por litro
kg / t	quilograma por tonelada
km	quilômetro
kWh	quilowatts hora
l	litro
L – REF	lote referência de corpos-de-prova de argamassa convencional, composta por cimento, areia e água
L – F	lote de corpos-de-prova de argamassa contendo ácido fosfórico (3,3% em relação à massa de cimento)
L – RT 1/1	lote de corpos-de-prova de argamassa contendo RT 1/1 (10% em relação à massa de cimento)
L – RT 2/1	lote de corpos-de-prova de argamassa contendo RT 2/1 (10% em relação à massa de cimento)
LMABC	Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento
m ² / g	metro quadrado por grama
m ³	metro cúbico
m ³ / t	metros cúbicos por tonelada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mg / kg	miligramas por quilo
ml	mililitro
mm	milímetro
MPa	megapascal
NBR	Norma Brasileira
NBR NM	Norma Brasileira e Norma Mercosul
% p / p	porcentagem em peso
pH	potencial hidrogeniônico
PND	Plano Nacional de Desenvolvimento
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
ppm	parte por milhão

RCRA	Resources Conservation and Recuperation Act (Lei de Conservação e Recuperação de Recursos)
RT	resíduo tratado: serragem de couro dissolvida em ácido fosfórico
RT 1/1	resíduo tratado com razão, em massa, de uma parte de resíduo para cada parte de ácido
RT 2/1	resíduo tratado com razão, em massa, de duas partes de resíduo para uma de ácido
S/S	Stabilization / Solidification (Estabilização / Solidificação)
SS	sólidos suspensos
t	tonelada
μg	micrograma
2θ	ângulo de difração
ρ	massa específica

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos por parte do homem trata-se de um processo tão comum quanto a própria vida, estando, em uma análise mais abrangente, inerentemente ligada a ela: a “máquina” humana - o corpo - gera resíduos; as atividades primárias de sobrevivência, como a alimentação, também. Ademais, quase todos os processos (industriais ou não) que trazem algum conforto à existência são responsáveis por subprodutos que devem ser expurgados.

A sociedade humana conviveu harmoniosamente por vários séculos com os resíduos por ela gerados. Entretanto, a crescente urbanização e posterior industrialização determinaram um ponto de inflexão de um modo tal que o crescimento exponencial dos materiais descartados faz deles, atualmente, um dos grandes problemas ambientais que pioram a qualidade de vida mundial. Dados da ABETRE (Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos) divulgados em 2003 [1] dão conta de que 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos (classe I) são gerados por ano no Brasil, dos quais somente 22% (600 mil toneladas) recebem tratamento adequado (dispostos em aterros, incinerados ou co-processados). Os próprios técnicos da Associação reconhecem que esses números não são científicos, e sim baseados em estimativas informais e antigas, o que significa que a situação é seguramente pior. O estado de São Paulo é, de longe, o maior produtor de resíduos no país: a CETESB (órgão ambiental estadual) estimava, em 2000, a geração anual de 535 mil t de resíduos classe I, 25 milhões t classe II (não inertes, atualmente denominados II A) e 1 milhão t classe III (inertes, atualmente denominados II B) [2].

Embora grande parte da população desconheça tais números, os efeitos da disposição inadequada de resíduos industriais, principalmente os perigosos, são de ciência pública. Desastres ambientais como o do Aterro Mantovani, em Santo Antônio da Posse (SP) - considerada a pior área de contaminação do país em razão das 500 mil toneladas de resíduos industriais descartadas inadequadamente por 68 indústrias entre 1974 e 1987 - ou a contaminação de toda a cidade de Santo Amaro (BA) por chumbo são exemplos extremos que precisam ser evitados enquanto houver tempo.

O cuidado com o meio ambiente faz-se especialmente necessário em um segmento com grande potencial poluidor e ainda carente de tecnologia para o tratamento de alguns de seus resíduos: a indústria do couro. Desde a pele esfolada até o produto acabado, ocorrem inúmeras reações químicas, utilizando-se uma gama de ácidos, sais e óleos nas várias etapas, dentre as quais a mais importante é o curtimento. É nesse estágio do beneficiamento que é largamente empregado o cromo (na forma de sulfato básico, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$), metal pesado que, caso passe à forma hexavalente, é potencialmente danoso à saúde humana. Tal curtimento ao cromo confere ao couro excelentes propriedades (por exemplo, maior resistência, estabilidade e economia de tempo de processamento) em relação a outros processos disponíveis; entretanto, estudos indicam que cerca de 60% do total de cromo adicionado no processo de curtimento reage com a pele, ao passo que 40% permanece nos resíduos sólidos e líquidos [3].

Junto com o lodo da estação de tratamento, as aparas e a serragem de couro curtido ao cromo são os sub-produtos sólidos mais problemáticos do ponto de vista ambiental; um estudo do BNDES [4] contabiliza que, para cada couro curtido ao cromo, são gerados de 3 a 4 kg de serragem, as quais, considerando a produção brasileira em 2003 de 35 milhões de couros, totalizam cerca de 125 mil toneladas de serragem ao ano. Tais sobras e raspas impregnadas quimicamente compõem grandes pilhas em aterros sanitários ou – o que infelizmente é comum – são lançadas em terrenos baldios ou lixões. Este imenso volume de material, que já vem sendo estudado no Brasil, ainda não encontrou uma alternativa tecnológica economicamente compatível com a realidade dos curtumes para sua destinação – pelo menos nenhuma empregada em larga escala. Conforme atestou em junho de 2005 o prefeito de Bocaina (cidade do interior paulista com mais de 100 empresas beneficiadoras de couro), “não existe hoje solução para as sobras de raspas; se houvesse, já tinha gente copiando” [5].

Por sua vez, a tecnologia da estabilização / solidificação (S/S) tem sido uma importante ferramenta no tratamento de substâncias perigosas contidas em resíduos industriais [6-8]. A matriz de cimento Portland é amplamente

utilizada neste processo por várias características vantajosas, como a capacidade de redução de solubilidade de inorgânicos, o preço baixo, a durabilidade no ambiente natural e a tolerância a materiais molhados, dentre outras [8, 9]. Apesar de o cimento Portland ter uma longa história neste uso, muitos aspectos fundamentais de acondicionamento continuam mal-entendidos, tanto devido à complexa química do cimento quanto ao incompleto conhecimento das interações entre o cimento e os poluentes. Este é o caso, por exemplo, da controversa imobilização do cromo, no que tange principalmente a sua solubilidade e mecanismo de S/S na matriz de cimento Portland.

Neste trabalho, buscou-se iniciar a avaliação de uma alternativa de destino final da serragem de couro, adicionando-a em argamassa após um pré-tratamento em meio ácido. Dentre outras motivações, tal alternativa foi sugerida visando a) permitir o encapsulamento do Cr (III) na matriz de cimento Portland; b) ser mais econômica e simples em comparação àquelas baseadas em uma série de reações químicas (hidrólise, solubilização, filtração, e outras); e c) evitar problemas de aumento da porosidade e diminuição da resistência surgidos quando da utilização do resíduo “in natura” na matriz de cimento.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- Avaliar os efeitos da incorporação de serragem de couro, tratada em meio ácido, na resistência de argamassas de cimento Portland

2.2 Específicos

- Definir a razão em massa (resíduo : ácido) e o teor de adição do composto resultante à argamassa, buscando máxima utilização do resíduo sem comprometimento às propriedades do produto;

- Analisar as mudanças microestruturais resultantes da adição do resíduo tratado;

- Analisar comparativamente os valores de resistência mecânica de corpos-de-prova de argamassa em diferentes idades e composições;

- Proporcionar condições favoráveis à insolubilidade do Cr (III) na matriz

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A questão dos resíduos sólidos no Brasil

De acordo com YOUNG [10], a estratégia de crescimento associada à industrialização por substituição de importações (ISI) no Brasil privilegiou setores intensivos em emissão, favorecidos posteriormente pelo II Plano Nacional de Desenvolvimento (II PND, 1975-79), que apoiou indústrias de grande potencial poluidor, como as de metalurgia, química e petroquímica sem o acompanhamento do tratamento necessário a essas emissões. Nesse estudo, os autores analisam que a abertura comercial brasileira na década de 90 expôs as empresas brasileiras à concorrência internacional, e a partir daí a questão ambiental passou a fazer parte da gestão empresarial.

Entretanto, o problema da legislação de resíduos no Brasil ainda é crítico. A aprovação de uma Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) é aguardada há quase quinze anos, desde o primeiro projeto de lei do ex-senador Francisco Rollemberg, no início da década de 90. Nos últimos cinco anos, o ex-deputado Emerson Kapaz, relator da Comissão Especial, liderou junto a diversos setores da sociedade (indústrias, ambientalistas, associações de municípios, etc.) as discussões de um texto próximo ao consenso, que contou com a pressão de segmentos interessados em alguns pontos (como, por exemplo, a responsabilidade do gerador pelo gerenciamento do resíduo). O projeto foi elaborado, mas nunca foi apreciado no Congresso, estando agora arquivado pelo atual Governo, no âmbito do Ministério das Cidades – responsável pela nova legislação global de saneamento básico, que deverá unificar a legislação para água, resíduos industriais, líquidos, sólidos e esgotos [11].

A falta de uma regra com vigência em todo o país traz prejuízos à sociedade, dentre os quais estão:

- 1) Cada estado possui uma legislação própria, de modo que um resíduo gerado em uma unidade da federação pode encontrar destino final em outra unidade onde as leis sejam menos rigorosas quanto à deposição. Por sua vez, a fiscalização mais exigente em determinadas regiões gera perda de

competitividade das indústrias aí situadas em relação às demais. Se posta em prática, a isonomia legal evitaria estes dois problemas.

2) As empresas podem estocar seus resíduos durante o tempo que desejarem (às vezes o fazem esperando para destiná-los em momento de menor preço por tonelada nos aterros), pois o limite de tempo de estocagem, proposto na PNRS não está em vigor [12]. Este acúmulo representa séria ameaça ao meio ambiente.

3) Sem a existência de um inventário nacional de resíduos, até hoje não é possível afirmar com precisão o que é quantitativamente / qualitativamente gerado no país por ano, incerteza esta que atrapalha a definição de uma política de atuação. Com apoio do Ministério do Meio Ambiente, alguns estados, como Minas Gerais e Rio Grande do Sul realizaram seu inventário [13, 14], o que não é o caso de São Paulo; supõe-se que os órgãos paulistas preferem não promover a recontagem pelo temor de sofrerem autuações do Ministério Público, pois seriam co-responsáveis ao não coibirem irregularidades anteriormente [15].

4) Numa pesquisa realizada junto a produtoras de equipamentos e serviços ambientais no Brasil, a regulamentação ambiental foi apontada como principal fator que induz a indústria a adotar soluções para os problemas relativos ao meio ambiente [10].

Enquanto a PNRS não sai do papel, um avanço foi obtido na área de normalização: desde novembro de 2004, vigora a nova NBR 10.004 [16] - debatida desde 2001 - que trata da classificação de resíduos. Substituindo a NBR 10004 / 1987, a nova norma apresenta a divisão dos resíduos em “perigosos” (Classe I) e “não perigosos”, subdivididos em “não-inertes” (II-A) e “inertes” (II-B). Para esta classificação, são propostos os ensaios de lixiviação e solubilização: caso o extrato lixiviado apresente concentração de elementos perigosos superior à determinada pela norma, o resíduo é classificado como classe I; do contrário, o resíduo é dito não perigoso, e a análise do extrato solubilizado determinará se ele será tido como não-inerte (concentração de elementos perigosos neste extrato superior à prescrita por norma) ou inerte (concentração dentro dos limites regulamentares).

As propriedades de corrosividade, reatividade, inflamabilidade, toxicidade ou patogenicidade continuam sendo decisivas para definir um resíduo como “perigoso”. Porém, ao invés de ter o foco na classificação dos resíduos para a disposição em aterros, como era a anterior, a atual norma é centrada no gerenciamento destes materiais, buscando classificá-los quanto aos riscos à saúde pública e ao meio ambiente, e trazendo informações que possibilitem um maior grau de reciclagem. O Laudo de Classificação proposto, baseado na identificação do processo produtivo, é visto como etapa decisiva para sua classificação [17], e existe uma tendência em se classificar os resíduos que utilizam metal pesado como insumo como sendo classe I.

3.2 Processo produtivo do couro

O Brasil possui o segundo maior rebanho bovino do mundo, contando assim com uma enorme quantidade de matéria-prima para a indústria nacional do couro: em 2003, foram 35 milhões de peles, quase 11% do total mundial [18]. Mais do que uma processadora daquilo que seria um resíduo da pecuária de corte, trata-se de uma atividade relevante na economia do país, que vem acompanhando o bom desempenho do setor de agronegócio nos últimos anos, conforme se vê pelo superávit indicado na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Variações do saldo do Brasil, do setor de agronegócio e da indústria de couro [18].

BALANÇA COMERCIAL BRASILEIRA - 2001 A 2003 (US\$ milhões FOB)			
	2001	2002	2003
Brasil Exportação	58.222	60.361	73.084
Brasil Importação	55.572	47.240	48.282
Brasil Saldo	2.650	13.121	24.802
Agronegócio Exportação	23.863	24.839	30.639
Agronegócio Importação	4.847	4.492	4.791
Agronegócio Saldo	19.016	20.347	25.848
Couro Exportado	880	963	1.062
Couro Importado	184	129	133
Couro Saldo	696	834	929

O setor de calçados continua sendo o principal consumidor do couro beneficiado (45% do total produzido, no final da década de 90), embora esta dependência tenha reduzido - era cerca de 70% na década de 80 - em razão do crescente emprego do couro em artefatos, vestuários e estofamento [18].

O processo de curtimento das peles segue basicamente três etapas: *ribeira*, onde são retiradas as estruturas e substâncias não desejáveis no couro curtido; o *curtimento* propriamente dito, quando são adicionados os materiais curtentes; e por fim o *acabamento*, que consiste em processos mecânicos, tingimentos, secagem etc., para dar forma final ao couro.

Durante o processo de **ribeira**, a preparação do couro para o curtimento é realizada por meio das seguintes sub-etapas [3, 19]:

a) Remolho: as peles, normalmente submetidas ao processo de salga para resistirem ao ataque inicial de microorganismos, são recompostas do seu estado de desidratação. Além disso, são retirados componentes como sangue, sujeiras e sebo.

b) Depilação e caleação (ou encalagem): a retirada dos pêlos é feita pela aplicação de pastas diretamente sobre a pele ou com a utilização de fulão (que é mais comum), empregando sulfeto de sódio; este, por difusão, atravessa as fibras e retira os pêlos (BRAILE apud PINTO [3]). Para facilitar as etapas posteriores e ajudar na remoção dos pêlos, é feito um tratamento com cal (caleação ou encalagem), que promove o inchamento da pele.

c) Descarne: operação para retirada de materiais aderidos, como tecidos adiposos, musculares e subcutâneos [3]. A pele é então dividida em duas partes: a camada superior, mais valiosa, denominada *flor* e a inferior, chamada *raspa*.

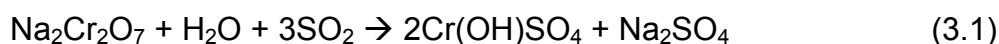
d) Desencalagem: o produto é submetido a uma nova lavagem, com o objetivo de diminuir a alcalinidade removendo a cal, por meio da adição de sulfato de amônio [3].

e) Piquelagem: são adicionados ácidos (sulfúrico ou fórmico) para diminuir o pH, evitar a precipitação dos sais de cromo e facilitar a penetração dos agentes curtentes.

O **curtimento** corresponde ao tratamento químico que visa deixar o couro imputrescível e impermeável. Algumas substâncias vegetais, chamadas de

taninos, podem agir como curtentes; os taninos são encontrados em diversas espécies (notadamente em suas cascas e raízes), como a acácia e o angico, mas muitas delas são economicamente inviáveis de serem exploradas.

Por outro lado, o método de curtimento ao cromo, é, de longe, o mais usado: em 2000, 95% dos produtores o empregavam, e tudo indica que continuará sendo o principal ativo químico por algum tempo, pois as tentativas de substituí-lo por curtentes de origem vegetal apresentaram produtos de qualidade inferior. O cromo confere ao produto curtido maior resistência mecânica e térmica, leveza, maciez, estabilidade hidrotérmica, boas propriedades tintoriais e economia de tempo e dinheiro (pela sua maior taxa de penetração nos espaços interfibrilares da pele), dentre outras vantagens técnicas. O reagente principal é o sulfato básico de cromo, obtido conforme a equação 3.1; a concentração no banho de curtimento é de aproximadamente 1,5 – 5,0% de Cr_2O_3 (em relação ao peso total bruto de pele salgada inicial) [20].



O papel de interligação exercido pelo cromo entre os grupos protéicos formadores do couro pode ser ilustrado segundo a figura 3.1 [21]; HOINACKI apud PERES [19] estima que as peles incorporem 2,5 a 3,0 % de Cr_2O_3 no curtimento ao cromo.

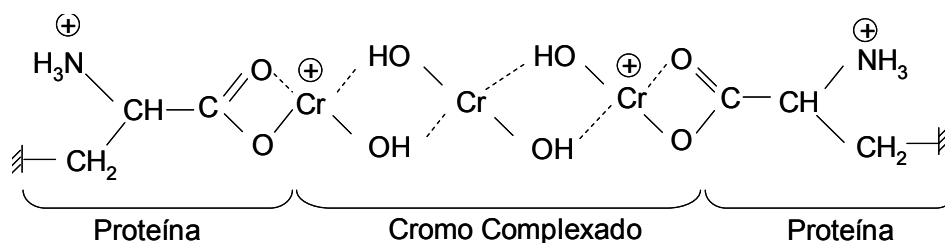


Figura 3.1 Estrutura dos grupos protéicos após curtimento ao cromo [21].

Após esta etapa, o couro adquire uma coloração azul, razão pela qual é denominado “wet blue”. Devido ao impacto ambiental potencialmente negativo do uso do cromo, estudos têm sido aprofundados para melhoria técnica do

couro “wet white”, pré-curtido por glutaraldeídos e posteriormente curtidos e recurtidos em extratos vegetais de tanino; como os resultados ainda estão aquém daqueles obtidos com o cromo, o principal incentivo a esta prática vem por parte da legislação: por exemplo, na Europa, já está proibida a venda de material a partir do uso de sulfato de cromo [22] para o mercado de estofamentos e das áreas internas de automóveis.

Após o curtimento, as peles são expostas à secagem, muitas vezes ao ar livre, para diminuição de sua umidade (Figura 3.2), dando início à etapa de **acabamento**. Em uma análise primária, são cortados manualmente os pedaços de couro de qualidade inferior, como aqueles que apresentam estrias, marcas ou manchas de queimadura ou berne (Figura 3.3); esta é a origem do resíduo denominado “apara curtida”, que apresenta aproximadamente 45% de umidade e 5,5% de cromo trivalente, a depender do processo [23]. Ainda conforme FUJIKAWA [23], este resíduo é o segundo mais gerado no processo produtivo do couro.



Figura 3.2 Peles curtidas expostas ao ar livre para diminuição da umidade.



Figura 3.3 Geração das aparas de couro curtido.

A geração do resíduo que é o objeto desta pesquisa acontece durante a uniformização da espessura do couro curtido. As peças são dirigidas a máquinas especiais de rebaixamento (Figuras 3.4. e 3.5), cujas navalhas em operação garantem o ajuste da espessura; o resíduo deste processo é denominado “raspa de couro curtido”, ou “serragem (cromada) da rebaixadeira”, ou ainda “farelo de couro”, material de baixo peso específico e difícil compactação.

Após a correção da espessura, o couro segue para as sub-etapas finais, como engraxe, tingimento, estira, secagem e acabamento final, visando conferir à peça qualidades como cor básica, flexibilidade, maciez, etc. e dar um tratamento à superfície do couro; ao final deste processo, o couro encontra-se com seu aspecto completamente definido.



Figura 3.4 Regularização da espessura do couro na rebaixadeira.



Figura 3.5 Saída lateral da rebaixadeira: formação da raspa de couro.

3.3 Resíduos da indústria de couro

O processamento das peles e posterior beneficiamento (acabamento e produção de artefatos) do couro trata-se de uma atividade de grande impacto ambiental. Estudos apontam que, para cada tonelada de peles salgadas – as quais são processadas com cerca de 500 kg de produtos químicos, além de

água –, são produzidos apenas 200 a 250 kg de couros acabados, ao passo que apenas a geração de resíduos sólidos gira em torno de 600 kg (podendo atingir 1.000 kg) [20].

Numa política própria da antiga relação 1° mundo x 3° mundo, os países desenvolvidos previnem-se da poluição em seu território por meio das indústrias “sujas” instaladas nas nações subdesenvolvidas e em desenvolvimento. O processamento de peles pode ser citado como um exemplo: a produção até o estágio “wet blue” produz 85% do resíduo ambiental, enquanto que daí até a transformação em calçado são gerados os outros 15%; compreende-se, então, porque mais de 60% da exportação do couro bovino do Brasil (subdesenvolvido) sai na forma “wet blue” (tabela 3.2). Não à toa, a Itália é a principal compradora de “wet blue” do Brasil (2,4 milhões de couros em 2004, quase o dobro do segundo colocado, Hong Kong) e uma das principais produtoras mundiais de couro acabado e seus artefatos, que possuem maior valor agregado e são produzidos em etapas muito menos poluentes.

Tabela 3.2 Exportação brasileira de couro por tipo [18].

Couro	2002		2003	
	Nº Couros	US\$	Nº Couros	US\$
Salgado Bovino	318.233 (1,7%)	4.813.844	259.457 (1,2%)	2.498.900
Wet Blue Bovino	12.535.585 (65,4%)	395.553.526	13.264.021 (60,6%)	390.684.671
Crust Bovino	2.318.477 (12,1%)	167.629.258	2.486.505 (11,3%)	173.934.143
Acabado Bovino	3.983.618 (20,8%)	362.242.425	5.886.376 (26,9%)	468.981.244
Subtotal Bovino	19.155.913	930.239.053	21.896.359	1.036.098.958
Outros Couros ¹		33.459.017		25.903.936
Total de Couros		963.698.070		1.062.002.894

Os resíduos da indústria de couro, apresentados na figura 3.6, podem ser descritos sucintamente da seguinte forma:

¹ “Outros couros” abrange eqüídeos, ovinos, caprinos, suínos, répteis, aparas e couro reconstituído.

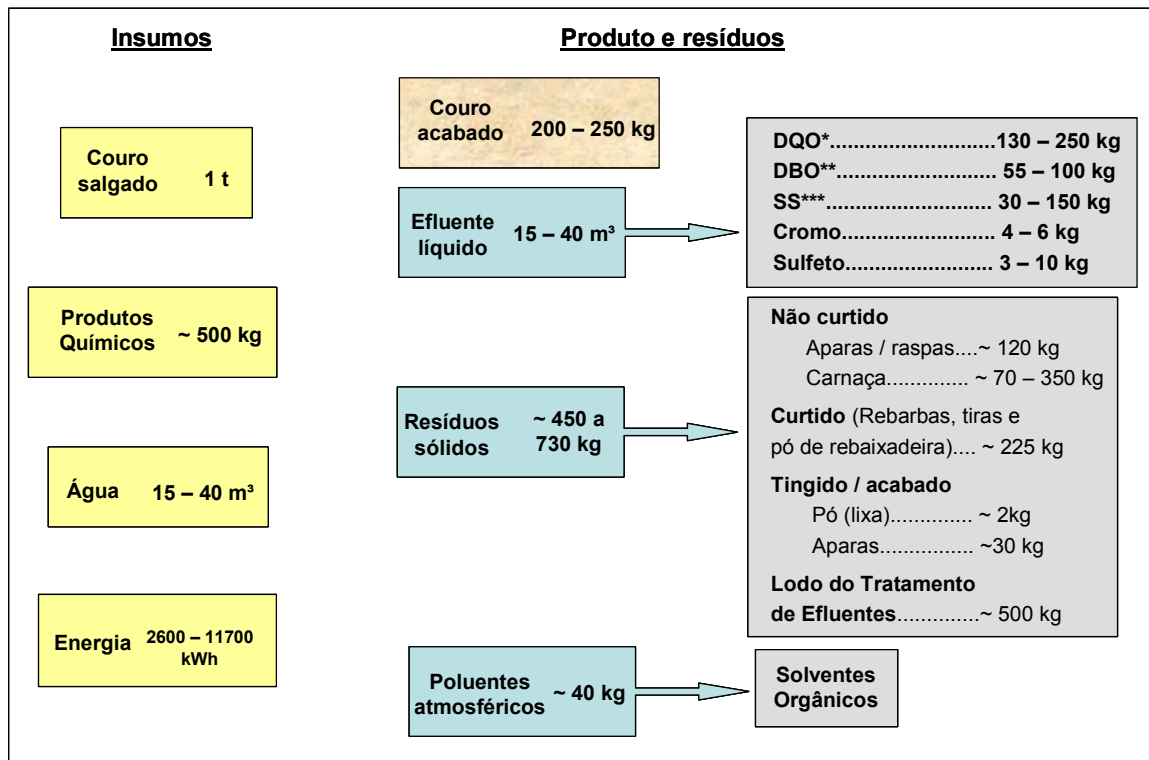


Figura 3.6 Insumos (“inputs”), e produtos e resíduos (“outputs”) do curtimento [24].

3.3.1 Poluentes atmosféricos

Comparativamente aos demais resíduos, são pouco problemáticos pelo fato da concentração de elementos poluentes raramente ultrapassar os limites de tolerância definidos pelos órgãos ambientais [25]. O principal desconforto provém de odores, como o da amônia (resultante da decomposição parcial da proteína das peles, enquanto armazenadas), gás sulfídrico da decomposição da matéria orgânica e, já na fase de acabamento, os voláteis provenientes de solventes orgânicos [20].

3.3.2 Efluente líquido

A grande quantidade de águas residuais, bem como sua composição, faz com que os despejos líquidos dos curtumes sejam considerados por muitos como o principal agente poluidor proveniente deste tipo de atividade; GIANETTI apud CONTADOR JÚNIOR [26] destaca que a fabricação de couro está entre os grandes geradores industriais de efluentes. Conforme FORESTI apud PINTO [3], os despejos de curtumes contêm grande quantidade de material

putrescível, como proteínas, sangue, soro, fibras musculares etc., cal, sais de cromo, sulfetos livres e outras substâncias tóxicas. A reação dos contaminantes presentes nestes despejos gera, com grande facilidade, gás sulfídrico que, além de produzir odor, pode tornar as águas receptoras impróprias para utilização [26].

O efluente da operação de ribeira - cerca de 67% de um total estimado em 32 m³ / t pele salgada (CLAAS apud PACHECO [20]) - é altamente alcalino, contendo essencialmente matéria orgânica e sais, em especial o sulfeto. PACHECO [20] sublinha que este sulfeto, advindo principalmente da sub-etapa de depilação / caleação, é mais tóxico para o ser humano do que o cromo do curtimento, uma vez que este se encontra em sua forma trivalente. As águas residuais resultantes da piquelagem e do curtimento (22% do total despejado), por sua vez, apresentam baixo pH, contendo cromo ou taninos (a depender do tipo de curtimento), sal, ácidos minerais (sulfúrico, clorídrico), e orgânicos. Ainda segundo PACHECO [20], o resíduo líquido da etapa de acabamento (11% restante) apresenta certo teor de cromo, sais diversos (da neutralização) e coloração variada, devido aos corantes utilizados no tingimento.

Ocorre que, apesar do alto custo - a implantação de uma estação de tratamento custa no mínimo US\$ 1 milhão, com custo mensal atingindo até US\$ 250 por dia, considerando a geração diária de 500m³ de esgoto [27] -, já existe tecnologia definida para o tratamento deste tipo de resíduo. PACHECO [20] afirma que, se bem projetado e operado, o sistema básico de tratamento normalmente é capaz de enquadrar os efluentes dos curtumes nos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação vigente. Em contraste, a ausência de alternativas viáveis de descarte faz dos resíduos sólidos a preocupação dos processadores de peles.

3.3.3 Resíduos sólidos e a serragem de couro

A grande quantidade de resíduos sólidos gerados no processamento das peles é um problema em escala mundial. Tais resíduos são costumeiramente enquadrados dentro de três grupos: o *lodo da estação de tratamento de efluentes* (500 kg / t de couro processado, com cerca de 30% de sólidos secos) pode conter teores de cromo, a depender da maneira com que esses efluentes

são recolhidos e da boa segregação dos componentes de cromo; este lodo ainda necessita de mais estudos que gerem tecnologia para seu aproveitamento / disposição adequada tais como o desenvolvido por FILIBELI [28], sendo por hora um grande problema ambiental. Os resíduos ditos *não-curtidos* são as aparas não-caleadas e caleadas, bem como a carnaça; livres dos produtos curtentes, são reaproveitadas na fabricação de cola de origem animal, gelatina de uso farmacêutico, pomadas e sabões, dentre outros. Por fim, têm-se os *resíduos curtidos*: as aparas curtidas, a serragem de rebaixadeira, o pó de lixadeira e as aparas de couro acabado; os dois últimos, ainda que contenham outros componentes provenientes da etapa de acabamento, tem uma geração relativamente pequena (aproximadamente 30 kg / t de pele salgada). Assim, doravante, o termo “resíduos curtidos” será utilizado referindo-se às aparas e à serragem curtida.

Os resíduos curtidos são uma preocupação do ponto de vista ambiental em razão do cromo presente em sua composição – em teores que variam de acordo com o tipo de tecnologia aplicada aos processos, metodologia e artigos produzidos pelos curtumes, mas normalmente de 2 a 3%, em base seca [29] – e do seu imenso volume produzido: CABEZA [30] afirma serem geradas nos EUA quase 60.000 toneladas de resíduos sólidos contendo cromo anualmente pela indústria de couro, ao passo que MU [31] relata uma incrível produção de 700.000 t / ano na China (boa parte em decorrência do grande processamento de peles de porcos), sugerindo ainda que a produção mundial deva ser várias vezes maior que este valor. Partindo-se da estimativa realizada por CLAAS apud PACHECO [20] de um peso médio de 23 kg / pele e geração de 225 kg resíduos curtidos / t couro processado, os 36 milhões de couros crus produzidos em 2004 no Brasil [32] formaram cerca de 185.000 toneladas de resíduos curtidos – principalmente nos três principais pólos de produção de couro do país: região do Vale dos Sinos (RS), Jaú e Franca (SP).

A raspa (serragem) de couro representa boa parte deste total: conforme CABEZA [30], 75% do resíduo sólido contendo cromo encontra-se sob esta forma, podendo chegar a 90% [25]. A geração de 100 kg de raspa / t couro salgado é bastante divulgada [19, 23], mas este número pode variar, a

dependem da qualidade do couro, do artefato a ser produzido e das técnicas adotadas. Trata-se de um material formado por pequenas partículas sólidas, de baixo peso específico e difícil compactação, ocupando assim grande volume no pátio das indústrias.

Mas o que vem sendo feito com esta serragem? Por todo o país, a imensa maioria do total gerado continua ser destinada a aterros industriais – desconsiderando-se aqui as práticas ilegais, mas infelizmente generalizadas, do uso de aterros clandestinos, abandono em terrenos baldios, queima do material, etc. Esta destinação mais usual está em contraponto à hierarquia sugerida na “Agenda 21”² quanto à diminuição do impacto ambiental dos resíduos, que define como prioridades 1) a minimização do desperdício; 2) sua reutilização; 3) a reciclagem deste material; 4) disposição adequada (algumas vezes, após tratamento).

A *minimização* pode ser realizada por medidas tais como a classificação das peles por espessura no início do processo e antes do curtimento, em função do produto e por melhores ajustes operacionais possíveis na operação de divisão das peles, para minimizar o rebaixamento pós-curtimento.

A *reutilização* indica técnicas que possibilitem novo emprego do resíduo sem que o mesmo seja submetido a um tratamento que altere as suas características físico-químicas. Exemplo típico é a fabricação do “recouro”, ou couro regenerado, obtido prensando a serragem de couro com alguns ligantes para posterior confecção de pequenos artigos, solas, luvas, etc. [20, 29]; esta produção, entretanto, absorve apenas uma parcela pequena do total gerado. Dentre as técnicas ainda não empregadas (ou pouco empregadas) em escala industrial, BRITO [29] cita o uso da serragem em compósitos, tais como enchimento em composições elastoméricas e substituição das fibras de amianto e celulose na obtenção de compostos para plaquetas de freio. Já TEIXEIRA apud FUJIKAWA [23] indica possível produção de compensados de couro para, por exemplo, paredes divisórias, pela capacidade de isolamento

² Agenda 21: conjuntos de ações a serem implementadas por governos e outras associações, definidas na Rio-92, por meio das quais busca-se o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e política

termo-acústico do material. Painéis e placas de fibra de couro aglomeradas foram também desenvolvidos por OLIVEIRA JÚNIOR E TOPPER (apud PERES [19]), obtendo resultados satisfatórios.

As tentativas de se utilizar a serragem de couro sem um pré-tratamento em artefatos de cimento não têm, entretanto, demonstrado resultados positivos de desempenho. Em uma de suas formulações, contando com serragem de couro moída em pasta de cimento (adição de 10% em relação à massa de cimento), PINTO [3] relata diminuição de 48% na resistência à compressão axial, aos 28 dias (33 MPa da amostra-referência contra 17,1 MPa daquela com resíduo), bem como aumento da porosidade (43,8 % de índice de vazios da amostra-referência contra 50% daquela com resíduo); a autora atribui ao cromo proveniente do resíduo a redução na resistência, em razão do retardo da hidratação do cimento. Outrossim, trabalhando com concretos com a adição de serragem em pó e em tiras, em teores de 5-20% da massa de cimento, FUJIKAWA [23] verificou uma queda acentuada de resistência à compressão axial aos 28 dias – máximo de 5MPa, contra os 20 MPa da amostra-referência, muito embora a mudança da relação água / cimento entre os lotes dificulte a comparação de seus resultados.

A *reciclagem*, por sua vez, refere-se a tecnologias que re-inserem o resíduo no ciclo de vida dos materiais, após tratamento que altere suas características físico-químicas. Uma outra tentativa de incorporar a serragem de couro a argamassas foi realizada por PERES [19], contando, diferentemente dos trabalhos acima descritos, com um pré-tratamento do resíduo para redução do tanino, agente curtente do material e retardador de pega em argamassa. As tentativas com água, água aquecida, soda cáustica, álcool e silicato de sódio foram insatisfatórias, quanto à trabalhabilidade ou resistência. Nova tentativa foi feita com água sanitária, entretanto, ainda assim, a média de resistência à compressão aos 28 dias dos corpos-de-prova contendo resíduo foi inferior à metade do valor obtido para o lote-referência (11 MPa contra 25 MPa).

Estudos indicam duas outras técnicas de reciclagem: na descromagem, onde se busca recuperar o teor de cromo do resíduo e formar subprodutos sem os compostos de tal elemento químico, facilitando o descarte ou novo uso.

Neste caso, os reagentes (ácidos hidroxâmicos ou perborato de sódio, por exemplo) formam uma solução com a serragem, sendo esta solução posteriormente filtrada: a fase retida contém a parte com cromo, enquanto o colágeno é dissolvido [33]. Já a técnica da hidrólise – principalmente a hidrólise enzimática -, ou quebra das cadeias protéicas do couro, é usada para isolar a fração protéica (gelatina e colágeno, com potencial uso nas indústrias cosméticas, filmes, adesivos, etc.) e busca também recuperar o cromo [31, 33].

Ambas as tecnologias são, indubitavelmente, excelentes, mesmo que a recuperação do cromo ainda não seja de 100%. Todavia, há dois grandes obstáculos para a implementação destes processos em escala industrial: o primeiro, técnico, refere-se à geração de novos resíduos, como a torta de cromo (“chrome cake”), que consiste em resíduo de proteína ligada com cromo, ou as águas residuais. A segunda barreira é econômica, pois tais técnicas de reciclagem são formadas por operações químicas com várias etapas, e muitas vezes o processo precisa ser repetido para a retirada do cromo em níveis satisfatórios. Embora se trate de uma excepcional saída, esta tecnologia (reciclagem) é infelizmente ainda muito onerosa, estando longe da realidade dos curtumes de médio e pequeno porte espalhados pelo Brasil.

A *disposição adequada*, por fim, reúne os possíveis tratamentos finais sem que sejam necessariamente gerados outros produtos. O primeiro exemplo é a incineração, um processo físico-químico que emprega a decomposição térmica a alta temperatura para destruir a fração orgânica e reduzir o volume do rejeito. Contudo, para o emprego deste método à serragem de couro, um dos entraves é a emissão de gases no processo – principalmente o dióxido de enxofre. Segundo RIBEIRO [33], a falta de controle dessas emissões atmosféricas e uma legislação adequada impede o licenciamento de incineradores de resíduos industriais no Rio Grande do Sul. Outro problema é que a incineração de resíduo de cromo (III) geralmente cria condições oxidativas que podem levar à formação de cromo (VI), de maior toxicidade (GUTERRES apud RIBEIRO [33]). Por fim, as cinzas resultantes do processo continuam a ser resíduos perigosos que necessitam de gerenciamento, pois ali se encontra concentrado um grande teor de óxido de cromo. Neste particular,

existem estudos visando a incorporação das cinzas formadas a uma matriz cerâmica, contando com a imobilização do íon cromo [25].

Um segundo exemplo de disposição que pode ser dado é o co-processamento, um processo de destruição térmica de resíduos em fornos industriais (usualmente o da produção de clínquer para cimentos), devidamente licenciados, sem geração de cinzas, que ficam incorporadas na massa. A limitação, neste caso, é o número pequeno de fábricas licenciadas: em 2003, eram apenas 18 cimenteiras em todo o Brasil devidamente credenciadas [34], uma quantidade obviamente insuficiente para o montante de serragem gerada. Além disso, estas unidades encontram-se distantes grandes pólos processadores de couro: há apenas duas no estado de São Paulo e nenhuma no Rio Grande do Sul.

Diante desse quadro, os aterros industriais continuam a ser prioritariamente usados. Ainda que sejam empregados princípios específicos de engenharia para o armazenamento dos rejeitos, o risco de vazamento das células e contaminação do lençol freático é impossível de ser negado. Some-se a este problema ambiental outro de ordem econômica: a escassez crescente de espaços disponíveis para os aterros industriais implica em distâncias cada vez maiores entre o local de geração do resíduo e o de sua deposição, com conseqüente custo de transporte.

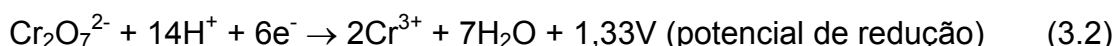
Os valores para a deposição em aterro industrial dependem da classificação ambiental do resíduo definida pela NBR 10.004 [16]. Em 2000, os preços por tonelada de resíduo no Brasil eram: R\$180 a 200 (classe I); R\$ 80 a 130 (classe II-A); e R\$ 40 a 80 (classe II-B). Esses valores se mantinham congelados até 2005 [12]. Para as aparas e a serragem de couro, o problema da definição do custo já começa no impasse de sua classificação: por hora, elas continuam sendo classificadas pela NBR 10.004 como Classe I. No estado de São Paulo, entretanto, a CETESB exige uma análise dos resíduos, e nas análises que se tem feito estes são considerados classe II A - não inertes. A Câmara Ambiental Couro - Calçadista da CETESB concorda com a classificação e está discutindo alteração da norma da ABNT. A justificativa é de que o cromo neste material não tem a mesma concentração quando da sua

aplicação no processo de curtimento dentro dos curtumes; tal reivindicação começa a ser realizada em todo o país. No centro desta polêmica encontra-se a discussão sobre o potencial deletério do cromo, em função do seu estado de oxidação, especiação e concentração no meio ambiente.

3.4 Toxicologia do cromo

Sétimo metal mais abundante na Terra, o cromo (número atômico 24) é uma mistura de quatro isótopos estáveis com números de massa iguais a 50 (4,31%), 52 (83,76%), 53 (9,55%) e 54 (2,38%). Sua principal fonte explorada comercialmente é o minério cromita, $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, que contém de 40 a 50% de cromo. A fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil absorve entre 60 - 70% do volume total de cromo produzido [35].

O cromo forma óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos, ocorrendo nos estados de oxidação de -2 a +6, sendo mais estáveis as formas elementar, tri e hexavalente, as duas últimas importantes para o homem no tocante à toxicidade. A diferença de potencial elétrico entre os estados tri e hexavalente, constatada na equação 3.2, reflete a propriedade oxidante do Cr (VI) e a energia considerável que é necessária para a oxidação do Cr (III) a Cr (VI) [35], nunca ocorrendo em sistemas biológicos:



Da mesma maneira que o zinco e o cobalto, entre outros exemplos, o cromo é simultaneamente um micro-contaminante e um mineral traço essencial na nutrição humana, sendo que pode ser estreita a faixa de concentração que preenche os requisitos biológicos e previne a toxicidade. Seu papel nutricional não foi ainda completamente entendido, mas há indícios de que a molécula biologicamente ativa do complexo de Cr (III) orgânico, conhecida como GTF (sigla em inglês para fator de tolerância à glicose) potencializa a ação da insulina, facilitando sua interação com os receptores celulares [36]; a espécie trivalente atua também no metabolismo do colesterol e dos ácidos graxos. Pesquisas realizadas nos EUA [36] indicam uma ingestão diária adequada e segura de Cr (III) de 50-200 μg . Já os problemas de saúde relacionados a

deficiência de cromo são relativamente incomuns: foram descritos poucos casos de neuropatia periférica, perda de peso e disfunção do metabolismo de glicose.

A toxicidade do cromo depende do seu estado de oxidação: o cromo metálico parece não ser nocivo à saúde, enquanto que o cromo (VI) é de maior toxicidade que o Cr (III). Acredita-se que um dos fatores determinantes desta diferença seja a grande habilidade do Cr (VI) – na forma de ânion cromato tetraédrico, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, semelhante a outros ânions naturais, como o sulfato e o fosfato - em penetrar nas células, em comparação com o Cr (III), que forma complexos octaédricos, de difícil penetração [35]. O mecanismo de absorção, muito mais vagaroso neste caso, pode ser a difusão passiva ou a fagocitose.

Qualquer que seja a via de introdução, o cromo trivalente é pouco absorvido pelo organismo (LANGARD apud SILVA [35]); quando ocorre, liga-se principalmente a proteínas séricas, especialmente a transferrina, podendo desencadear reações alérgicas. Conforme a ATSDR [36], ainda que a exposição a elevadas concentrações desta forma do metal possa levar à observação de efeitos adversos, a maioria dos estudos sobre as conseqüências à saúde envolve a exposição a cromo metálico e hexavalente.

Por outro lado, o cromo hexavalente, originado quase exclusivamente das atividades industriais humanas, é um reconhecido agente carcinogênico. Uma vez dentro das células, o cromo (VI) sofre redução a cromo (III), tendo as formas Cr (V) e Cr (IV) como intermediários, além de formar radicais livres. Esses produtos de redução parecem ser os responsáveis pelos efeitos carcinogênicos: sua interação com o DNA pode resultar em danos estrutural e funcional do mesmo, além de efeitos celulares. Dentre os danos funcionais, encontra-se a alteração da expressão gênica, que leva ao câncer.

Outros efeitos tóxicos induzidos pelo cromo incluem: por exposição respiratória, perfuração do septo nasal; após a exposição oral, os efeitos mais prevalentes ocorrem em nível hepático e renal, onde há acúmulo preferencial do metal. Estudos sobre os efeitos após exposição por via dérmica são limitados, sendo a própria pele o local da ação tóxica [36].

Ainda que as atividades de acabamento da pele curtida gerem resíduos onde o cromo está presente em sua forma trivalente, o descarte indiscriminado destes materiais pode trazer sérios danos ao meio ambiente pela possibilidade do metal passar à forma hexavalente. Sua especiação em meio aquoso ou em solos depende do potencial redox e do pH do meio, predominando em condições oxidantes. Em aquíferos, tais condições são encontradas em águas mais superficiais, onde há predomínio da espécie Cr (VI). A oxidação do Cr (III) a Cr (VI), no solo, é facilitada pela presença de substâncias orgânicas de baixo potencial de oxidação, oxigênio, dióxido de manganês e umidade. O manganês, facilmente encontrado em diversos tipos de solos, é o agente oxidante que inspira maior cuidado pela sua facilidade em converter o cromo à forma hexavalente [36].

Independentemente das chances naturais do cromo trivalente vir a ser oxidado ou não, o meio ambiente necessita ser poupado de descargas de cromo produzidas pela ação antrópica, sob risco de ser introduzido na cadeia alimentar pela absorção por microorganismos, plantas e peixes. A bioacumulação excessiva do metal é danosa ao homem, não importando seu estado de oxidação. Nesse sentido, são necessárias alternativas tecnológicas que possibilitem a inertização do cromo, apresentando-se assim uma saída para a destinação adequada dos resíduos curtidos.

Atualmente, a estabilização / solidificação (S/S) é considerada pela EPA (agência de proteção ambiental americana) a melhor tecnologia para o tratamento de substâncias perigosas que não são recuperadas, eliminadas por incineração, nem reduzidas na fonte [7].

3.5 Estabilização / solidificação (S/S) do Cr em cimento Portland

3.5.1 Visão geral da tecnologia

O processo de estabilização / solidificação (S/S) se tornou uma ferramenta importante no tratamento de vários resíduos principalmente a partir da Lei de Conservação e Recuperação de Recursos (RCRA) implementada em 1976 nos EUA [37]. Atualmente, a EPA fornece as seguintes definições [38]:

- “Estabilização” se refere àquelas técnicas que reduzem o potencial de perigo de um resíduo pela conversão dos contaminantes a uma forma menos solúvel, móvel ou tóxica. A natureza física e as características de manuseio do resíduo não são necessariamente alteradas pela estabilização.
- “Solidificação” se refere às técnicas que encapsulam o resíduo em um sólido monolítico de alta integridade estrutural. O encapsulamento pode resultar em partículas finas de resíduo (microencapsulamento) ou em um grande bloco (“contêiner”) de resíduos (macroencapsulamento). A solidificação não envolve necessariamente uma interação química entre os resíduos e os reagentes solidificantes, mas pode ligar mecanicamente o resíduo dentro do monólito.

O processo da S/S consiste no emprego simultâneo destas duas técnicas, havendo dificuldade, em muitos casos, de diferenciar o mecanismo físico do químico em razão da operação conjunta.

O sistema mais comumente usado é aquele formado pela matriz de cimento Portland. Dentre suas maiores vantagens na inertização de resíduos, amplamente apresentadas na literatura [8, 37, 39], estão: o conhecimento básico das reações de pega e endurecimento; a capacidade de redução de solubilidade de inorgânicos por meio da formação de hidróxidos insolúveis; a durabilidade no meio ambiente; o preço baixo; e a capacidade de ativação de outros materiais com potencial cimentante, como a cinza volante.

Visando um completo entendimento da interação cimento – resíduo, muitos estudos ainda devem ser realizados para superar as dificuldades relacionadas à complexidade da química do cimento e da composição dos resíduos. Tratando-se de sub-produtos contendo metais pesados, a quantidade destes elementos no lixiviado (líquido resultante do ensaio de lixiviação) é vista como decisiva para o julgamento da capacidade de estabilização da matriz.

O tratamento de metais e constituintes inorgânicos é influenciado por muitos fatores, sendo os mais importantes o pH do meio, especiação química e o controle do potencial de oxi-redução [37]:

a) pH do meio. A habilidade que um sistema tem em imobilizar metais é normalmente função do pH do sistema ao seu redor, principalmente porque a solubilidade dos hidróxidos metálicos (a forma mais comum dos metais na S/S) é uma função do pH. Quanto mais insolúvel for o composto metálico formado, melhor será seu desempenho nos ensaios de lixiviação / solubilização, em razão da inertização eficiente na matriz. GLASSER [8] divide as espécies inorgânicas em solução alcalina em três classes: as solúveis, que não precipitam; as anfóteras, que são relativamente insolúveis em pH próximo ao neutro, mas se tornam crescentemente solúveis com o aumento do pH; e as insolúveis. CONNER [37], entretanto, considera que as espécies anfóteras exibem uma solubilidade mínima em um pH na faixa alcalina, mostrando crescimento da solubilidade enquanto o pH se move em qualquer direção a partir deste ponto. Desta forma, deve-se assegurar que o pH do meio seja o mais próximo possível do menor valor de solubilidade do metal.

b) Especiação química. Em muitos casos, mesmo no valor ótimo de pH, a solubilidade apresentada pelos hidróxidos não é suficiente para garantir uma inertização adequada. Este problema é normalmente contornado com o uso de aditivos que, ao se complexarem com o resíduo, formam compostos de solubilidade ainda menor e relativamente insensíveis ao pH do meio. Dentre os aditivos comumente usados para controlar a especiação estão sulfetos, carbonatos, silicatos e fosfatos [37].

c) Potencial de oxi-redução (E_h). O estado de valência dos metais incorporados é afetado pela razão entre elementos oxidantes e redutores presentes no sistema resíduo-meio. Assegurar o controle de tais mudanças de valência é particularmente importante para muitos elementos, como o cromo: a oxidação do Cr (III) para Cr (VI) seria bastante prejudicial, pois a forma hexavalente é muito mais tóxica e, além disso, mais solúvel e com maior mobilidade, o que implicaria maior dificuldade para fixação em sólidos [40, 41]. Para auxiliar a previsão (e prevenção) deste processo, são observados diagramas de potencial de oxi-redução em função do pH (Diagrama de Pourbaix), que apresentam os domínios ou campos de

estabilidade onde as diferentes espécies metálicas podem coexistir [37]. Estes valores teóricos devem ser verificados experimentalmente, pois a complexidade da química de alguns elementos impede uma afirmação segura do seu comportamento.

FERNANDEZ-SEMPERE [42] demonstrou em sua pesquisa, por meio de três diferentes procedimentos e contando com oito amostras, que o cromo (na sua forma trivalente) é o metal com maior concentração nas serragens de couro submetidas à lixiviação (média de 219 ppm pelo procedimento padrão da EPA), bastante superior aos demais metais analisados (Ba, Pb, Zn, Cd, Cu e Ni, todos abaixo de 1 ppm). Os autores também verificaram que a percentagem média de cromo nas amostras era de 5,5% (em peso de sólido seco), um pouco superior àquela obtida por CABEZA (3 a 4%) [30], sendo o único metal com detecção significativa; diversos estudos no Brasil, relatados por BRITO [29], também apontam um teor de Cr de 2 - 4% (em base seca). Assim, o estudo da S/S do resíduo de curtume deve estar focado na definição dos mecanismos atuantes na S/S do cromo na matriz de cimento Portland.

3.5.2 Comportamento do cromo

A análise dos fatores influentes citados anteriormente permite a identificação de alguns procedimentos auxiliares ao sucesso da estabilização / solidificação do cromo proveniente dos resíduos sólidos de curtume.

A utilização do cimento com escória de alto forno (que altera o potencial de oxi-redução) é, sem dúvida, um desses procedimentos. O diagrama de Pourbaix [8] para o sistema cromo-água apresentado na figura 3.7 mostra que o regime característico do cimento Portland comum encontra-se próximo ao limite do Cr (III) com o Cr (VI) – ou seja, ambas as valências poderiam coexistir. Mesmo sabendo que a leitura do diagrama não traz conclusões inquestionáveis, é notório que o regime característico do cimento Portland contendo escória situa-se em uma região mais privilegiada, cujo E_h negativo reflete o ambiente redutor favorável ao cromo na forma trivalente.

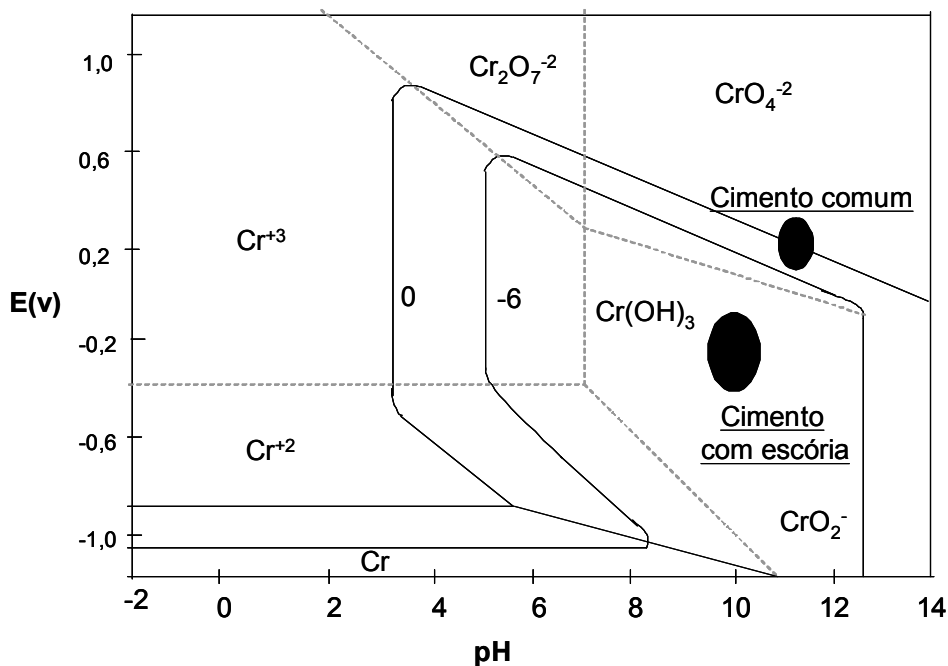


Figura 3.7 Diagrama de Pourbaix para o sistema cromo – água a 25°C. Os valores de E_h são relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio. Os regimes característicos dos ambientes internos do cimento comum e do misturado com escória são mostrados nas regiões escuras [8].

Quanto ao pH, sua diminuição na matriz de cimento – também possível com a adição da escória de alto forno – tem implicações positivas em relação à lixiviação, pois o líquido lixiviante, ácido, teria menor penetração no sólido e solubilizaria menos facilmente o material com caráter menos básico. Entretanto, esta relação entre o pH do meio e a solubilidade do metal, ainda não está bem definida em relação ao cromo, já que ainda não se chegou a um consenso a respeito dos mecanismos que diminuem sua solubilidade no cimento.

A figura 3.8 mostra a curva de solubilidade calculada para o Cr(OH)_3 em função do pH e, diferentemente do valor previsto, a solubilidade real do Cr observada em cimentos.

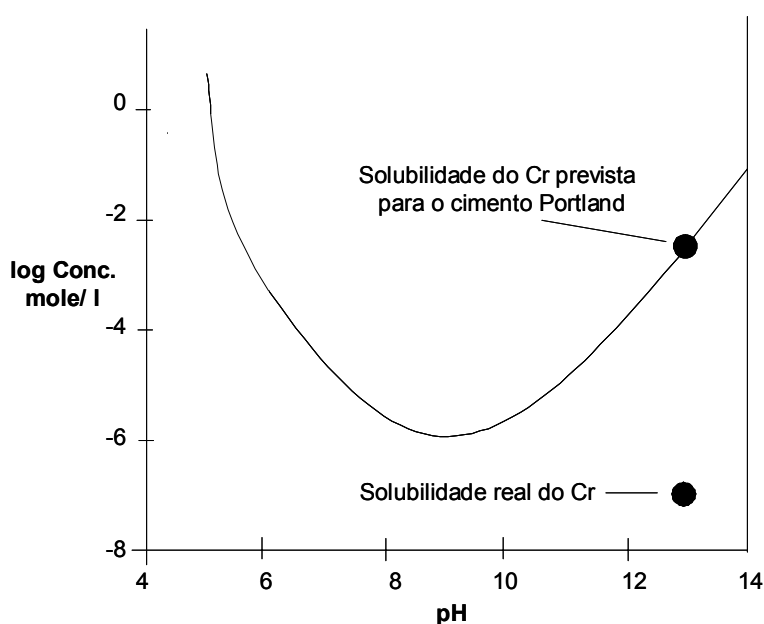


Figura 3.8 Concentração x pH para o Cr (0,75M) [8]

Conforme GLASSER [8], nesse sistema, o potencial de imobilização química, ao invés de regido pelo hidróxido, deve-se à formação de uma(s) fase(s) de aluminato de cálcio hidratado no qual o alumínio é parcialmente substituído pelo cromo (III), que permanece relativamente insolúvel no ambiente cimentante. A solubilidade do Cr (III) seria, assim, limitada pela solubilidade do composto cálcio-(cromo III – alumínio)-hidratado. A reação pode não ser rápida, de maneira que o Cr inicialmente poderia se precipitar como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, com a verdadeira fase limitante podendo requerer semanas ou meses para se formar. Em sua pesquisa, DUCHESNE [6] também atribuiu à combinação do cromo nas fases de aluminato de cálcio hidratado sua boa estabilização em cimento comum.

A teoria da substituição do Al pelo Cr nos aluminatos de cálcio presentes nos cimentos hidratados (sintetizados como as fases $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), além da formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, é ainda compartilhada por KINDNESS [41]. Em seu estudo, contando com K_2CrO_4 como fonte de Cr(VI) e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ para Cr(III), outro potencial químico de inertização revelado nas matrizes de cimento com escória deve-se à redução química do Cr (VI) a Cr (III), que provavelmente surge em consequência do baixo potencial de oxi-redução. A presença de espécies eletroquimicamente

ativas (como o $S_2O_3^{2-}$) reduz o cromo à sua forma trivalente, menos solúvel e de incorporação mais fácil. Portanto, os sistemas que fornecem grande quantidade de aluminatos hidratados e um ambiente químico interno redutor, dominado por espécies que são eletroativas com o Cr (VI), possuem o melhor potencial de imobilização - os cimentos com escória atendem a ambos critérios. Por fim, não foi observada a substituição por Cr nos silicatos de cálcio hidratados ($CaO-SiO_2-H_2O$, usualmente grafado na forma abreviada, C-S-H), de modo que esta fase não absorveria o Cr.

Essas conclusões são amplamente questionadas por OMOTOSO [43]: trabalhando com $Cr(NO_3)_3$ e C_3S (principal componente do cimento) para simplificar a complexidade do sistema formado, foi confirmado que o Cr (III) é adequadamente solidificado / estabilizado, todavia este se encontra quimicamente associado com o poliedro de silicato no C-S-H, e não contido como hidróxido insolúvel. Em pesquisa posterior com os mesmos materiais [44], os autores ratificaram que não houve a formação do $Cr(OH)_3$ em nenhum estágio da hidratação, e concluíram que o cromo foi estabilizado tanto pela formação de complexos insolúveis de Ca-Cr (nitrato-(hidróxido de cromo)-cálcio, cuja fórmula química não pôde ser sintetizada), quanto pela incorporação química localizada do Cr na fase estável C-S-H, em um arranjo de octaedros de Cr conectados a tetraedros de silicato por ligações Ca-O.

Ainda segundo OMOTOSO [44], ensaios de ressonância magnética nuclear e microscopia de transmissão indicaram que não há evidência da substituição do Cr (III) pelo Si em sítios tetraedrais. LIN [7], entretanto, verificou que o Cr (III) foi estabilizado e solidificado justamente pela troca do cromo pelo silício nos produtos de hidratação do cimento Portland, formando a fase de óxido de cromo e cálcio hidratado ($CaCrO_4 \cdot 2H_2O = CaO \cdot CrO_3 \cdot 2H_2O$). Subseqüentemente, LIN [9] acrescentou que a interação entre Cr, Si e Al, tendo em vista os compostos formados por estes elementos durante a hidratação, também poderia justificar o sucesso da inertização do cromo.

Avaliações mecânicas do cimento contendo Cr (III), na forma de Cr_2O_3 , foram efetuadas por FERNANDEZ-OLMO [45], que não observou alterações no tempo de pega, resistência mecânica, densidade ou água combinada. Por

outro lado, outros pesquisadores utilizaram o cromo na sua forma hexavalente em suas pesquisas: TREZZA [39] e WANG [40] constataram diminuição na resistência de pastas contendo K_2CrO_4 , retardo da hidratação do cimento e lixiviação parcial do cromo ($\cong 20\%$). Entretanto, enquanto o primeiro apontou a formação de fase cristalina e estável Cr-etringita (onde o $Cr_2O_4^{-2}$ substitui o SO_4^{-2} , formando $3CaO.Al_2O_3.3CaCrO_4.32H_2O$), o último observou a reação $Ca^{+2} + CrO_4^{-2} \rightarrow CaCrO_4$, sendo que parte do K_2CrO_4 não tratado e $CaCrO_4$ dissociado permitiram a lixiviação do Cr(VI). Curiosamente, apesar de ter encontrado a mesma formação de $CaCrO_4$ quando da adição de CrO_3 ao cimento, PALOMO [46] concluiu que este composto formado induziu um aumento na resistência mecânica das amostras.

Desta forma, a previsão do desempenho de corpos-de-prova de cimento contendo cromo ainda é bastante complicada. Os resultados de pesquisa anteriores servem como orientação para se atingir uma performance adequada, porém parece claramente essencial a realização de mais estudos e ensaios que verifiquem o sucesso de qualquer modelo proposto para a correta S/S do cromo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para esta avaliação inicial do efeito da adição em matriz de cimento Portland de serragem de couro tratada em meio ácido, foram utilizados os seguintes materiais, métodos e equipamentos:

4.1 Materiais

4.1.1 Agente cimentante

O agente cimentante utilizado neste estudo foi o cimento Portland composto com escória, CII-E 32 Itaú, uma vez que a adição de escória, conforme já relatado, mostra-se favorável a uma boa inertização do cromo. Visando possibilitar a reprodutibilidade do processo em maior escala, foi utilizado o cimento comercialmente encontrado em casas comerciais. A composição química, fornecida pelo fabricante, indica os seguintes teores de óxidos:

Tabela 4.1 Composição química média (% em massa) do cimento utilizado.

Componente	Quantidade presente
CaO	56,0 %
SiO ₂	24,5 %
Al ₂ O ₃	6,1 %
MgO	4,0 %
Fe ₂ O ₃	2,5 %
SO ₃	1,8 %
K ₂ O + Na ₂ O	0,7 %
Perda ao fogo	4,1 %

4.1.2 Areia

A areia foi também adquirida em casa de material de construção, como “areia de rio”. Para sua utilização nas moldagens, foi realizado peneiramento para retirada da fração $\geq 4,8$ mm. Assim, na primeira série de moldagens,

utilizou-se uma areia de granulometria média, conforme NBR NM 248 [47], com módulo de finura = 2,38; para a segunda série, utilizou-se uma areia de granulometria fina, e módulo de finura = 2,11.

4.1.3 Água

Para a confecção das pastas de cimento e argamassas, foi utilizada água tratada, proveniente do sistema de abastecimento público (exceção feita ao ensaio de determinação da água para consistência normal da pasta, quando da determinação do tempo de pega, onde foi utilizada água destilada – NBR NM 43 [48] e NBR NM 65 [49]).

4.1.4 Serragem de couro

A serragem de couro, resíduo de peles bovinas curtidas ao cromo, foi coletada manualmente diretamente da pilha de descarte deste material, em um curtume da cidade de Bocaina (SP). O resíduo foi acondicionado em sacos plásticos e conservado ao abrigo da incidência de calor para tentar preservar sua umidade original. Nenhuma modificação física ou química foi executada até a fase de pré-tratamento.

4.1.5 Ácido para pré-tratamento

Para o tratamento ao qual a serragem de couro foi submetida, desnaturando suas cadeias de proteínas, foi utilizado ácido fosfórico (concentração de 54% de P_2O_5 e pH = 1,5), adquirido junto a Quimifour Comercial LTDA. A densidade e a composição química, relatadas pela empresa, podem ser vistas na tabela 4.2:

Tabela 4.2 Características do ácido fosfórico utilizado.

Densidade	1,646 g/cm ³
Composição	
P_2O_5	54,01%
Sólidos	0,10%
Flúor	0,11%
H_2SO_4	0,61%

Dentre as razões pelas quais o ácido fosfórico foi escolhido neste estudo encontram-se:

- a) Trata-se de um ácido fraco, de menor periculosidade para manipulação, e que também não ataca fortemente os grãos de cimento quando adicionado à pasta / argamassa;
- b) É um ácido de preço menor do que outros tipos (clorídrico, sulfúrico, fluorídrico etc.), o que é importante tendo em vista a viabilidade econômica do tratamento;
- c) Sob a forma de fosfato, poderia se combinar com algum íon metálico presente no resíduo, convertendo-se em um agente de especiação química por diminuição da solubilidade do metal, conforme visto anteriormente.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas física e quimicamente a fim de se obter maior conhecimento de sua constituição, bem como posterior análise da influência desses parâmetros.

Todas as micrografias foram realizadas com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss, modelo DSM 940 A, que permitia ainda a microanálise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia).

O exame das fases constituintes do cimento foi obtido por difratometria de raios X (DRX), realizado com difratômetro de raios X Siemens, modelo D 5005. Já as medidas de sua superfície específica e densidade foram determinadas com um picnômetro a hélio para medida de densidade real modelo Micromeritics Accupyc 1330.

A composição granulométrica da areia foi determinada com agitador mecânico, seguido de agitação manual para assegurar-se quanto à boa execução do ensaio, conforme procedimento descrito na NBR NM 248 [47]. A determinação da massa específica deste material foi executada segundo a NBR NM 52 [50].

Para a caracterização da serragem de couro “in natura”, foi primeiramente determinado o teor de umidade pesando-se uma pequena quantidade do resíduo e deixando-o por 24 horas em estufa (105°C), período após o qual foi feita nova pesagem. Foi realizado também o ensaio de perda ao fogo [51], por calcinação, colocando-se uma pequena amostra do material em um forno elétrico do tipo mufla durante 2 horas, a 1.000°C (taxa de aquecimento = 5°C / min). A microestrutura da serragem foi observada por MEV e sua análise química foi realizada no Laboratório de Análise e Diagnóstico Ambiental Alfa (São Paulo-SP) por meio de espectrometria de absorção atômica.

Foi verificado o pH do ácido fosfórico e do resíduo tratado (RT) por meio de um ph-metro digital Corning, modelo ph-meter 430. Por fim, foi determinada a densidade e realizada análise química do RT para quantificação dos seus principais componentes na Bioagri Ambiental (Piracicaba-SP), por meio de espectrometria (Inductively Coupled Plasma Method) e método colorimétrico.

4.2.2 Pré-tratamento do resíduo

Neste trabalho, os corpos-de-prova de pasta e argamassa de cimento Portland foram moldados com a adição da serragem de couro após esta ser submetida ao estágio de pré-tratamento.

O pré-tratamento proposto consiste na desnaturação das principais cadeias de fibras do couro, obtida quando a serragem é paulatinamente misturada a ácido fosfórico, elevando-se e mantendo-se a temperatura do sistema a aproximadamente 60°C, sob constata rotação, até dissolução de toda fração sólida. Forma-se, assim, um líquido de aspecto verde e odor característico, que se convencionou chamar **resíduo tratado (RT)**. Sua viscosidade é função da proporção de resíduo / ácido, podendo variar de bastante fluido até um gel. Inicialmente, em uma primeira etapa do estudo, foi produzido o resíduo tratado com razão, em massa, de uma parte de resíduo para cada parte de ácido (RT 1/1). Posteriormente, tendo em vista uma possível viabilidade econômica deste tratamento, buscou-se elevar esta razão resíduo / ácido a um valor suficientemente alto, mas que não chegasse a formar um produto extremamente viscoso, considerando-se a facilidade em dosá-lo quando da adição às amostras.

Assim, após a verificação de diversos teores, aquele que apresentou maior utilização do resíduo e viscosidade dita satisfatória tinha como razão, em massa, resíduo / ácido = 2/1. Efetivamente, foi sob a forma deste produto, doravante denominado **RT 2/1** (“resíduo tratado com razão, em massa, de duas partes de resíduo para uma de ácido”), que a serragem de couro foi incorporada às pastas e argamassas.

4.2.3 Preparação das amostras

A definição do teor de RT a ser adicionado também seguiu critérios econômicos e técnicos. Mais uma vez, foi pretendida sua maior utilização possível, todavia garantindo-se uma trabalhabilidade satisfatória tanto às argamassas quanto às pastas.

Para as argamassas, misturas experimentais permitiram definir a adição de 10% de RT, em relação à massa de cimento, pois maiores dosagens geravam perda acentuada de trabalhabilidade. O traço 1:3:0,6 (cimento : areia : água, em massa) foi utilizado em todas as moldagens deste trabalho, realizadas com o auxílio da infra-estrutura disponível no Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento (LMABC – EESC/USP). A confecção dos corpos-de-prova – cilíndricos, dimensões de 5 x 10 cm (diâmetro x altura) – seguiu as recomendações da NBR 7215 [52]. Os demais procedimentos – cura, determinação da resistência à compressão e análise de desvio relativo – foram realizados conforme a NBR 13279 [53].

A primeira série de moldagens contou com os seguintes lotes de corpos-de-prova:

- L – REF: corpos-de-prova referência, convencionais (cimento, areia e água);
- L – RT 2/1: corpos-de-prova contendo RT 2/1 (10% em relação à massa de cimento);
- L – RT 1/1: corpos-de-prova contendo RT 1/1 (10% em relação à massa de cimento);

Buscando centralizar o estudo nas diferenças entre corpos-de-prova com e sem resíduo, uma vez que a diferença entre os resultados mecânicos dos

lotes L – RT 2/1 e L – RT 1/1 não foi tão pronunciada, optou-se por continuar os ensaios apenas com o primeiro, que utiliza maior quantidade de resíduo. Por outro lado, fez-se necessário preparar um novo lote, adicionando-se apenas o ácido fosfórico à argamassa convencional, para verificar sua influência individual; sua dosagem foi calculada a partir da quantidade de ácido presente nos corpos-de-prova contendo RT 2/1, conforme esquema abaixo:

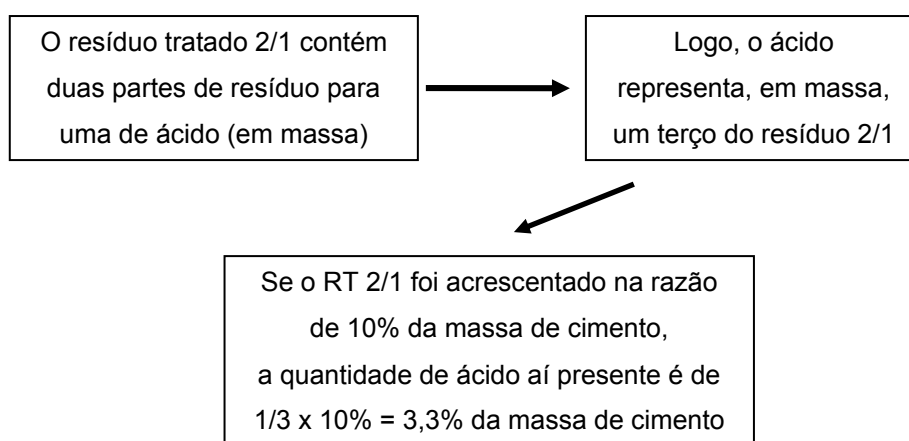


Figura 4.1 Cálculo do teor de ácido fosfórico adicionado ao lote L - F.

Assim, a segunda série de moldagens contou com os seguintes lotes de corpos-de-prova:

- L - REF: corpos-de-prova referência, convencionais (cimento, areia e água);
- L – RT 2/1: corpos-de-prova contendo RT 2/1 (10% em relação à massa de cimento);
- L – F: corpos-de-prova contendo ácido fosfórico (3,3% em relação à massa de cimento);

Sendo o cimento o principal componente quimicamente reativo em argamassas e concretos [54], foi possível moldar corpos-de-prova de pasta (cimento + água), ao invés de argamassa, para avaliar as mudanças geradas pela adição de resíduo tratado na microestrutura, formação de fases e tempo de pega. Para as pastas, todas com relação água / cimento (a/c) = 0,4, foram

confeccionadas as seguintes amostras, em pequenos moldes plásticos (figura 4.2):

- A – REF: amostra referência, convencional (cimento + água);
- A – RT 2/1: corpos-de-prova contendo RT 2/1 (10% em relação à massa de cimento);
- A – RT 1/1: corpos-de-prova contendo RT 1/1 (10% em relação à massa de cimento);



Figura 4.2 Amostras de pasta de cimento

Naturalmente, a relação $a/c = 0,4$ apenas não foi mantida para o ensaio de tempo de pega, haja vista a necessidade de se atingir a “consistência normal” das pastas para sua execução, conforme dispostos nas normas NBR NM 43 e NBR NM 65 [48, 49].

4.2.4 Caracterização dos produtos

Os ensaios realizados foram escolhidos por fornecerem características (porosidade, microestrutura, etc.) que poderiam explicar a alteração – positiva ou negativa – da resistência das amostras quando lhes fosse incorporado o resíduo tratado. A avaliação de outras propriedades físicas da argamassa, que não sua resistência, está fora do escopo deste trabalho, por este tratar-se de uma primeira análise de tal alternativa de reciclagem da serragem de couro.

- **Argamassa**

Os resultados da primeira série de moldagens delinearam o comportamento geral das amostras que continham adição de resíduo tratado. Com apoio técnico e de infra-estrutura do LMABC – EESC / USP, foram realizados os seguintes ensaios com os corpos-de-prova de argamassa:

- *Consistência* (NBR 13276 [55]) e *densidade de massa* (NBR 13279 [56]): esses ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar as características da argamassa no seu estado plástico: a consistência, medida pelo ensaio da mesa de espalhamento (“flow table”), oferece uma noção do comportamento reológico (fluidez) do produto formado, pela quantificação do seu espalhamento na mesa após sucessivos impactos. Já a densidade de massa é a medida da quantidade de material por unidade de volume, que indica uma noção da trabalhabilidade da argamassa (mais leve ou mais densa).

- *Resistência à tração por compressão diametral* (NBR 7222 [57]): este ensaio mede a resistência à tração simples da argamassa, baseando-se no princípio de que um cilindro, carregado diametralmente, recebe tensões de tração, além das de compressão; como a resistência à tração da argamassa é numericamente muito inferior à de tração, a amostra rompe por tração. Foi feita esta avaliação com os corpos-de-prova em três primeiras idades: 7, 14 e 28 dias. Apesar de tratar-se de um ensaio importante para argamassas, que são predominantemente solicitadas a tração que a compressão quando em serviço, este não foi repetido na segunda série de moldagens em razão da grande variabilidade dos resultados obtidos. Este comportamento, comum em materiais cerâmicos, pode ser explicado pela dependência da resistência à fratura em relação à probabilidade da existência de um defeito que seja capaz de iniciar uma trinca; tal probabilidade varia muito de uma amostra para outra [58]. Para tensões de compressão, não existe qualquer amplificação de tensões associada com qualquer defeito existente, gerando resultados com menor dispersão.

- *Resistência à compressão axial*: a determinação da tensão máxima suportada pelo material foi realizada conforme procedimento descrito na NBR 13279 [53]. Buscando uma avaliação confiável de tal propriedade, pelo

acompanhamento do seu crescimento com a hidratação do cimento ao longo do tempo, foram realizados rompimentos de corpos-de-prova aos 7, 14, 28 e 91 dias de idade.

A segunda série de moldagens teve como objetivo comprovar os resultados de resistência à compressão axial da primeira série para as principais idades, ou seja, aos 28 e 91 dias, bem como examinar a influência da adição do ácido fosfórico puro à massa. Ainda, tendo em vista aprofundar a caracterização iniciada na primeira série de moldagens, foram realizados os seguintes ensaios:

- *Porosidade*: é fato conhecido que em sólidos há uma relação inversa entre porosidade e resistência: como a resistência está baseada na parte sólida de um material, os vazios lhe são prejudiciais [59]. Ainda conforme METHA [59], do ponto de vista da resistência, a relação água / cimento é indiscutivelmente o fator mais importante, sendo, na maioria das vezes, determinante. Deste modo, foi necessária a avaliação da porosidade dos corpos-de-prova moldados nesta segunda série, como ferramenta no auxílio à interpretação dos efeitos da incorporação do resíduo na distribuição de fases de poros. Para tal avaliação, são quantificados, em valores percentuais, o índice de vazios e a absorção por imersão das amostras, além da massa específica real, seguindo procedimentos da NBR 9778 [60]. Decidiu-se por fazer este ensaio com corpos-de-prova aos 28 dias de idade.

- *Lixiviação / solubilização*: para o lote de corpos-de-prova da segunda moldagem contendo RT 2/1, foram realizados os ensaios de lixiviação e solubilização, possibilitando avaliar a capacidade de imobilização do cromo em cimento Portland e sendo, por conseguinte, um parâmetro para determinar o limite máximo de incorporação do resíduo à argamassa. No ensaio de lixiviação (NBR 10005) [61], o corpo de prova é imerso em uma solução de água destilada e ácido acético (pH do sistema = 5,0), com agitação realizada em “jar test” por 24 horas; após este tempo, a concentração dos metais presentes no líquido é normalmente determinada por espectrofotometria de absorção atômica. A técnica de espectrofotometria também é utilizada para determinação dos metais no líquido resultante do ensaio de solubilização (NBR 10006) [62];

neste caso, a amostra é imersa em água destilada por um período de uma semana, sem agitação. Estes ensaios, conjuntamente, são realizados para determinar a classificação ambiental de resíduos e outros materiais.

- **Pasta**

- *Determinação do tempo de pega*: este ensaio, realizado conforme a NBR NM 65 [49], foi realizado após a determinação da água da pasta de consistência normal, tanto para a amostra referência (A - REF) como para aquelas contendo RT 2/1 (A - RT 2/1) e RT 1/1 (A - RT 1/1), seguindo denominação já explanada. O início de pega marca o ponto em que a pasta se torna não trabalhável, iniciando a solidificação; já o fim de pega representa o tempo necessário para completa solidificação [59]; estas determinações foram feitas utilizando-se o aparelho Controls Vicamatic L 27, pertencente ao LMABC – EESC / USP.

- *Difratometria de raios X*: todos os três tipos de amostras foram submetidas, aos 28 dias de idade, à difração de raios X; a mineralogia, que define as propriedades químicas do sistema, foi assim avaliada, permitindo estudar mudanças na cristalinidade e aparecimento / desaparecimento de fases.

- *Microscopia eletrônica de varredura*: a microestrutura das amostras – responsável pelas propriedades físicas – foi examinada por meio da microscopia eletrônica de varredura. O objetivo principal foi fazer uma análise comparativa das modificações microestruturais introduzidas pela adição de resíduo tratado às pastas. A microanálise por EDS permitiu definir a composição química pontual de algumas estruturas selecionadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Matérias-primas

5.1.1 Cimento

O cimento utilizado (CP II - E) foi inicialmente caracterizado fisicamente pela determinação de sua densidade e área superficial (tabela 5.1). Esses dados são levados em consideração, respectivamente, para o cálculo de consumo de cimento (kg / L de argamassa) e para avaliação primária da sua reatividade e do consumo de água necessário para completo molhamento das partículas.

Tabela 5.1 Características físicas do cimento

Densidade	3,12 g / cm ³
Área superficial (BET)	1,31 m ² / g
Área superficial (Langmuir)	2,04 m ² / g

Partículas do cimento Portland foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura, observando-se seu tamanho médio e formato, predominantemente angular. As micrografias são apresentadas nas figuras 5.1 - a e 5.1 - b:

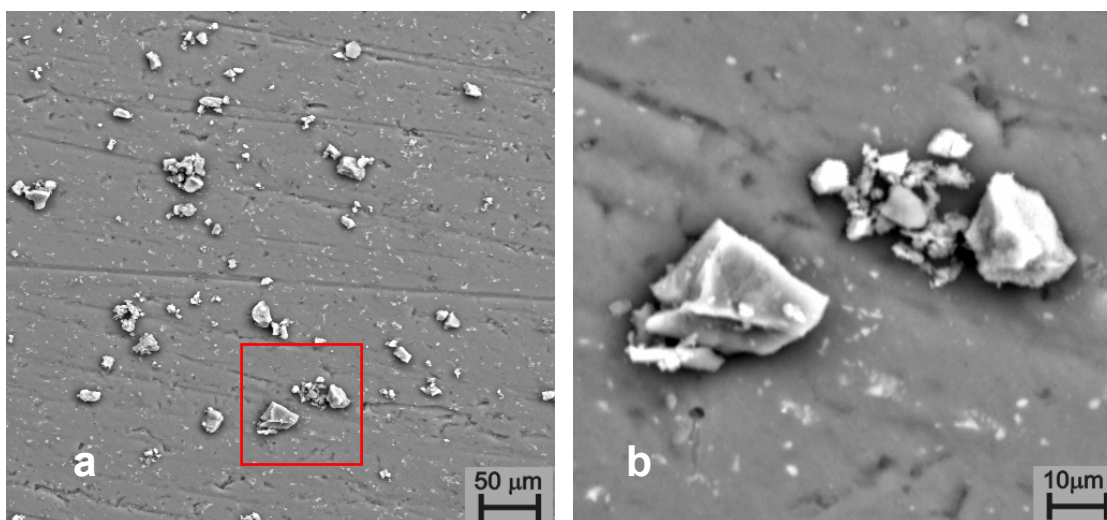


Figura 5.1 Micrografia das partículas de cimento mostrando a) distribuição de tamanhos e b) formato, a partir da ampliação da área em destaque.

A caracterização mineralógica do cimento anidro³, obtida por difração de raios X, apresenta preponderantemente os componentes alita (C_3S) e belita (C_2S), bastante conhecidos na literatura; trata-se de um resultado natural, uma vez que o C_3S representa 50-70%, em massa, do cimento Portland, e o C_2S , 20-30% [9]. Outros componentes comuns ao cimento composto com escória, como o C_3A (5-12%) e o C_4AF (5-12%) não apresentaram picos consideráveis. O difratograma do cimento utilizado é apresentado na figura 5.2:

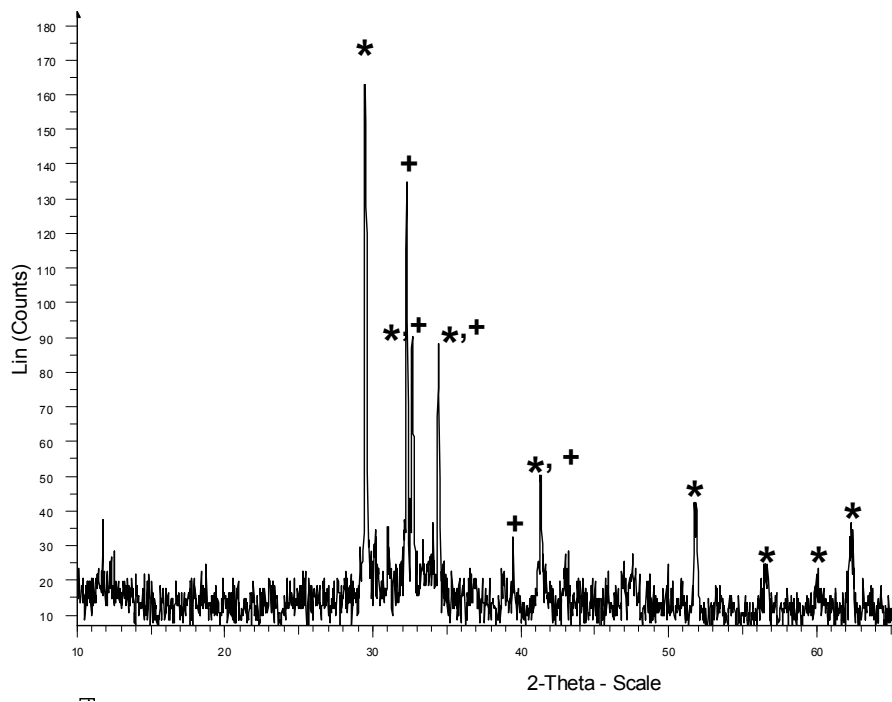


Figura 5.2 Difratograma de raios X do cimento. Assinalados com asterisco, picos do C_3S ; com cruz, picos do C_2S .

5.1.2 Areia

As curvas granulométricas da areia utilizada em cada série de moldagens estão representadas na figura 5.3. Nota-se uma distribuição razoável dos tamanhos de partículas, característica importante para o bom empacotamento,

³ Notação abreviada normalmente usada para os óxidos do cimento: C = CaO; S = SiO₂; A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃. Assim, os componentes encontrados são: $C_3S = 3CaO \cdot SiO_2$; $C_2S = 2CaO \cdot SiO_2$; $C_3A = 3CaO \cdot Al_2O_3$; $C_4AF = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$;

tendo uma influência positiva na resistência da argamassa. Também são apresentados os valores de massa específica deste material.

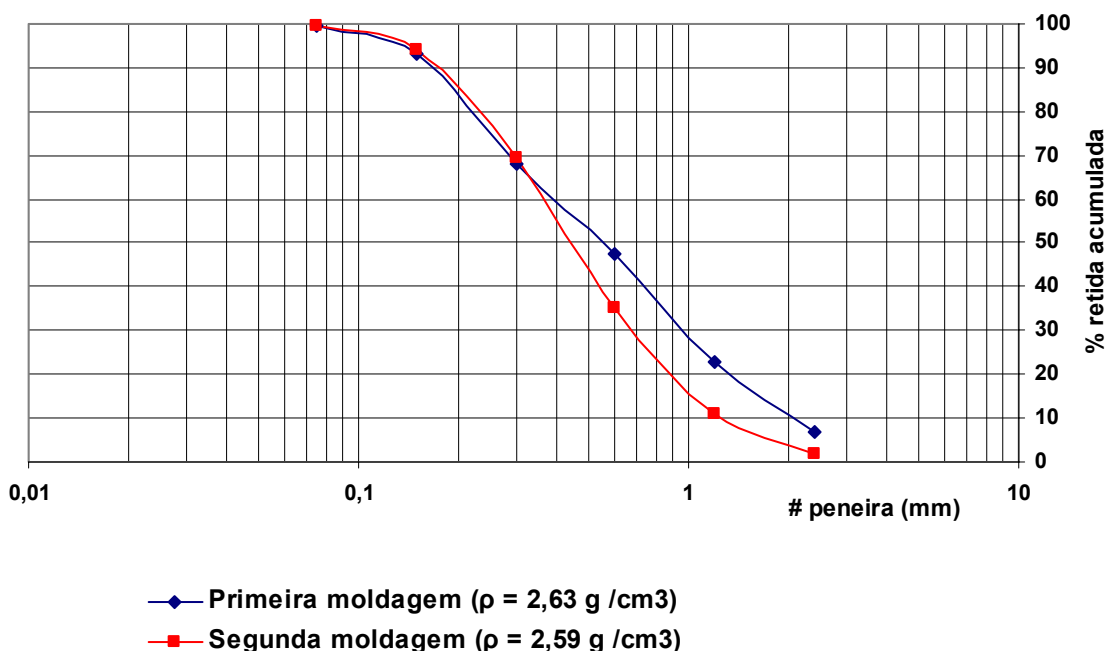


Figura 5.3 Curvas de distribuição granulométrica da areia utilizada.

5.1.3 Resíduo

A serragem de couro apresenta-se na forma de “retalhos”, pequenos pedaços finos e retorcidos que, compactados manualmente em um recipiente de 1.000 ml, apontam uma densidade aproximada de 250 g / l. A partir dos ensaios físicos iniciais – determinação da umidade e perda ao fogo, tabela 5.2 – é possível realizar os seguintes comentários:

Tabela 5.2 Caracterização física da serragem de couro.

Densidade aproximada (compactação manual)	0,25 g / cm ³
Umidade (% massa)	44,5%
Perda ao fogo (% massa)	94,8%

a) Mesmo após longo período de secagem, o couro *wet blue* continua a ter, conforme o próprio nome indica, um alto teor de umidade. Na serragem de couro, que nada mais é do que a raspa deste *wet blue*, esta umidade representa quase metade do seu peso.

b) A queima do resíduo proporciona uma grande redução de massa pela emissão dos compostos voláteis. A cinza formada foi examinada por DRX para determinação de sua composição mineralógica (Figura 5.4); no difratograma, destacam-se os picos relativos ao Cr_2O_3 , advindo da oxidação do íon cromo, principal componente deste material. Este resultado é idêntico àquele encontrado por BASEGIO [25].

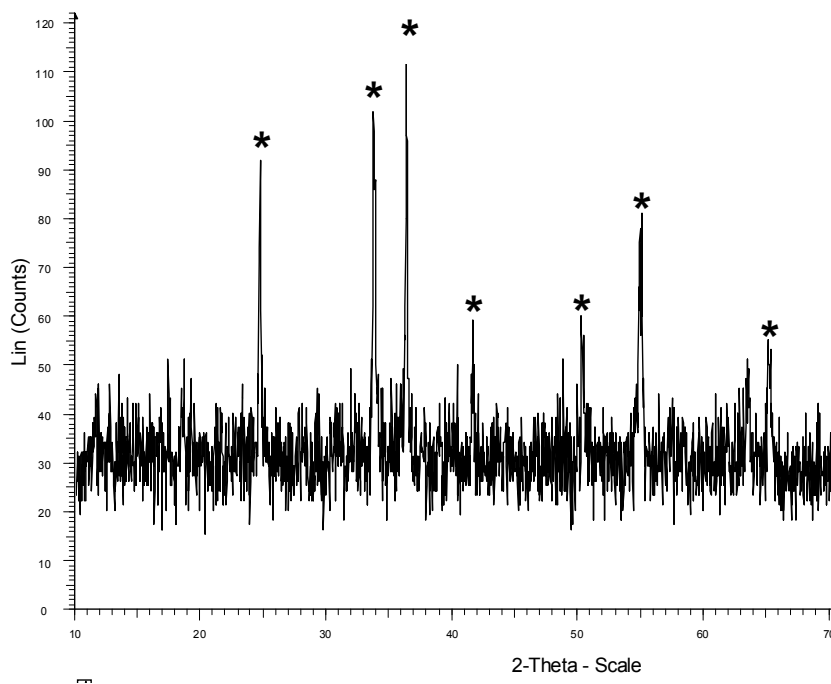


Figura 5.4 Difratograma de raios X da cinza da raspas de couro. Os picos indicados com asterisco são de Cr_2O_3 .

A raspa de couro foi observada em microscópio eletrônico de varredura; sua forma fibrosa pode ser verificada nas figuras 5.5 e 5.6. O tratamento com ácido, sugerido nesta pesquisa, desnaturava (quebrava as longas cadeias) o resíduo de maneira que, havendo digestão anaeróbia deste material no interior da matriz, a formação de macroporos estaria prevenida.

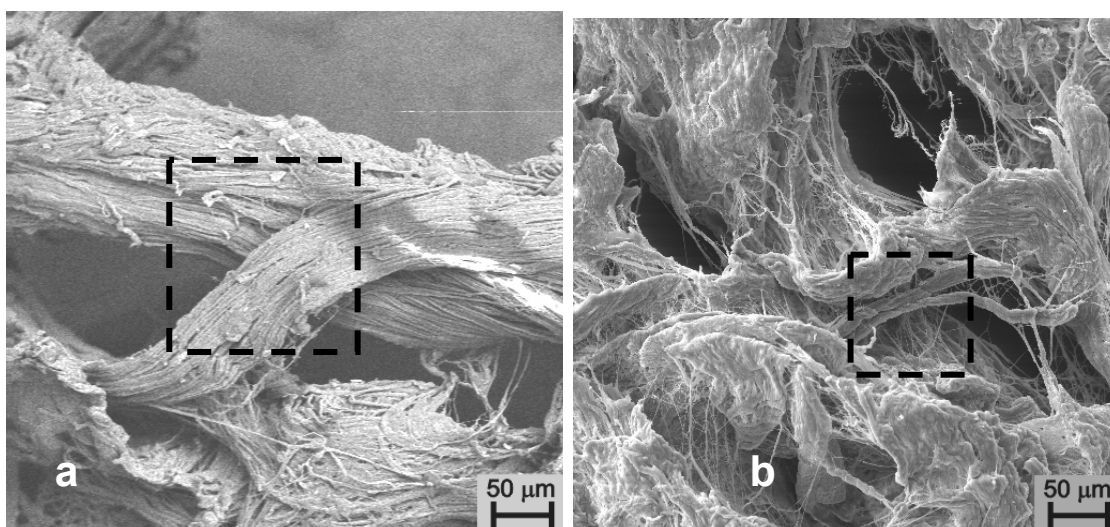


Figura 5.5 Aspecto geral da serragem de couro, em duas diferentes regiões.

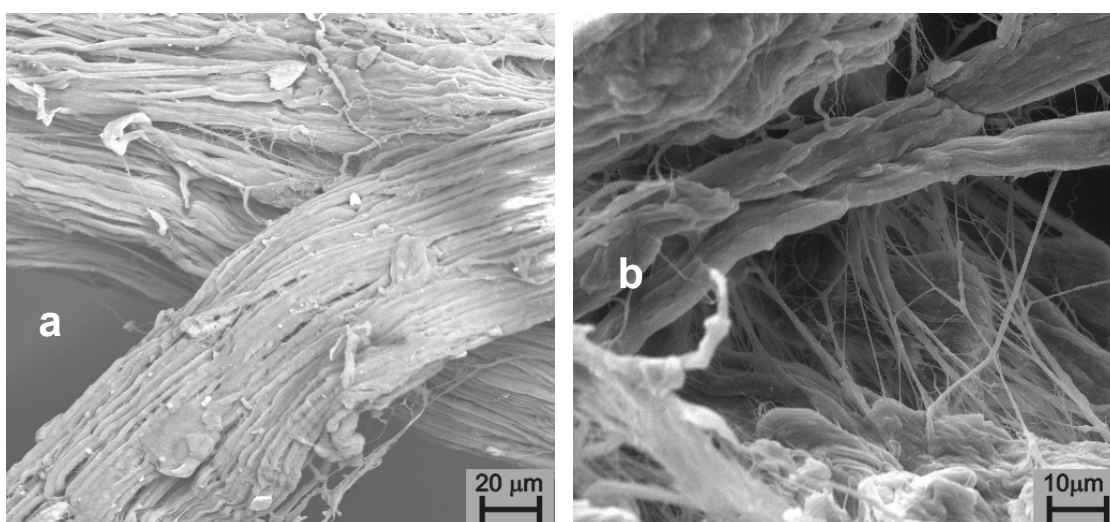


Figura 5.6 Detalhe da serragem de couro, destacando-se as fibras (colágeno) formadoras do couro. a) Ampliação da região destacada na figura 5.5-a ; b) Ampliação da região destacada na figura 5.5-b.

A análise química da serragem foi iniciada com a microanálise por EDS, para pesquisa dos principais elementos presentes (Figura 5.7). Os resultados mais consideráveis foram o do cloro (43%, em peso atômico, dentre os elementos inorgânicos detectados), cromo (29%) e sódio (18%), além de alumínio, silício e traços de cálcio e enxofre. A presença de tais elementos torna-se compreensível pela grande variedade de insumos empregados ao

longo do processo – por exemplo, o NaCl usado na salga das peles, o sulfeto de sódio na depilação, o cromo do curtimento, etc.

Observando-se a constituição química do resíduo, e segundo a classificação determinada na NBR 10.004, o cromo é o único elemento que pode conferir toxicidade a um produto adicionado de serragem. Assim, buscou-se quantificar com maior precisão o teor de Cr presente na raspa por espectrometria de absorção atômica: o valor obtido, 30.034 mg /kg na base seca – ou seja, 3% em massa – é compatível com aquele verificado na literatura [20, 29].

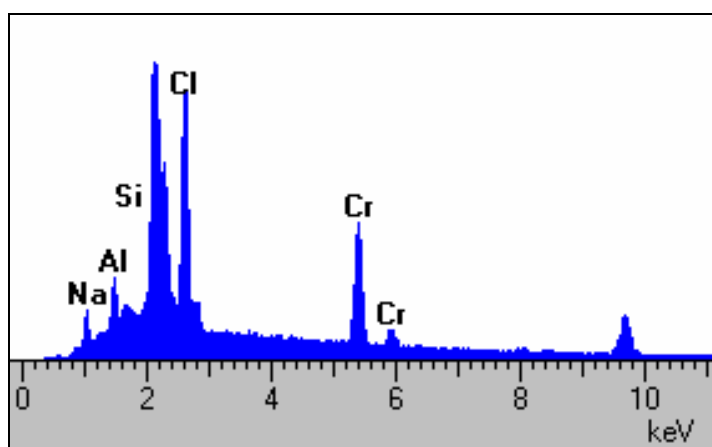


Figura 5.7 Microanálise por EDS da serragem de couro (os picos não identificados são relativos ao Au utilizado no recobrimento da amostra).

5.1.4 Resíduo tratado (RT)

Uma vez que a serragem de couro foi incorporada à matriz de cimento somente depois de ser tratada em ácido, torna-se importante ter conhecimento de algumas características físicas e químicas do resíduo tratado – neste caso, o RT 2/1 – antes de sua adição.

O valor de pH encontrado, bastante baixo (< 2,0), reflete a pouca influência da serragem de couro na variação do pH do ácido fosfórico, quando misturado para formar o RT. Este caráter ácido da adição não implicou em conseqüências negativas consideráveis às pastas / argamassas, pois estas

tiveram apenas uma pequena redução de pH em razão da dosagem de RT adotada (passando do pH = 12,9 para 12,1).

A densidade (importante para conversões massa – volume) apresentada por este composto foi de $\rho = 1,44 \text{ g / cm}^3$.

A determinação da composição química do RT 2/1 foi realizada na Bioagri Ambiental. O primeiro objetivo era quantificar o cromo e certificar-se de que o processo de pré-tratamento não promovia a oxidação à sua forma hexavalente. Em seguida, buscou-se quantificar no RT a presença daqueles elementos formadores da raspa de couro, bem como a de fosfato (proveniente do ácido fosfórico). Os resultados encontram-se na tabela 5.3.

Tabela 5.3 Análise química do RT 2/1.

Parâmetros	Unidade	Resultados analíticos
Cr III	mg / kg	14.436
Cr VI	mg / kg	< 1
Cloreto	mg / kg	10.683
Sódio	mg / kg	5.276
Enxofre	% p / p	0,17
Cálcio	mg / kg	377
Fosfato total	-	Componente majoritário (meio)

5.2 Produtos

5.2.1 Argamassa

a. Consistência e densidade de massa

Estes ensaios foram realizados após a observação inicial de que havia certa perda de trabalhabilidade da argamassa no seu estado fresco quando o resíduo tratado era adicionado. A tabela 5.4 apresenta os resultados encontrados:

Tabela 5.4 Ensaio realizados com a argamassa no estado plástico

Consistência	
L – REF	328 mm
L – RT 2/1	311 mm
L – RT 1/1	272 mm
Densidade de massa	
L – REF	2,10 g / cm ³
L – RT 2/1	1,95 g / cm ³
L – RT 1/1	1,92 g / cm ³

As argamassas às quais era adicionado resíduo tratado perdiam parte de sua água livre em razão do aquecimento resultante de reações ácido – base (o resíduo tratado sendo a parte ácida, e os óxidos do cimento, a parte alcalina); este fenômeno explica a redução tanto da consistência quanto da densidade de massa dos lotes L – RT 2/1 e L – RT 1/1 em relação ao lote referência. Observa-se que tal diminuição é mais acentuada no lote L – RT 1/1 do que em L – RT 2/1: trata-se de um resultado esperado, uma vez que o resíduo tratado RT 1/1 tem uma proporção de ácido fosfórico maior do que a contida no RT 2/1 (respectivamente, 50% e 33,3%, em massa). Esta quantidade maior de ácido é responsável pela sua maior perda de trabalhabilidade.

b. Resistência à tração

Os resultados de resistência à tração das composições, determinada a partir da compressão diametral dos corpos-de-prova, são mostrados na figura 5.8. Foram selecionadas três idades para acompanhamento do ganho de resistência dos lotes. O exame de cada lote, individualmente, apresenta o aumento natural da resistência ao longo das idades – exceção feita ao resultado de 14 dias do lote L – RT 1/1, possivelmente por erros experimentais. É válido ressaltar que, conforme determina a NBR 7222 [57], os resultados são valores médios para quatro corpos-de-prova.

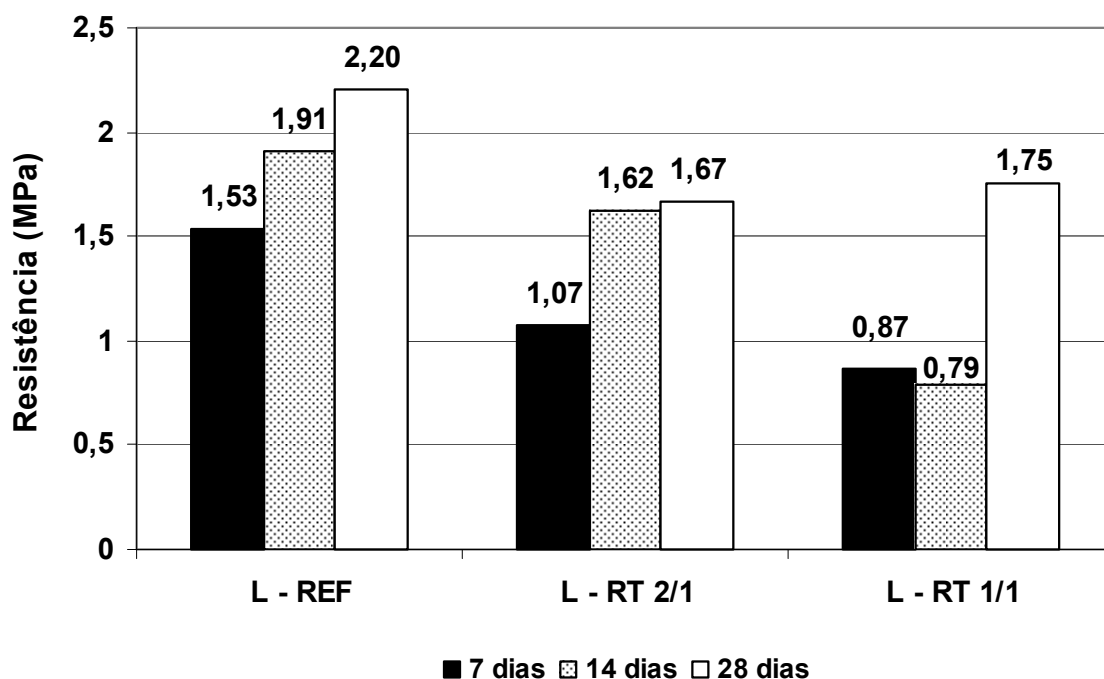


Figura 5.8 Resistência à tração por compressão diametral dos corpos-de-prova de argamassa (1ª série de moldagens).

Tendo por base os valores do lote referência, observa-se a tendência geral de diminuição da resistência à tração dos corpos-de-prova contendo serragem de couro tratada, em todas as idades. No entanto, verifica-se também que tal diminuição mostra-se menos pronunciada com o avanço das idades: para o lote L – RT 2/1, a redução era de 30% aos 7 dias, passando para 24% aos 28 dias. Por sua vez, a redução no lote L – RT 1/1 em relação à referência era de 43% aos 7 dias, sendo, posteriormente de 20% (28 dias). Este comportamento pode estar relacionado a uma hidratação mais lenta das amostras contendo resíduo, uma vez que aí estão adicionados dois reconhecidos inibidores de pega: o fosfato (proveniente do ácido fosfórico) e o cromo [8].

O lote L – RT 1/1, moldado com o intuito de observar as conseqüências da redução da fração de serragem couro no composto “resíduo tratado”, apresentou resultados próximos àqueles do lote L – RT 2/1, com uma diferença inferior a 5%, na idade de 28 dias. Esta diferença é praticamente insignificante

perante a probabilidade de erros em um ensaio de tração em cerâmicas, conforme citado anteriormente. Os resultados obtidos neste ensaio tiveram uma dispersão relativamente grande, razão pela qual optou-se por continuar os estudos apenas com valores de resistência à compressão axial.

c. Resistência à compressão

Os efeitos da adição do resíduo tratado na resistência da argamassa foram melhor avaliados por meio do ensaio de resistência à compressão axial. Para tanto, os corpos-de-prova foram rompidos em quatro diferentes idades⁴, novamente acompanhando comparativamente o desempenho das amostras com RT em relação à referência. Os resultados da primeira série de moldagens são apresentados na figura 5.9.

Analisando cada lote separadamente, observa-se um constante crescimento dos valores de resistência mecânica das amostras ao longo das idades, crescimento este absolutamente normal, pelo avanço da hidratação dos componentes do cimento. Todavia, neste particular, o comportamento das amostras com resíduo difere do lote referência: enquanto este último já apresenta, aos 7 dias, aproximadamente 95% da resistência apresentada aos 28 dias (16,8 e 17,7 MPa, respectivamente), ambos os lotes contendo RT tiveram um crescimento gradual em seus valores de resistência, o que comprova mais uma vez a lenta hidratação destas composições.

Esta mesma conclusão é obtida ao se comparar os lotes de uma mesma idade: a tabela 5.5 sintetiza a evolução dos lotes com RT em relação à resistência do lote referência, a partir dos valores contidos na figura 5.9.

Uma outra observação pertinente que pode ser destacada a partir desses resultados é a de que o lote L – RT 1/1 apresenta desempenho superior ao lote L – RT 2/1 em praticamente todas as idades, sugerindo que a fração orgânica possa estar sendo responsável pela diminuição da resistência dos corpos-de-prova. Desta forma, foi realizada a segunda série de moldagens, contando agora com o lote L – F, adicionado unicamente de ácido fosfórico, para melhor esclarecimento da influência de cada uma dessas variáveis.

⁴ Os corpos-de-prova rompidos aos 91 dias foram moldados isoladamente

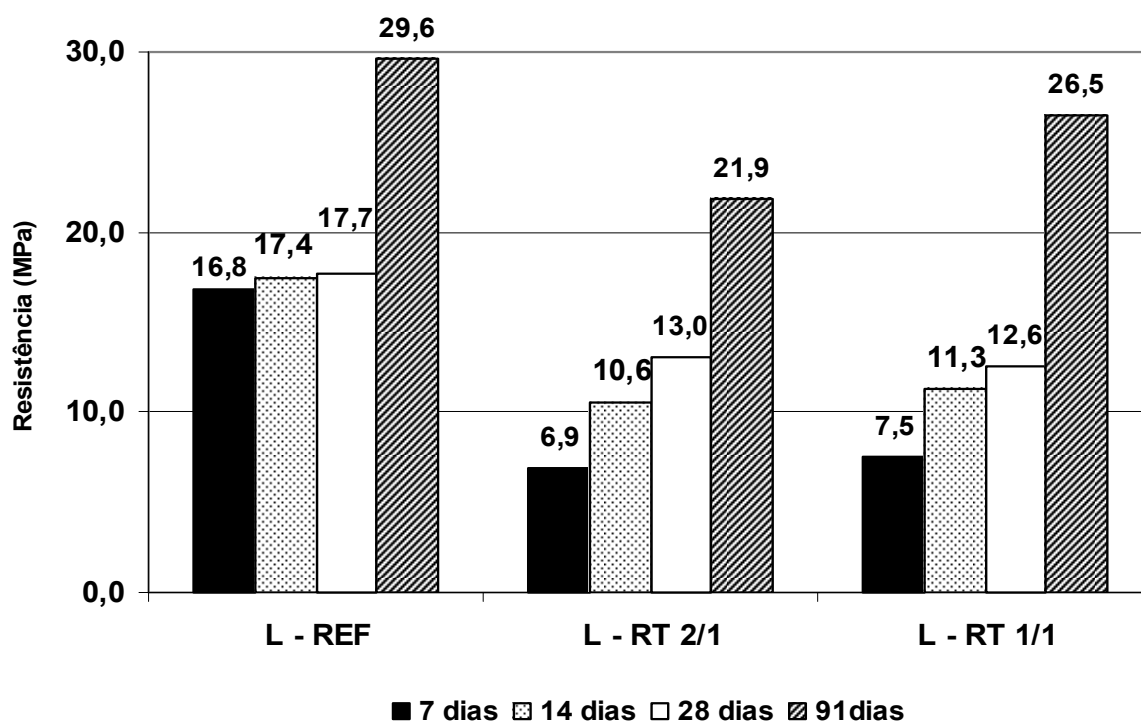


Figura 5.9 Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova de argamassa (1ª série de moldagens). As amostras para rompimento aos 91 dias foram moldadas isoladamente.

Tabela 5.5 Evolução relativa da resistência à compressão dos lotes contendo resíduo tratado.

Idade	Percentual do valor referência (L – REF)	
	L – RT 2/1	L – RT 1/1
7 dias	41%	45%
14 dias	61%	65%
28 dias	73%	71%
91 dias	74%	89%

Os corpos-de-prova da segunda série de moldagens foram rompidos aos 28 e aos 91 dias, para nova comparação de resultados; as idades de 7 e 14

dias foram suplantadas em razão do conhecimento já adquirido sobre o avanço do ganho de resistência dos lotes. A figura 5.10 apresenta os resultados obtidos.

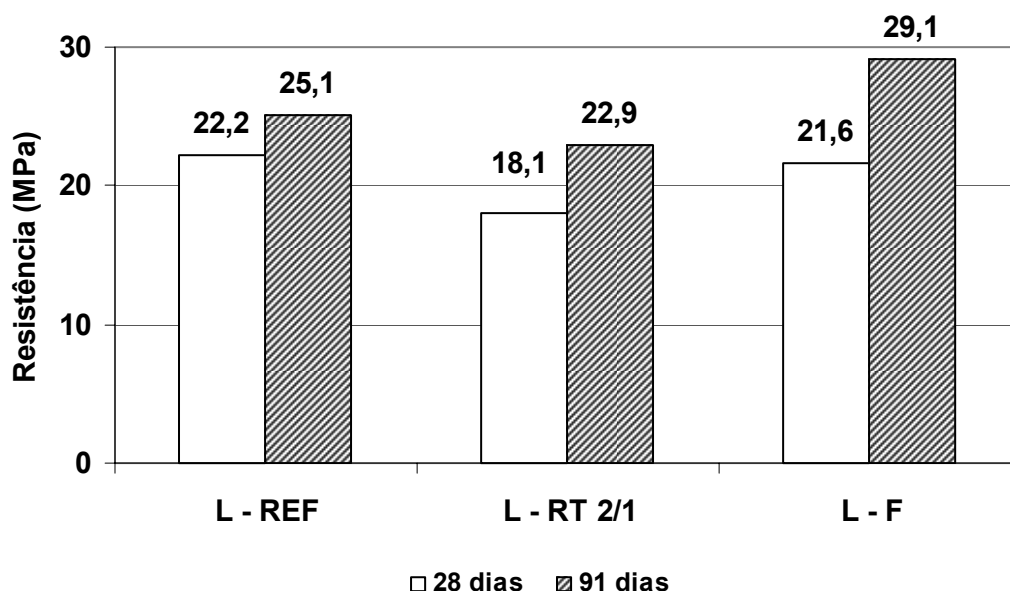


Figura 5.10 Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova de argamassa (2ª série de moldagens).

Duas confirmações foram obtidas a partir destes dados: em primeiro lugar, o lote L – RT 2/1 apresentou novamente resultados de resistência inferiores aos do lote referência; em segundo lugar, fica explícito mais uma vez que esta diferença torna-se menos larga com o avanço da idade: a resistência do L – RT 2/1 era 81% do valor de referência (L – REF) aos 28 dias, tornando-se 91% ao final de 91 dias. Isto significa também que os corpos-de-prova com resíduo confeccionados na segunda moldagem tiveram desempenho relativo superior àqueles da primeira moldagem (os quais, conforme indicado na tabela 5.5, apresentaram resistência de 73% aos 28 dias e 74% aos 91 dias, em relação à referência).

Todavia, os resultados mais relevantes desta segunda série são aqueles apresentados pelo lote L – F. Os corpos-de-prova pertencentes a este lote, que contaram com a adição de ácido fosfórico puro, tiveram praticamente a mesma resistência que o lote referência (aos 28 dias, 22,2 MPa e 21,6 MPa), ou até

mesmo um tanto superior (aos 91 dias, 29,1 MPa contra 25,1 MPa da referência). Esta observação permite concluir que o ácido fosfórico - apesar de ser um reconhecido retardador de pega -, não foi o agente responsável pela redução da resistência mecânica das amostras de argamassa contendo RT 2/1, pois sua influência, quando utilizado isoladamente e na mesma dosagem presente no resíduo tratado, não foi prejudicial a esta propriedade.

Por fim, uma visão ampla dos resultados poderia, a princípio, levar a afirmar que a característica mecânica geral mais importante dos lotes com resíduo é a redução da resistência das amostras. Entretanto, dado o constante incremento de resistência verificado nos lotes L – RT 2/1 de ambas as séries de moldagens, tornam-se necessários ensaios em idades superiores a 91 dias para uma conclusão mais precisa, pois os resultados dão indício de que pode ser atingido o mesmo valor demonstrado pelo lote referência.

d. Porosidade

A relação fundamental inversa entre resistência e porosidade exige uma cuidadosa análise desta última para melhor interpretação dos resultados de resistência em sólidos. A absorção de água (quantidade de água necessária para preenchimento dos poros), o índice de vazios e a massa específica são parâmetros que permitem avaliar a porosidade de corpos-de-prova de argamassa; os resultados encontrados para as amostras da segunda série de moldagens encontram-se listados na tabela 5.6.

A partir da análise desses resultados, depreende-se que a adição de resíduo tratado à argamassa implica em um aumento pouco significativo de sua porosidade: tanto a absorção de água quanto o índice de vazios tiveram um incremento inferior a 3%, em relação ao lote padrão, L – REF. Esta conclusão é de grande importância no estudo de tal destinação à serragem de couro, pois se temia a degradação por digestão anaeróbia deste resíduo orgânico dentro da matriz de cimento Portland, em razão da alta alcalinidade deste ambiente.

Tabela 5.6 Avaliação da porosidade das amostras da 2ª série de moldagens.

Parâmetro	L – REF	L – RT 2/1
Absorção de água (%)		
<i>Após imersão</i>	10,7	13,0
<i>Após imersão e fervura</i>	10,9	13,3
Índice de vazios (%)		
<i>Após saturação</i>	20,8	23,0
<i>Após saturação e fervura</i>	21,1	23,4
Massa específica (g / cm ³)		
<i>Após saturação</i>	2,15	1,99
<i>Após saturação e fervura</i>	2,15	1,99
<i>Real</i>	2,46	2,28

Duas hipóteses diferentes foram sugeridas para tentar explicar este bom comportamento dos corpos-de-prova contendo resíduo tratado:

a) a dissolução da raspa de couro em meio ácido poderia estar promovendo uma melhor distribuição deste resíduo orgânico dentro da matriz de cimento. Desta forma, zonas de transição de baixa resistência, possíveis de surgirem se utilizado o resíduo “in natura” (sólido), estariam sendo inibidas, ao passo que, no caso de degradação do resíduo, também a formação de macro-poros estaria sendo obstruída. Esta melhor dispersão da fase de pequenos poros seria responsável pelo pequeno aumento da absorção de água;

b) as fibras de colágeno do couro, dispersas em meio ácido e incorporadas ao cimento, poderiam não estar sofrendo degradação dentro desta matriz, ou pelo menos não ainda no intervalo de tempo entre a moldagem e a realização deste ensaio (28 dias). Assim, se comportariam como uma carga inerte e não putrescível no interior das amostras. Esta hipótese apresenta-se como mais provável, muito embora sejam necessários estudos em idades mais avançadas para uma conclusão definitiva.

e. Lixiviação e solubilização

O estudo da incorporação, em argamassa, de serragem de couro tratada foi complementado por uma avaliação primária da insolubilidade do cromo na matriz de cimento Portland. Esta avaliação mostra-se relevante pelo fato dos resultados de resistência mecânica e porosidade, isoladamente, não certificarem a conformidade da adição do resíduo às amostras: mesmos se tais resultados viessem a ser considerados excelentes, uma possível incapacidade de retenção do cromo seria um fator negativo a ser considerado.

Primeiramente, é conveniente calcular a quantidade teórica de cromo (proveniente do resíduo tratado) previamente presente nas amostras do lote L – RT 2/1 sujeitas aos ensaios de lixiviação e solubilização:

1º: *Cálculo do consumo de cimento “c”* : para o traço utilizado, 1:3:0,6 (cimento : areia : água), e de acordo com os valores de massa específica citados anteriormente, o consumo de cimento por litro de argamassa pode ser calculado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{Volume} &= c [(1 / \rho_{\text{cimento}}) + (3 / \rho_{\text{areia}}) + 0,6] = 1.000 \text{ cm}^3 \\ c [(1 / 3,11) + (3 / 2,59) + 0,6] &= 1.000 \\ c &= 480,80 \text{ g} / L_{\text{argamassa}} \end{aligned}$$

2º: *Cálculo do consumo de RT - 2/1*: como o RT – 2/1 é sempre adicionado na proporção de 10% da massa de cimento, seu consumo é igual, portanto, a $(480,80 \times 10\%) = 48 \text{ g} / L_{\text{argamassa}}$

3º: *Cálculo do consumo cromo*: como há 14,43 g de Cr por quilo de RT – 2/1 (tabela 5.3), a quantidade de Cr presente em um litro de argamassa (proveniente dos 48g de RT – 2/1) é de:

$$(48 \times 14,43) / 1000 = 0,692 \text{ g de Cr} / L_{\text{argamassa}}$$

4º: *Cálculo do consumo de cromo em mg /kg*: pela tabela 5.4, considerando um valor médio da densidade de massa da argamassa no seu estado fresco = $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ (= 2.000g / L), tem-se que:

$$\begin{aligned} 0,692 \text{ g de Cr} / L_{\text{argamassa}} &= 0,692 \text{ g de Cr} / 2.000 \text{ g de argamassa, ou:} \\ 346 \text{ mg Cr /kg de argamassa} &(346 \text{ ppm}) \end{aligned}$$

A quantidade de cromo encontrada na análise da amostra bruta de argamassa realizada pelo Laboratório Alfa (tabela 5.7), 224 mg Cr / kg, representa 65% deste valor teórico (podendo chegar a 70%, pela margem de erro do ensaio). Em razão das diferentes técnicas analíticas empregadas pelos laboratórios para a determinação do teor de cromo presente – no resíduo tratado e na argamassa -, a diferença entre a quantidade de cromo calculada e aquela verificada é considerada normal.

Tabela 5.7 Quantificação do cromo presente na amostra bruta de argamassa (lote L – RT 2/1).

Parâmetros	Unidade	Limite de detecção	Resultado	Erro
Cromo III	mg / kg	10	224	-
Cromo VI	mg / kg	10	-	4,8%
Cromo Total	mg / kg	10	224	8,9%

Uma vez determinado o total de cromo presente na amostra submetida ao ensaio, foi realizada a quantificação deste elemento nos extratos lixiviado e solubilizado, para avaliar sua imobilização na matriz de cimento (tabela 5.8).

No ensaio de lixiviação, foi detectada a presença de uma pequena quantidade de cromo hexavalente, atribuída à maior precisão obtida na análise deste elemento pelo Método Colorimétrico empregado, cujo limite de detecção é de um quinto do valor de espectrometria de absorção atômica, realizado na determinação do cromo total. É este valor de cromo total que é observado pela norma para a classificação ambiental: o limite máximo é de 5,0 miligramas de cromo por litro de lixiviado. Como a quantidade de cromo total no lixiviado foi abaixo do limite de detecção do ensaio (0,05 mg/ L), a amostra é classificada como “não perigosa” e encontra-se apta para a realização do ensaio de solubilização. É válido ressaltar que o resultado de cromo trivalente é calculado como sendo a diferença entre o valor de cromo total menos o de cromo hexavalente.

A análise do extrato solubilizado comprova a eficiente imobilização do cromo na matriz de cimento. Não foi detectada nenhuma presença de cromo, tanto na determinação do cromo total quanto do cromo hexavalente.

Desta forma, sob o ponto de vista ambiental, estes resultados validam a incorporação da serragem de couro, tratada com ácido fosfórico, em argamassa de cimento Portland, nas proporções anteriormente descritas. Ainda que não tenha sido possível determinar em qual dos componentes do cimento hidratado o cromo encontra-se quimicamente estabilizado, devido tanto à baixa dosagem deste elemento na matriz bem como à necessidade de ensaios mais específicos (como a ressonância magnética nuclear), conclui-se que a insolubilidade proposta para o cromo foi satisfatoriamente atingida.

Tabela 5.8 Ensaio de lixiviação e solubilização do cromo realizado com o lote L – RT 2/1, da segunda série de moldagens.

EXTRATO LIXIVIADO				
Parâmetros	Unidade	Limite de detecção	Resultado	Erro
Cromo III	mg / L	0,050	não detectado	-
Cromo VI	mg / L	0,010	0,021	4,8%
Cromo Total	mg / L	0,050	não detectado	8,9%
EXTRATO SOLUBILIZADO				
Parâmetros	Unidade	Limite de detecção	Resultado	Erro
Cromo III	mg / L	0,050	não detectado	-
Cromo VI	mg / L	0,010	não detectado	4,8%
Cromo Total	mg / L	0,050	não detectado	8,9%

5.2.2 Pastas

a. Tempo de pega

As primeiras observações experimentais indicaram que os corpos-de-prova de pasta de cimento contendo resíduo tratado poderiam ser facilmente fragmentados manualmente mesmo 24 horas após sua moldagem. Este retardo no ganho de resistência foi avaliado pela medição comparativa do tempo de início e final de pega das amostras (tabela 5.8), após a determinação da água da pasta de consistência normal [48].

Tabela 5.8 Tempo de início e final de pega das pastas.

Amostra	Água da pasta de consistência normal⁵	Início de pega	Fim de pega
A - REF	28,0%	4:10 h	6:15 h
A – RT 2/1	28,7%	7:50 h	> 10 h
A – RT 1/1	32,6%	5:35 h	> 10 h

Os resultados evidenciam a característica de retardo de pega que o resíduo tratado exerce sobre as pastas e, conseqüentemente, às argamassas.

As reações dos componentes do cimento Portland com água iniciam-se por “dissolução – precipitação”, ou seja, tais componentes se ionizam e, posteriormente, formam produtos de hidratação cristalinos; as substâncias retardadoras de pega influenciam ou a velocidade de ionização ou a de cristalização. Segundo MEHTA [59], embora os sais de sódio dos ácidos fosfórico, bórico, oxálico e fluorídrico sejam solúveis, os sais de cálcio são altamente insolúveis, formando-se facilmente ao redor das partículas de cimento em hidratação. Essas envoltórias densas e insolúveis diminuem consideravelmente a hidratação pelo retardo da velocidade de ionização, provocando, assim, lentidão no fenômeno de enrijecimento da pasta. Os fosfatos (comumente encontrados em aditivos comerciais de retardadores de

⁵ O valor percentual representa a razão entre a massa de água necessária para se atingir a consistência normal e a massa de cimento, multiplicando-se o resultado por 100.

pega [59]), produtos da reação do ácido fosfórico com componentes do cimento nas pastas aditivadas e detectados por DRX (conforme será visto na seção seguinte) são os prováveis responsáveis pelo retardo de pega observado.

A perda de trabalhabilidade no instante da adição do resíduo tratado, anteriormente descrita para as argamassas, apresenta-se claramente quando se observa o percentual de água necessária para se atingir a consistência normal das pastas: os valores crescem na medida em que se eleva o teor de ácido fosfórico incorporado⁶. O menor tempo de início de pega de A – RT 1/1 em relação a A – RT 2/1 talvez seja explicado pela maior quantidade de água exigida pela primeira para se atingir a consistência normal, o que facilitaria a hidratação do cimento melhor que em A – RT 2/1.

b. Difratometria de raios x (DRX)

A análise mineralógica das pastas com 28 dias de idade, realizada por difração de raios X, encontra-se apresentada na figura 5.11.

No primeiro difratograma, é possível observar as fases cristalinas tipicamente encontradas no cimento Portland hidratado: a portlandita - hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 -, resultante da hidratação do CaO e presente em significativa quantidade, é facilmente identificada por seus principais picos, $2\theta = 18,1^\circ$; $34,1^\circ$; 47° e 51° . Da mesma forma, a calcita (carbonato de cálcio, CaCO_3) apresentou picos bem definidos, conhecidos na literatura, em $2\theta = 29,5^\circ$; $43,1^\circ$ e 47° . Outra fase identificada foi a dos silicatos de cálcio C_3S e C_2S não hidratados, que apresentam picos sobrepostos em $2\theta = 31^\circ$ e 32° e que tendem a diminuir com o passar do tempo e prosseguimento da hidratação.

O segundo difratograma, representativo da amostra A - RT 2/1, traz algumas diferenças em relação àquele da amostra referência. A fase calcita continua a apresentar seu principal pico ($2\theta = 29,5^\circ$), mas com redução da sua intensidade. Uma diminuição ainda mais considerável ocorreu na intensidade dos picos da fase portlandita, que passou a ser determinada com dificuldade

⁶ É válido lembrar que o RT – 2/1 possui, em massa, duas partes de serragem de couro para uma de ácido fosfórico; assim, o ácido representa 33,3% da massa do RT – 2/1, ao passo que no RT – 1/1 esta proporção de ácido é, logicamente, 50%.

em razão dos picos vizinhos, de semelhante baixa intensidade. Pode-se considerar como praticamente desaparecido o principal pico de portlandita do difratograma anterior, em $2\theta = 18,1^\circ$. Esta diminuição da formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode ser atribuída a dois fatores: a) o retardo da hidratação dos componentes do cimento, que exige maior tempo para a formação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e que pode ser notado no difratograma pelo pequeno aumento da intensidade dos picos de silicato de cálcio não hidratados; e b) parte dos íons cálcio está sendo consumida na formação de diversas fases de fosfato de cálcio, descritas na tabela 5.9, com vários picos de baixa intensidade; neste caso, a mais bem definida destas fases é o fosfato de cálcio hidratado, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($= 2 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com pico em $2\theta = 11^\circ$.

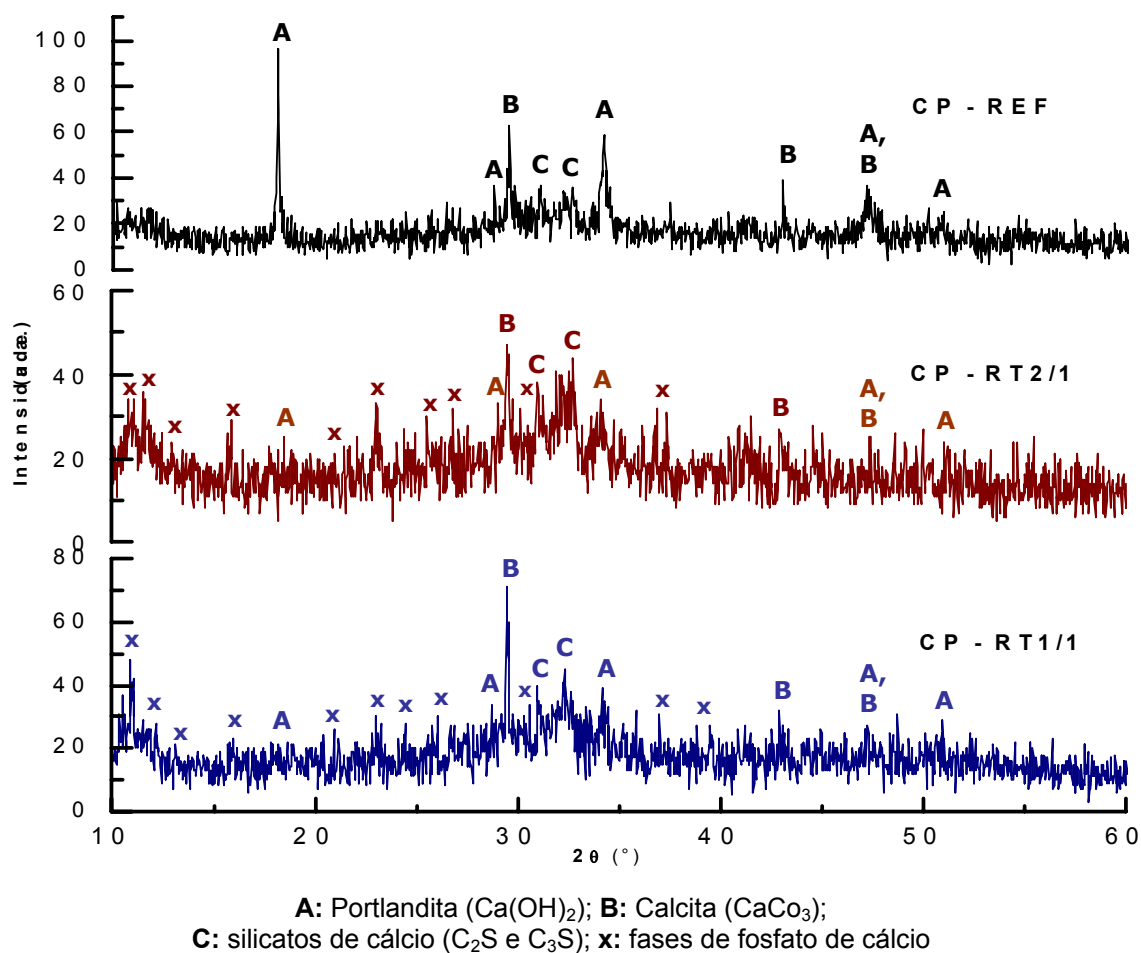


Figura 5.11 Análise mineralógica por DRX da pasta referência e com adição de resíduo após 28 dias de idade.

Estas são praticamente as mesmas considerações depreendidas do terceiro difratograma (amostra A – RT 1/1), com exceção de uma maior quantidade de calcita ($2\theta = 29,5^\circ$) e um pico bem definido do mineral brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em $2\theta = 11,9^\circ$.

Tabela 5.9 Principais fases de fosfato de cálcio identificadas por DRX em A – RT 2/1 e A – RT 1/1.

Composto	Fórmula	Picos identificados (2θ)
Fosfato de cálcio	$2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (= $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	$26,8^\circ$; $27,5^\circ$
Fosfato de cálcio hidratado	$2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11° ; $12,9^\circ$; 26°
Fosfato de cálcio hidrogênio	CaHPO_4	30°
Monetita	CaHPO_4	26° ; $30,1^\circ$; $39,9^\circ$; 43°
Brushita	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$11,9^\circ$
Fosfato de cálcio hidrogênio hidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$21,1^\circ$
Fosfato de cálcio dihidrogênio	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$13,1^\circ$; $24,5^\circ$; $30,5^\circ$

Esta pluralidade de compostos provém da falta de condições cinéticas e / ou termodinâmicas para a formação de um único produto da reação. A concentração e distribuição não homogênea dos íons Ca^{+2} (do cimento) e PO_4^{-3} (do ácido fosfórico) pelas diferentes regiões da pasta dificulta uma reação uniforme, tendo como efeito uma nucleação heterogênea das fases de fosfato. A cristalização de muitos sais pouco solúveis envolve a formação de precursores amorfos ou metaestáveis cristalinos, que subsequente se dissolvem e se rearranjam quando os efeitos do reticulado tornam-se pronunciados [63].

Não foram encontrados em bibliografia relatos de alteração da resistência mecânica de argamassas em razão da presença de compostos de fosfato de

cálcio. Ao invés disto, verificou-se que o cimento de fosfato de cálcio é utilizado como base para muitos compósitos biocerâmicos, usados na substituição e reparo de ossos, com reconhecida resistência [64]. Como o hidróxido de cálcio inibido nas pastas contribui muito pouco para a resistência mecânica (preponderantemente definida pela fase C-S-H), a adição do resíduo tratado e posterior formação de fosfato de cálcio aparenta não trazer conseqüências deletérias à matriz de cimento Portland.

c. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise microestrutural do interior de uma pasta de cimento hidratada traz consigo as dificuldades relativas à identificação de compostos formados a partir de um material relativamente heterogêneo: além das impurezas que se juntam ao clínquer (matéria-prima do cimento), a escória presente no CP II-E possui uma faixa de composição química variável e, como resíduo que é da indústria siderúrgica, apresenta também certo teor de impurezas. Assim, a tentativa de se realizar uma análise completa de todas as estruturas visualizadas poderia dar margem a conclusões equivocadas, devendo-se então concentrar os esforços na verificação das principais alterações geradas pela adição do RT.

Com auxílio do MEV, buscou-se identificar as estruturas responsáveis pela resistência da pasta convencional e daquelas contendo resíduo. Primeiramente, em pequeno aumento (500 x), foi possível observar uma tendência da amostra A – RT 2/1 em possui maior quantidade de poros quando comparada à amostra referência, A – REF, após 28 dias de idade. As figuras 5.12 –a e – 5.12 –b retratam regiões características destas duas amostras.

Utilizando-se a microanálise por EDS, foi possível definir, em A – REF, os principais compostos conhecidos do cimento hidratado: cristais de etringita, em meio ao gel amorfo C-S-H, podem ser visualizados na região central da figura 5.13, ao passo que as placas de hidróxido de cálcio são identificadas na figura 5.14. Conforme mencionado na seção anterior, o C-S-H é o principal responsável pela resistência mecânica das pastas convencionais. Além da forma amorfa preponderante, o C-S-H apresenta-se também como pequenos cristais em forma de fibra, cuja formação encontra-se registrada nas figuras

5.15 –a e 5.15 –b, obtida da pasta com 180 dias de idade. A figura 5.16 retrata a interligação entre a fase C-S-H por todo o volume da microestrutura, promovendo a resistência mecânica da amostra.

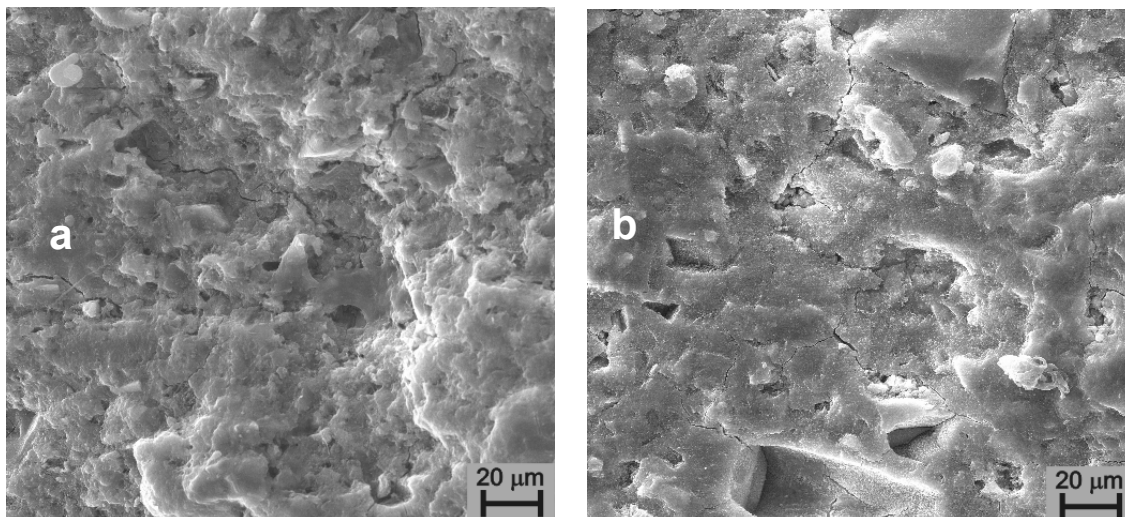


Figura 5.12 Aspecto geral das pastas A – REF (“a”) e A – RT 2/1 (“b”).

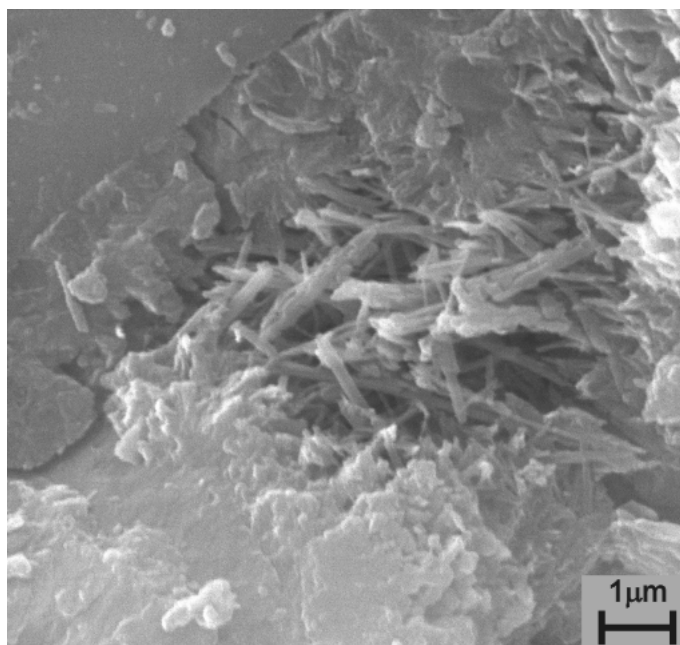


Figura 5.13 Cristais de etringita (centro) circundados pelo gel C-S-H.

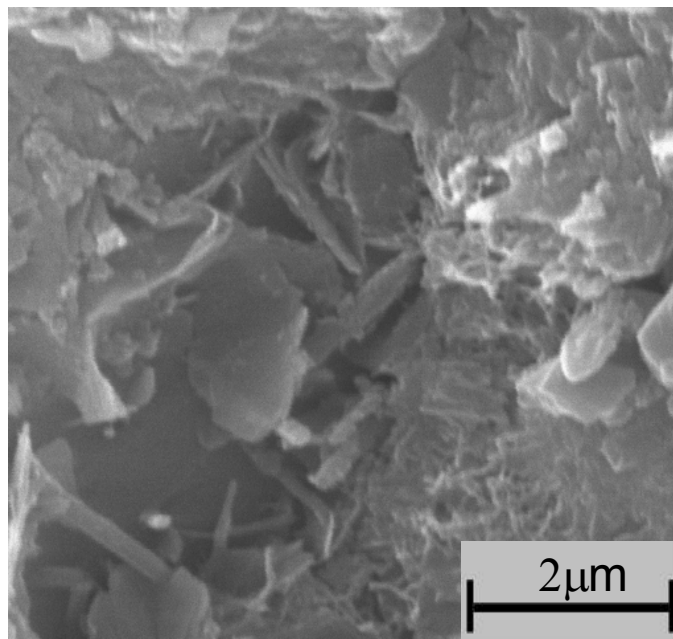


Figura 5.14 Placas de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

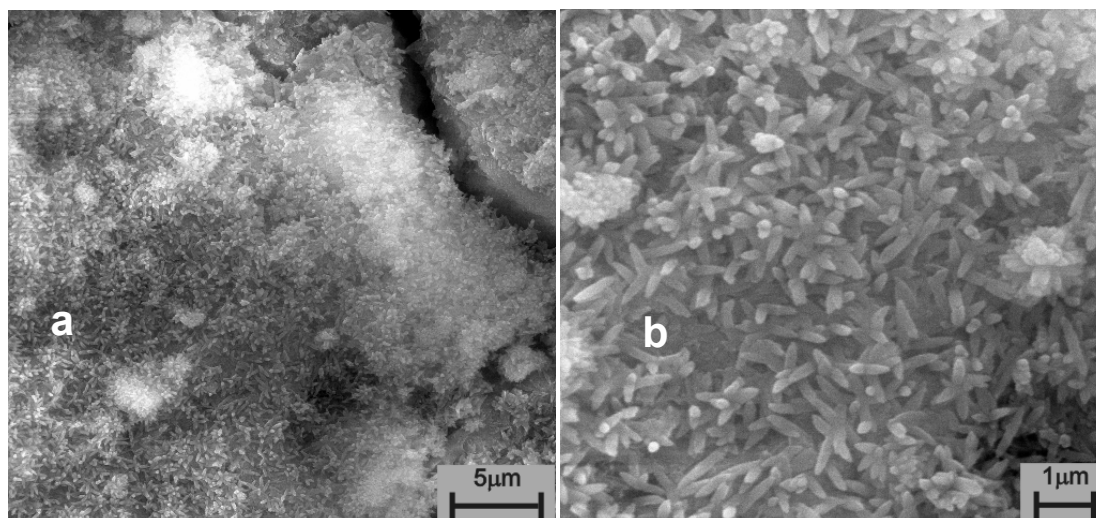


Figura 5.15 Fase C-S-H cristalina observada na pasta referência após 180 dias (“a”) e detalhe da sua região central (“b”).

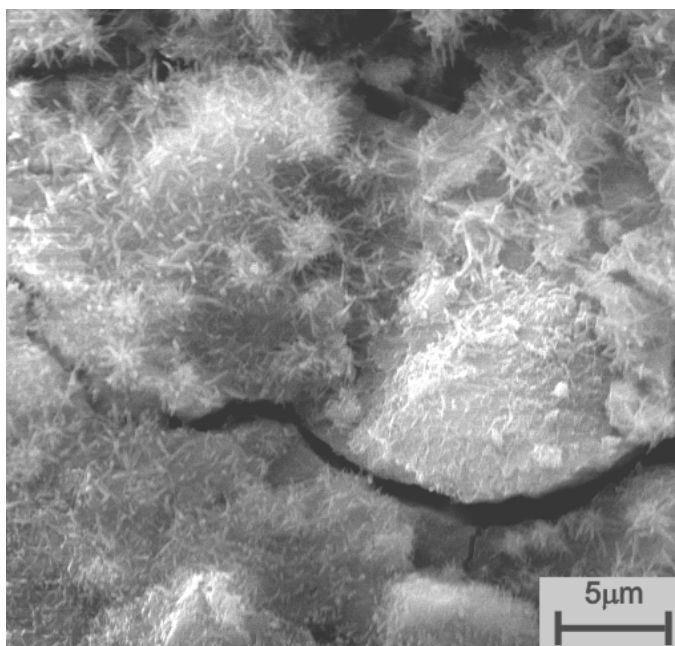


Figura 5.16 Microestrutura típica da pasta referência após 180 dias. A interligação entre as fases C-S-H é a principal responsável pela resistência do material.

No caso das amostras contendo resíduo tratado (A – RT 2/1 e A – RT 1/1), não foram notadas diferenças que sugerissem ter efeitos significativos sobre a resistência mecânica, continuando esta ser resultado das forças de atração de Van der Waals entre os pequenos cristais de C-S-H, aluminatos e sulfoaluminatos de cálcio hidratados, como ocorre na pasta convencional [59].

Entretanto, a observação dos poros apresentados pelas amostras indicou a presença de algumas estruturas não encontradas em A – REF. A figura 5.17 traz um exemplo de um destes poros investigados, bastante presentes em A – RT 2/1, após 28 dias de idade. As figuras 5.18, 5.19 – a, e 5.20 são detalhes obtidos de maiores aumentos em diferentes regiões da figura 5.17 – b. Em 5.18, nota-se uma estrutura aparentemente fibrosa, não reconhecida em bibliografia, podendo ser resultado de alguma transformação da fibra de couro no interior da pasta, tal como ocorre para a estrutura lamelar apresentada na figura 5.19, vista tanto em A – RT 2/1 quanto em A – RT 1/1. Em ambos os casos, a microanálise não detectou elementos senão aqueles normalmente presentes na pasta (cálcio, silício, magnésio, alumínio, ferro).

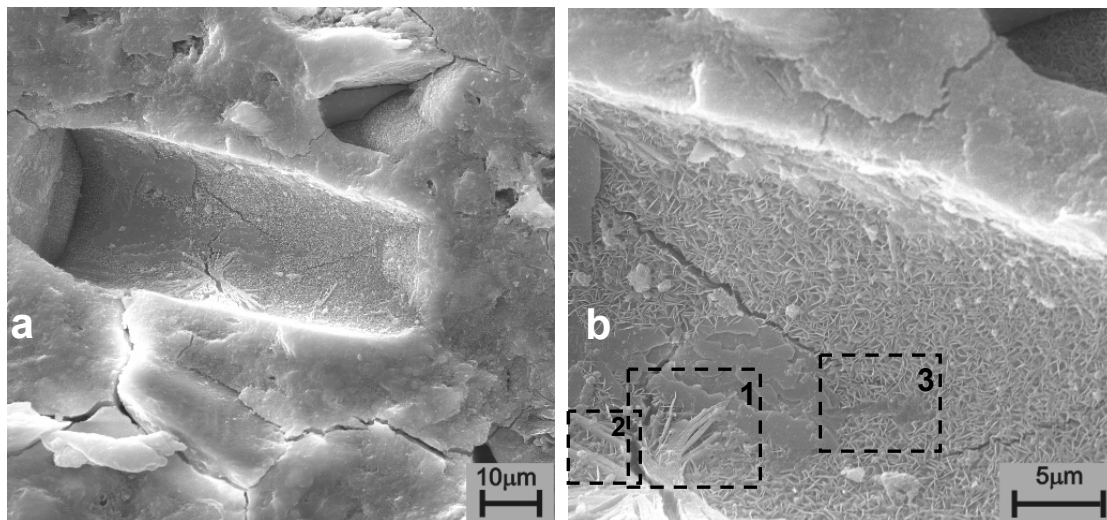


Figura 5.17 Poro típico das amostras com resíduo tratado, contendo estruturas não encontradas em A – REF (“a”) e detalhe da sua região central (“b”).

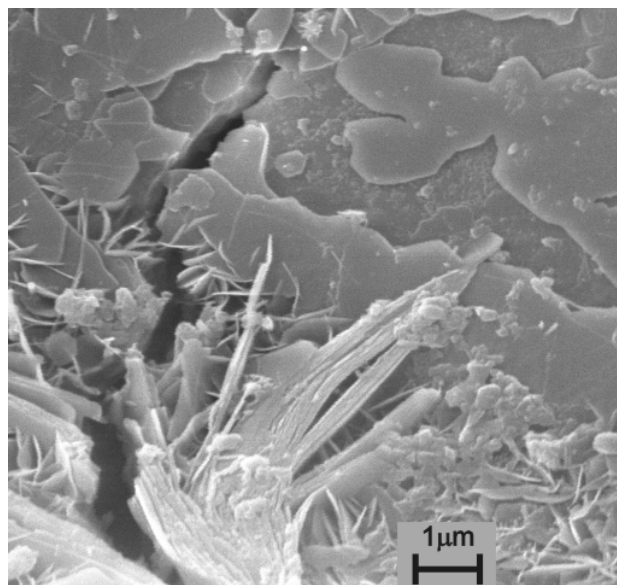


Figura 5.18 Detalhe 1 da figura 5.17 – b.

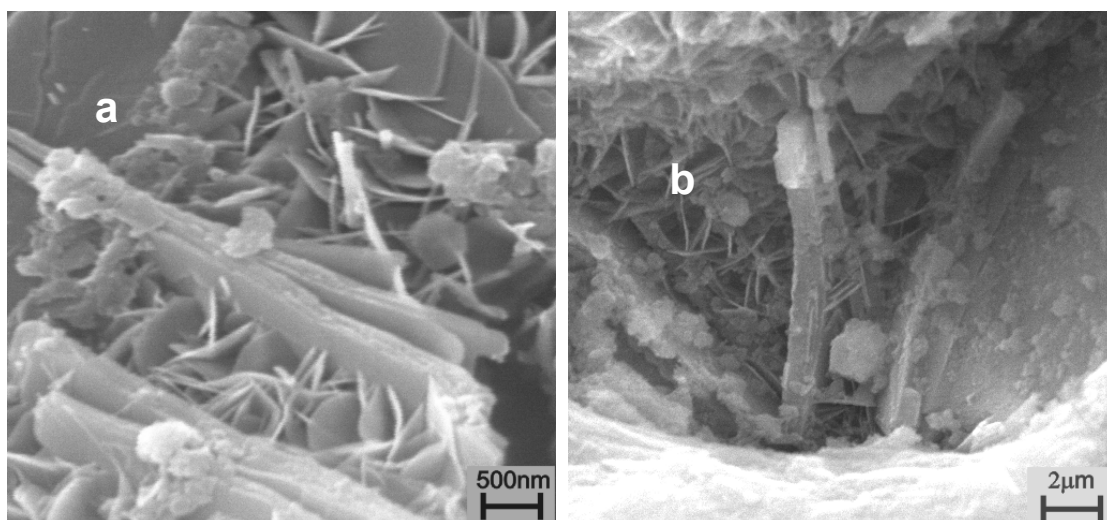


Figura 5.19 Estrutura lamelar encontrada em A – RT 2/1 (“a” corresponde ao detalhe 2 da figura 5.17; “b” foi visualizada em uma outra região).

Em praticamente todos os poros das pastas que continham resíduo, foi encontrada em grande quantidade uma estrutura em forma de cristais folheados, retratada na figura 5.20. Por sua semelhança com a estrutura do fosfato de cálcio, e em razão da detecção por DRX de várias fases deste composto, presume-se que se trata realmente do resultado da reação entre o cálcio do cimento e o fosfato proveniente do ácido fosfórico.

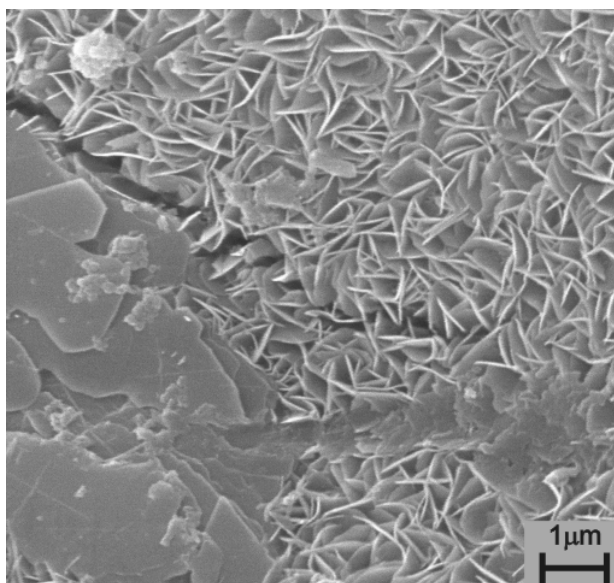


Figura 5.20 Detalhe 3 da figura 5.17 – b; a estrutura assemelha-se àquela do fosfato de cálcio.

Por fim, um outro aspecto comumente encontrada em A – RT 1/1 e A – RT 2/1 é caracterizado por um conjunto de fibras longas, cuja disposição desordenada levar a crer que não resulta do crescimento de alguma estrutura do cimento. Estas fibras, conforme pode-se ver na figura 5.21, aparentam ser as mesmas que formam a serragem de couro, que foram dissolvidas pelo ácido fosfórico e dispersas por toda a matriz. Deve-se comparar especialmente as fibras da figura 5.21 – b com aquelas da figura 5.6 – b.

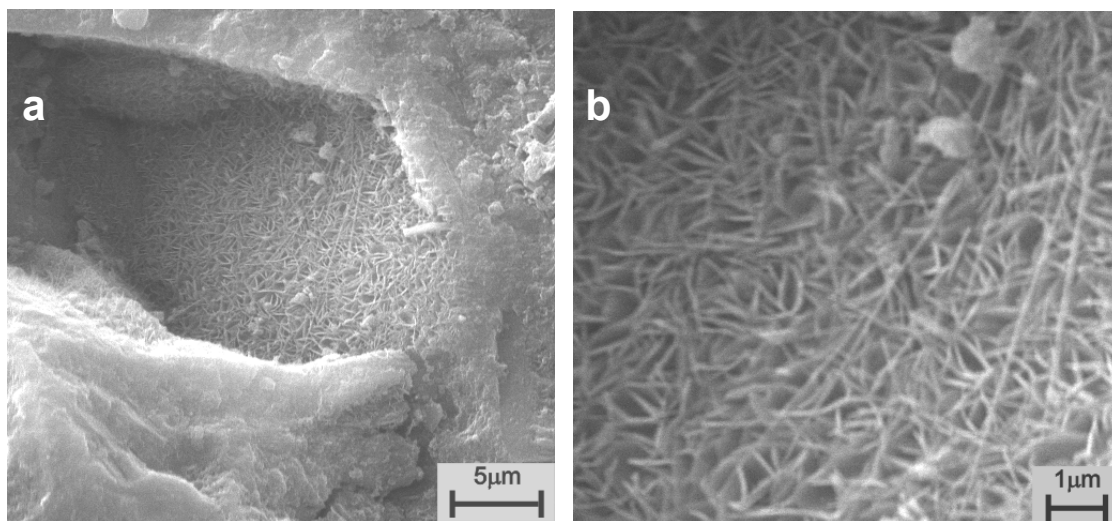


Figura 5.21 Seqüência de longas fibras, proveniente do couro dissolvido, no interior dos poros das amostras contendo RT (“a”) e detalhe da sua região central (“b”).

Nas pastas com resíduo, as microanálises pontuais realizadas para definição das estruturas não detectaram a presença de cromo especificamente em nenhuma delas. Para tal determinação, o teor de cromo precisa ser algumas vezes superior ao presente na serragem incorporada.

5.2.3 Consideração sobre custos

É necessário afirmar inicialmente que o estudo desenvolvido para o tratamento da serragem de couro com ácido fosfórico - e seu posterior emprego em argamassas -, mostrando-se viável em escala laboratorial, necessita de algumas considerações técnicas antes de sua execução em uma planta-piloto. Um exemplo é a necessidade de se avaliar as emissões gasosas (odor, composição, etc.) que podem resultar da dissolução de uma grande quantidade de resíduo em ácido.

Em nível laboratorial, o custo do pré-tratamento compreende essencialmente a aquisição do ácido fosfórico: na produção do RT – 2/1, é necessário 1 kg de ácido fosfórico para cada 2 kg de serragem de couro; assim, o tratamento de uma tonelada de serragem exigiria 500 kg de ácido. O galão de 35 litros (= 57,75 kg) de ácido fosfórico foi adquirido por R\$ 70, o que significa que o tratamento de uma tonelada de resíduo custaria, a princípio, aproximadamente R\$ 600. Estes cálculos encontram-se sintetizados na tabela 5.10. A diluição do ácido poderia proporcionar maior rendimento e redução deste valor, necessitando de verificação experimental para comprovar o poder de dissolução que o ácido diluído teria sobre a serragem de couro.

Tabela 5.10 Custo aproximado para tratamento de 1 ton de serragem.

Preço de aquisição do ácido fosfórico (35 L = 57,75 kg)	R\$ 70
Consumo de ácido para tratamento de 1 t de serragem (produção de RT – 2/1)	500 kg
Custo inicial do tratamento de 1 t de serragem (a diluição do ácido ou a utilização de resíduos industriais ácidos reduziriam consideravelmente este valor)	R\$ 606

Este custo por tonelada é superior àquele pago para destinar o resíduo para aterro industrial: conforme CONTADOR JÚNIOR [26], citando como fonte a revista Courobusiness, a classificação do resíduo de couro com cromo como classe I faz com que sejam pagos entre 250 reais a 400 reais por tonelada de resíduo sólido para deposição em aterro. Entretanto, deve-se somar a este

valor os custos com transporte desde os locais produtores até tais aterros: como exemplo, no caso da geração em Bocaina (SP), os resíduos são destinados a um aterro industrial na cidade de Paulínia (SP), distante quase 200 km.

Um aspecto importante a ser destacado é a limitação da capacidade dos aterros. Dentro de alguns anos, esta solução será inviável tanto do ponto de vista ambiental como econômico, de modo que novas destinações precisam ser aprimoradas e utilizadas, mesmo sendo, em um primeiro instante, relativamente mais onerosas. A substituição do ácido fosfórico que foi empregado nesta metodologia, comercialmente encontrado, por outro tipo de pureza inferior, podendo mesmo ser um resíduo de algum processo industrial, reduziria ainda mais os custos por tonelada de serragem. O orçamento de uma unidade de tratamento, contando com caldeira, misturadores, etc., foge ao escopo deste trabalho.

O problema da serragem de couro já é pronunciado em algumas regiões do país, chamando a atenção dos órgãos de fiscalização ambiental e forçando as empresas produtoras a adotarem uma postura reativa ante esta questão. Esforços para minimização da geração da serragem, bem como alternativas tecnológicas de reutilização, como a sugerida neste projeto, devem ser somados visando a sustentabilidade ambiental deste setor produtivo e a redução de impactos de escala ainda maior no futuro.

6 CONCLUSÕES

A dissolução da serragem (raspa) de couro em ácido fosfórico e sua posterior incorporação em argamassa de cimento Portland apresenta-se como mais uma alternativa tecnológica para destinação deste resíduo.

A serragem dissolvida em ácido fosfórico formou o chamado “resíduo tratado” (RT), cuja máxima proporção em massa utilizada neste trabalho foi de duas partes de resíduo para uma de ácido. Nas condições empregadas, valores superiores a este formavam um produto de viscosidade elevada, praticamente um gel, que dificultava sua dosagem em argamassa, além de exigir em sua preparação um grande tempo de aquecimento e mistura até completa dissolução das fibras protéicas da raspa de couro.

Foi observado um retardo acentuado do tempo de pega das pastas contendo resíduo tratado (10% da massa de cimento), motivado essencialmente pelo ácido fosfórico – provavelmente já em forma de fosfato – utilizado no pré-tratamento. Este retardo é o principal responsável pelo menor resultado de resistência à compressão dos corpos-de-prova com RT em relação ao lote padrão em cada uma das idades avaliadas; observou-se que esta diferença foi diminuindo ao longo do tempo, como resultado da continuidade do processo de hidratação dos lotes com resíduo, necessitando-se de medições em idades mais avançadas (além de 91 dias).

O pequeno aumento da porosidade em composições com adição de resíduo tratado (ainda que também tenha sido um fator limitante para se atingir resistência igual àquela apresentada pela argamassa convencional) constituiu-se em uma importante constatação de que o pré-tratamento do resíduo é necessário antes da sua incorporação, pela boa distribuição da fase de poros e melhor mistura à pasta que seu estado líquido propicia, em relação à adição da serragem “in natura”, sólida.

Sob o ponto de vista da microestrutura, foi constatada por difração de raios X uma menor formação da portlandita nas pastas contendo RT, tanto em função do retardo das reações com os componentes do cimento, conforme mencionado, como pela formação de diversas fases de fosfato de cálcio. Estas fases não aparentam ter influência negativa na resistência mecânica da matriz.

Observadas em microscópio eletrônico de varredura, as amostras contendo resíduo apresentavam como diferença em relação à pasta convencional a presença de longas fibras, semelhantes às aquelas formadoras da serragem de couro, além de algumas estruturas ainda não satisfatoriamente identificadas contidas no interior dos poros.

Uma vez que o cromo é o elemento contido na raspa de couro que faz deste resíduo problemático ao meio ambiente, sua insolubilidade na matriz de cimento foi julgada como essencial para a avaliação satisfatória desta tecnologia. Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização certificaram que, para as dosagens estabelecidas, o cromo permanece estabilizado quimicamente na matriz. Ainda que não tenha sido possível estabelecer quais dos mecanismos descritos na literatura foram decisivos para tal estabilização, este comportamento é visto como um dos principais pontos positivos desta alternativa tecnológica, cujos custos devem ser avaliados à luz da sustentabilidade ambiental.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A realização deste trabalho permite sugerir como trabalhos futuros os seguintes estudos:

- Avaliar a resistência das argamassas contendo serragem de couro tratada em idades superiores a 91 dias, bem como realizar um estudo de durabilidade com ensaios de envelhecimento acelerado;

- Verificar a viabilidade da produção de resíduo tratado com maior teor de serragem ao ácido fosfórico (RT 3/1 ou RT – 4/1, por exemplo);

- Verificar os efeitos da adição de um teor maior de resíduo tratado à argamassa (superior a 10% da massa de cimento), utilizando-se de aditivos plastificantes para compensar a perda de trabalhabilidade;

- Adicionar à argamassa uma solução de couro não curtido dissolvido, para eliminar possíveis efeitos dos componentes inorgânicos formadores do couro curtido (cromo, sódio, etc.);

- Adicionar o resíduo tratado ao clínquer, e não ao cimento, verificando se o RT pode substituir os produtos comumente usados pela indústria cimenteira com retardadores de pega;

- Caracterizar qualitativamente / quantitativamente os gases gerados na dissolução da serragem e principalmente no momento da mistura do resíduo tratado à argamassa;

- Pesquisar resíduos ácidos industriais (principalmente aqueles com grande teor de ácido fosfórico) que permitam dissolver a serragem e incorporá-la em argamassa, sem que haja comprometimento de suas propriedades, além de tentar tratar o resíduo com o ácido fosfórico diluído;

- Estudar a adição de resíduo tratado em corpos de prova de concreto;

- São recomendadas ainda pesquisas com outros dois resíduos das indústrias de processamento de couro: as aparas de couro curtido e o lodo da estação de tratamento, ambos com grande geração diária.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS - ABETRE. Disponível em: www.abetre.org.br. Seção “Sala da Imprensa”. Acessado em out 2005.
- [2] FURTADO, M. Destino limpo para o lixo industrial. Revista Química e Derivados, ed 387, out 2000.
- [3] PINTO, C.A. Estabilização por solidificação em cimento do resíduo do curtimento do couro contendo cromo. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo (SP). 2001, 90p
- [4] CORRÊA, A. R. O complexo coureiro-calçadista brasileiro. BNDES Setorial 14, set 2001. Disponível em www.bndes.gov.br. Acessado em ago 2005.
- [5] CAMARGO, B. À Flor da Pele. Repórter Brasil, jun. 2005. Disponível em www.reporterbrasil.com.br. Acessado em ago 2005.
- [6] DUCHESNE, J.; LAFOREST, G. Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders. Cement and Concrete Research, 34, 2004, 1173-1177.
- [7] LIN, C.K.; CHEN, J.N.; LIN, C.C. An NMR and XRD study of solidification / stabilization of chromium with Portland cement and β -C₂S. Journal of Hazardous Materials, 48, 1996, 137-147.
- [8] GLASSER, F.P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. Journal of Hazardous Materials, 52, 1997, 151-170.
- [9] 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, 56, 1997, 21-34.
- [10] YOUNG, C.E.F.; LUSTOSA, M.C.J. Meio ambiente e competitividade na indústria brasileira. Revista de Economia Contemporânea, 5 (especial): 231-259, 2001.
- [11] CASTRO, F. Fiema mostra soluções locais para passivos. Revista Química e Derivados, ed 432, nov 2004.
- [12] FURTADO, M.R. Aterros especiais: oferta responsável não impede descarte em lixões. Revista Química e Derivados, ed 434, fev 2005.

- [13] FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL - FEPAM. Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, mai 2003.
- [14] FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. – FEAM. Inventário estadual de resíduos sólidos industriais de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2003.
- [15] FURTADO, M. Passivo de resíduos supera estimativas. Revista Química e Derivados, ed 412, fev 2003.
- [16] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT: NBR 10004. Resíduos sólidos - Classificação. 2004. 71p
- [17] CASTRO, F. ABNT modifica normas para classificação de resíduos. Revista Química e Derivados, ed 433, jan 2005.
- [18] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE COMPONENTES PARA COURO, CALÇADOS E ARTEFATOS – Assintecal. Disponível em www.assintecal.org.br. Seção “Publicações”. Acessado em ago 2005.
- [19] PERES, J.G.M. Viabilidade de utilização da serragem de couro para fins de obtenção de um material alternativo de construção. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP). 2004. 100p.
- [20] PACHECO, J.W.F. Curtumes. Série P+L. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo (SP). 2005. 76p.
- [21] DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. Revista Química Nova, Vol. 28, nº. 3, 2005. 433-437.
- [22] CASTRO, F. Clientes europeus exigem tirar cromo do curtimento. Revista Química e Derivados, ed 431, out 2004.
- [23] FUJIKAWA, E.S. Incorporação do resíduo “serragem cromada” em materiais de construção civil. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Bauru (SP). 2002. 80p.
- [24] INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL – IPPC. Joint Research Centre – European Commission. Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins. Sevilha,

- Espanha. 2003. 214p. Disponível em: <http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169> . Acessado em jun 2006.
- [25] BASEGIO, T.M. Imobilização do íon cromo oriundo de cinzas da incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS). 2004. 108p.
- [26] CONTADOR JÚNIOR, O. Tecnologia e proteção ambiental nas indústrias de couro e calçados na Região de Jaú (SP). Dissertação (Mestrado). Centro Universitário de Araraquara, Araraquara (SP). 2004. 165p.
- [27] CASTRO, F. Curtumes aderem à onda ecológica. Revista Química e Derivados, ed 420, out 2003.
- [28] FILIBELI, A.; BUYUKKAMACI, N.; SENOL, H. Solidification of tannery wastes. Resources, Conservation & Recycling, 29, 2000, 251-261.
- [29] BRITO, A.L.F. Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba / Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande (PB). 1999. 131p.
- [30] CABEZA, L.F.; TAYLOR, M.M.; DIMAIO, G.L.; BROWM, E.M.; MARMER, W.N.; CARRIÓ, R.; CELMA, P.J.; COT, J. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. Waste Management, 18, 1998, 211-218.
- [31] MU, C.; LIN, W.; ZHANG, M.; ZHU, Q. Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis. Waste Management, 23, 2003, 835-843.
- [32] CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUME DO BRASIL – CICB. Disponível em <http://www.brazilianleather.com.br>. Seção “Estatísticas”. , Acessado em jun 2006.
- [33] RIBEIRO, K.C.R. Hidrólise de resíduos de couro curtido ao cromo. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS). 2003. 72p.

- [34] FURTADO, M. Resíduos industriais: Terceirização de serviços e tecnologia melhoram perspectivas do mercado. *Revista Química e Derivados*, ed 415, mai 2003
- [35] SILVA, C.S.; PEDROZO, M.F.M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. *Série Cadernos de Referência Ambiental*, v.5. CRA – Centro de Recursos Ambientais, Salvador (BA). 2001. 100p.
- [36] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR). Atlanta (GA), EUA. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/HEC/CSEM/chromium/> , Acessado em mai 2006.
- [37] CONNER, J.R.; HOFFNER, S.L. A Critical Review of Stabilization / Solidification Technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 28, 1998, 397-462.
- [38] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Seção Hazardous Waste. Disponível em www.epa.gov. Acessado em out 2005.
- [39] TREZZA, M.A.; FERRAIUELO, M.F. Hydration study of limestone blended cement in the presence of hazardous wastes containing Cr(VI). *Cement and Concrete Research*, 33, 2003, 1039-1045.
- [40] WANG, S.; VIPULANANDAN, C. Solidification / stabilization of Cr(VI) with cement. Leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research*, 30, 2000, 385-389.
- [41] KINDNESS, A.; MACIAS, A.; GLASSER, F.P. Immobilization of chromium in cement matrices. *Waste Management*, 14, 1994, 3-11.
- [42] FERNÁNDEZ-SEMPERE, J.; BARRUESO-MARTÍNEZ, M.L.; FONT-MONTESINOS, R.; SABATER-LILLO, M.C. Characterization of tannery wastes. Comparison of three leachability tests. *Journal of Hazardous Materials*, 54, 1997, 31-45.
- [43] OMOTOSO, O.E.; IVEY, D.G.; MIKULA, R. Characterization of chromium doped tricalcium silicate using SEM/EDS, XRD and FTIR. *Journal of Hazardous Materials*, 42, 1995, 87-102.
- [44] _____. Containment mechanism of trivalent chromium in tricalcium silicate. *Journal of Hazardous Materials*, 60, 1998, 1-28.

- [45] FERNÁNDEZ-OLMO, 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*, 31, 2001, 1213-1219.
- [46] PALOMO, A.; PALACIOS, M. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. Part II. Stabilisation of chromium and lead. *Cement and Concrete Research*, 33, 2003, 289-295.
- [47] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT: NBR NM 248. Agregados - Determinação da composição granulométrica. 2003. 6p.
- [48] _____. NBR NM 43. Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. 2003. 8p.
- [49] _____. NBR NM 65. Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. 2003. 4p.
- [50] _____. NBR NM 52. Agregado miúdo - Determinação de massa específica e massa específica aparente. 2003. 6p.
- [51] _____. NBR NM 18. Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. 2004. 4p.
- [52] _____. NBR 7215. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. 1996. 8p.
- [53] _____. NBR 13279. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. 2005. 9p.
- [54] LEA, F.M. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3. ed. Glasgow: Edward Arnold Publishers Ltd, 1970. 727 p.
- [55] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT: NBR 13276. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. 2005. 3p.
- [56] _____. NBR 13278. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. 2005. 4p.

- [57] _____. NBR 7222. Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos. 2004. 3p.
- [58] CALISTER JUNIOR, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução. LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2002. 589p.
- [59] MEHTA, P.K. ; MONTEIRO, P.J.M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo, Pini, 1994. 573p
- [60] _____. NBR 9778. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. 2005. 4p.
- [61] _____. NBR 10005. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. 2004. 16p.
- [62] _____. NBR 10006. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. 2004. 3p.
- [63] ALVAREZ, R.; EVANS, L.A.; MILHAM, P.J.; WILSON, M.A. Effects of humic material on the precipitation of calcium phosphate. *Geoderma*, 118, 2004, 245-260.
- [64] CHARRIÈRE, E.; TERRAZZONI, S.; PITTET, C.; MORDASINI, Ph.; DUTOIT, M.; LEMAÎTRE, J.; ZYSSET, Ph. Mechanical characterization of brushite and hydroxyapatite cements. *Biomaterials*, 22, 2001, 2937-2945.