

## Avaliação da integridade e durabilidade de matriz de cimento contendo lodo de curtume

V. N. Simões<sup>1\*</sup>; A. N. S. Braga<sup>2</sup>; A.L.F. Brito<sup>1</sup>

1 - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande— Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

2 - Coordenação de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Piauí– -Av. Universitária, s/n Campus Ministro Petrônio Portella,– Ininga – Teresina, PI– Brasil

((Recebido em 24-06-2018; aceito em 09-04-2019)

veruskasimoes@hotmail.com

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

A disposição adequada de resíduos passou a ser primordial para a preservação ambiental, surgindo a necessidade e desenvolverem mecanismos para minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos no ambiente. Mediante o exposto este trabalho teve como objetivo análise da técnica de estabilização por solidificação para o tratamento do resíduo sólido industrial lodo de curtume como alternativa viável e econômica para o tratamento de contaminantes perigosos, antes de sua disposição final. Foram elaboradas amostras com teor de 20% em massa de resíduo agregado para obtenção de corpos de prova e também o de cimento Portland como aglomerante com 7 dias de tempo de cura. Os materiais avaliados apresentaram resultados satisfatórios na resistência à compressão, na capacidade de absorção de água e na umidificação/secagem. A estabilização por solidificação mostrou-se eficaz nos tratamentos do resíduo de curtume, obtendo valores de acordo com os limites máximos e mínimos permissíveis pela legislação.

**Palavras-chave:** Solidificação; resíduo de curtume; integridade e durabilidade

### Abstract:

The proper disposition of waste has become primordial for environmental preservation, resulting in the necessity to develop mechanisms to minimize the impacts resulting from the disposal of these wastes in the environment. Through the above, this work aimed at analyzing the solidification by stabilization technique for the treatment of industrial solid waste Tannery Sludge as a viable and economical alternative for the treatment of dangerous contaminants, before its final disposal. Samples with 20% by mass of aggregate residue were prepared to obtain proof bodies and Portland cement as a binder with 7 days of curing time. The evaluated materials presented satisfactory results in the compressive strength, in the water absorption capacity and the humidification/drying. The stabilization by solidification was effective in the treatments of the tannery residue, obtaining values according to the maximum and minimum limits allowed by the legislation.

**Keywords:** Solidification; Tannery residue; Integrity and durability

### Introdução

As indústrias de curtume têm grande participação no impacto ao meio ambiente. Fato este proporcionado por utilizarem um grande número de substâncias químicas poluidoras em suas etapas de processamento. Essas etapas vão desde o recebimento das peles, secagem, curtimento e outras preparações do couro [1,2].

Os resíduos gerados pelas atividades industriais crescem em importância no cenário ambiental, uma vez que são produzidos por vários tipos de indústria, tais como a metalúrgica, a química, a petroquímica, a papelaria, a alimentícia, etc. Tais resíduos são bastante variados, podendo ser representados por cinza, lodo

óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plástico, papel, madeira, fibras, borracha, metais, escórias, vidro, cerâmica e outros [3]. Estes representam uma produção de milhões de toneladas por dia em todo o mundo. Assim, a disposição adequada de resíduos passou a ser primordial para a preservação ambiental, surgindo a necessidade de se desenvolverem mecanismos para promover a conscientização e a busca de soluções para a implantação de tecnologias capazes de, a um só tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos [4]. Uma alternativa de destinação correta de resíduos industriais é a solidificação de resíduos utilizando cimento.

A classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características, podendo ser dividida entre Resíduos de Classe I que são classificados como perigosos em função de suas características intrínsecas de inflamabilidade e corrosividade; Resíduos de Classe II A são os resíduos não inertes que tem como propriedades principais a biodegradabilidade e combustibilidade e os Resíduos de Classe II B que são os Inertes, por suas características não oferecem riscos ao meio ambiente [5,6].

As indústrias de curtumes estão entre as maiores geradoras de resíduos sólidos no segmento industrial [7]. Uma das principais características dos efluentes de curtumes é presença de cromo potencialmente tóxico. Os resíduos sólidos contaminados com cromo, além de serem produzidos em grande quantidade, são classificados como resíduos sólidos Classe I-perigosos, devido à elevada quantidade de cromo utilizada durante o processo de tratamento. Uma alternativa de destinação correta de resíduos industriais é a solidificação de resíduos utilizando cimento [8]. A técnica de solidificação é empregada em muitos casos como uma alternativa de uso fácil e de custo razoável, esta técnica visa transformar os resíduos em materiais com melhores características físicas e de manuseio e principalmente, eliminar ou restringir a capacidade de solubilização dos contaminantes perigosos neles presentes, desintoxicando os resíduos e tornando-os menos deletérios ao meio ambiente [9].

O lodo de curtume vem sendo submetido a vários processos de tratamentos. Swarnalatha et al., (2008) utilizaram como técnica de tratamento do lodo primário da indústria de curtume, após ser incinerado a 800°C, o processo de estabilização por solidificação (E/S). De acordo com Swarnalatha et al., (2008), os resultados para o parâmetro resistência à compressão variou entre 85 a 156 Kg.cm-2 o que corresponde a uma variação entre 8,5 a 15,6 MPa [10].

De acordo com Ferrari (2009), uma tonelada de pele salgada gera 150 a 350 kg de couros acabados. Desse montante de produto acabado uma demanda de impactos ambientais são gerados como elevado consumo de energia e água bem como, elevada carga poluidora presente nos efluentes dos vários processos. Os efluentes, por sua vez, são tratados na Estação de Tratamento de Efluentes – ETE do próprio curtume, na qual gera uma quantidade expressiva de lodo. Aproximadamente 130 kg de matéria seca por tonelada de couros processados são gerados, o que corresponde a 650 kg de lodo por tonelada de pele salgada [11].

Assim sendo, a reutilização dos resíduos sólidos industriais após serem submetidos ao processo de E/S só será viável uma vez que, nos mesmos ocorra a conversão dos resíduos sólidos industriais da Classe I para Classe IIB. Este processo, quando aplicado a esses resíduos retém os contaminantes impedindo a lixiviação dos mesmos para o meio ambiente sendo, portanto, uma forma adequada de tratar os resíduos sólidos industriais.

Este trabalho tem por objetivo de avaliar a integridade e durabilidade da matriz de cimento com tendo lodo de curtume usando a Estabilização por solidificação.

### **Materiais e Métodos**

A caracterização do lodo de curtume foi realizada mediante as análises físicas de: (i) Determinação dos Sólidos Totais (ST), ii) Sólidos Totais Voláteis (STV), iii) Sólidos Totais Fixos (STF), iv) Umidade (%H<sub>2</sub>O), e v) pH as quais seguiram recomendações da APHA(2005). [12]

Os materiais utilizados para a preparação dos corpos de prova foram: Cimento Portland do tipo CP II-E 32, o lodo, que foi coletado em Leito de secagem, adquirido junto ao CTCC– Centro Tecnológico de Couro de Calçado – Albano Franco, Campina Grande – PB, areia fina e água destilada.

Para cada estudo realizado utilizou-se corpos de prova com resíduo e sem resíduo. Inicialmente procede a pesagem do material dos quatro materiais conforme as composições sugeridas pela ABNT - NBR 7215 e utilizando o Protocolo de avaliação de materiais de Brito, (2007) [8,13].

Todas as matrizes foram produzidas com um traço de 1:2 Cimento, areia aproximadamente 50ml de água destilada incorporada para cada Corpo de Prova. Foram utilizados 20% de resíduo de lodo de curtume. Os materiais foram pesados em balança digital de dois dígitos.

Depois foi misturado em um recipiente de plástico até a formação de uma mistura uniformemente umedecida e homogênea.

A mistura foi então colocada em moldes cilíndricos de aço para a confecção do corpo de prova. Previamente os moldes foram lubrificadas com óleo mineral para um melhor desmolde dos corpos de Prova. Após 24h foram desmoldados.

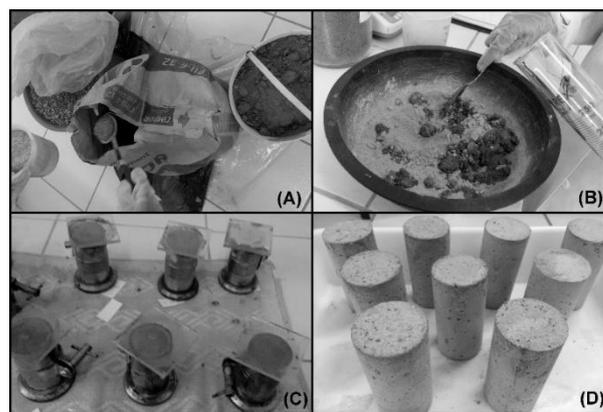


Figura 1- Fotos da preparação dos corpos de prova preparados em moldes cilíndricos da aço.

Os corpos de prova secos foram acomodados em uma bandeja por um período de 7 dias de tempo de cura para finalmente serem realizados os ensaios referentes aos critérios de integridade e durabilidade. Foi feita uma seleção dos melhores corpos de prova, para

isso realizou-se uma avaliação de alguns parâmetros; as peças que tiveram porosidade acentuada, deformações e perdas de bordas aparentes foram desprezadas.

Na Figura 1 é mostrada a sequência de preparação dos corpos de prova, onde I(a) apresenta o aglomerante (cimento CII, Areia), na figura I(b) é mostrada a massa sendo formada a partir da mistura entre o aglomerante, o contaminante e a água destilada, na figura I(c) é apresentada a massa preparada já acondicionada nos moldes cilíndricos, na figura I(d) são apresentados os corpos de prova desmoldados, após o tempo de cura, para posterior realização dos ensaios.

As medidas de resistência à compressão foram realizadas com um corpo de prova com resíduo lodo de curtume e sem o resíduo, com tempo de cura de 7 dias. Os corpos de prova foram colocados, individualmente, diretamente sobre o prato inferior da prensa, de modo a ficarem rigorosamente centrados em relação ao eixo de carregamento. Os corpos de prova foram submetidos a cargas axiais de compressão com velocidade controlada.

O cálculo da resistência a compressão, em MPa, foi realizado dividindo a carga de ruptura pela área da seção do corpo de prova de acordo com as normas da ABNT (1996) [8].

$$RC = \frac{F}{A} \quad (1)$$

No ensaio para a capacidade de absorção em água, inicialmente pesou-se o corpo de prova intacto e levou-se a estufa a 105°C por 24 horas, até a constância de massa. Em seguida, as amostras foram imersas em água a 23°C por um período de 72h, determinando as massas em intervalos de 24h, 48h e 72h. Ao término das 72h, as amostras foram colocadas em um recipiente com água, por 5h, a qual teve sua temperatura elevada progressivamente até a ebulição (100°C). A primeira hora a 60°C, aumentando 10°C a cada hora. Após as 5h, retiram-se as amostras da imersão. Em seguida, deixou-se resfriar até a temperatura ambiente. Os corpos de prova foram pesados antes e depois da imersão em água, anotando-se suas massas úmidas e saturadas. O resultado foi expresso em porcentagem conhecendo-se a massa do corpo de prova após saturação em água e a massa do corpo de prova seca em estufa.

$$CAA(\%) = \frac{M_{SAT} - M_S}{M_S} \cdot 100 \quad (2)$$

No ensaio de umidificação/secagem, as amostras foram submetidas a 6 ciclos de umidificação com água a 22°C e secagem em estufa sob temperatura de 105 ± 5°C e umidificação por 24h.

O cálculo para perda de peso é expresso pela diferença entre o peso natural da amostra e o peso da amostra após a umidificação dividido pelo peso natural da amostra. O Resultado final é dado em porcentagem.

$$\% Perda de Peso = \frac{Pamostnat - Pamostciclo}{Pamostnat} \cdot 100 \quad (3)$$

## Resultados e discussão

Inicialmente, foram caracterizados os aglomerantes como o cimento Cimpopor, a areia e o lodo de curtume, conforme constam nas Tabelas I, II e III.

Conforme a ABNT - NBR - 11578 (1991), o cimento CP II - E 32 deve ter em sua constituição 94% de clínquer, 56% de gesso, além de 6 a 34% de escória[14]. A alta concentração de DQO presente no extrato lixiviado do cimento, pode estar relacionada a quantidade de areia adicionada ao calcário do cimento.

Tabela I. Caracterização: Cimento CIMPOR - CP II-E 32

AGLOMERANTE	ST	STF	STV	U	pH	DQO <sup>1</sup>	DQO <sup>2</sup>	DQO <sup>1</sup>	DQO <sup>2</sup>
	%				(mg.L <sup>-1</sup> )		(mg.kg <sup>-1</sup> )		
CPC - CIMPOR	98,2	98,9	1,1	1,81	8,2	1010	150	20200	600

LEGENDA: ST: Sólidos Totais; SF: Sólidos Totais Fixos; SV: Sólidos Totais Voláteis; U: Umidade; DQO: Demanda Química de Oxigênio.\*Valor em função do teor de ST; 1:DQO do Extrato Lixiviado; 2: DQO do Extrato Solubilizado. FONTE: Dados da pesquisa, 2017.

De acordo com a Tabela I, as altas concentrações relacionados aos sólidos totais presentes no cimento Cimpopor devem-se ao elevado teor de matéria seca e baixa umidade. Já os sólidos totais fixos devem-se ao teor de compostos inorgânicos como, por exemplo, a areia adicionada ao cimento. Logo, a baixa concentração dos sólidos totais voláteis deve-se à pouca quantidade de matéria orgânica que, no cimento, encontra-se em teores baixos conforme a concentração de DQO no extrato lixiviado. O pH mostrou-se alcalino, fato esse verificado em função da presença de portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), a qual é formada a partir da hidratação seca do clínquer e dentro da faixa estabelecida pela ABNT NBR - 11578 (1991) [14]. Por fim, o cimento utilizado apresentou baixa porcentagem de umidade.

Tabela II. Caracterização física do Lodo do Curtume Albano Franco: Campina Grande.

CONTAMINANTE	% ST	% STF*	% STV*	% U	pH
LODO DE CURTUME	98,2	84,7	15,3	17,4	7,22

LEGENDA: ST: Sólidos totais; SF: Sólidos fixos; SV: Sólidos voláteis; U: Umidade. \*Valor em função do teor de ST.

FONTE: Dados da pesquisa, 2017.

Na Tabela II, encontram-se os valores referentes à caracterização física do lodo de curtume relacionada aos sólidos totais e suas frações bem como o teor de umidade e o pH.

De acordo com a Tabela II, o valor de pH encontrado situou-se na faixa de 7,2 estando dentro do limite recomendado pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA) Resolução N° 430 [15]. Muniz et al.[16], propuseram analisar o lodo de curtume e, nessa época, encontrou-se um pH em torno de 8,5. Entretanto, de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)[15] e NT-202.R-10 [17], ambos valores de pH encontram-se dentro dos padrões para lançamento. Com relação aos sólidos totais e suas frações, os valores encontrados foram, aproximadamente, 98,2% ST; 15,3

STV% e 84,7%STF e para umidade um valor aproximado de 17,4% [15, 16,17].

Vale ressaltar que o valor de 98,2% representa a massa total seca, deste total 84,7% representam os sólidos totais fixos, ou seja, o material inorgânico e 15,3% representam a fração relacionada aos sólidos totais voláteis, ou seja, a matéria orgânica presente no lodo. Já com relação à umidade, ela foi de 17,4%, sendo considerada alta em virtude do tempo de exposição do lodo de curtume.

Na Tabela III, constam os resultados da caracterização da areia utilizada como aglomerante e classificada como agregado miúdo para os parâmetros sólidos totais e suas frações, umidade e pH.

Já na Tabela IV, constam os resultados da caracterização da areia utilizada como aglomerante e classificada como agregado miúdo para o parâmetro demanda química de oxigênio para os extratos lixiviados e solubilizados.

De acordo com a Tabela IV, a areia utilizada como aglomerante, apresentou as concentrações de sólidos totais e suas frações elevadas, fato este também observado com relação à concentração de DQO obtida no extrato lixiviado e no extrato solubilizado uma diminuição da concentração deste contaminante.

#### *Resistências à compressão*

Na Tabela V, estão apresentados os resultados obtidos nos dois tratamentos: Corpo de prova com o resíduo de lodo de curtume e um outro apenas com cimento e areia.

O material solidificado apresentando valores superiores a 1MPa poderá ter diversas utilizações como materiais de base e cobertura em obras de pavimentação e como material de construção civil, como confecção de tijolos, blocos, agregados e peças de concreto com ou sem função estrutural. Para ser disposto em aterro de resíduos industriais perigosos, deve ter no mínimo 0,8 MPa de resistência à compressão. Se o material apresentar resistência à compressão menor que 1MPa, sua utilização será controlada e dispostas em aterro de resíduos não perigosos [8]. Neste caso, a concentração do contaminante deve ser quantificada para decidir a rota final a ser seguida.

Observa-se que os corpos de provas em que o aglomerante é o cimento Portland comum tiveram uma maior resistência à compressão. Ambos foram aprovados no teste de resistência a compressão.

Brito [13] corrobora com a ideia de que, tendo as matrizes cimentícias apresentado resistência à compressão superiores a 1 MPa, elas apresentaram boa integridade física e, desse modo, tanto sua utilização quanto sua disposição em aterros de resíduos não perigosos devem ser controladas. Tais materiais poderão não apenas ser utilizados para confecções de blocos cimentícios para pavimentação, mas, sim, em diversas outras aplicações, tais como: materiais de base e cobertura em obras de pavimentação, confecção de tijolos, agregados e peças de concreto com ou sem função estrutural [13].

É conveniente ressaltar que o material só será estabilizado por solidificação caso seja aprovado também nos ensaios de capacidade de absorção de água, umidificação e secagem, lixiviação e solubilização, conforme afirma Brito [13].

Dias [18] e Patel e Pandey [19] afirmam que a redução na resistência à compressão, talvez, deva-se à presença de certos compostos de sais de chumbo presentes no resíduo, os quais prejudicam as reações de hidratação do cimento responsável pela resistência.

Ferrari et al.[11] afirmam que ao tratar resíduo de areia de fundição e lodo de curtume pelo processo de estabilização por solidificação, em várias porcentagens, mas em um mesmo tempo de cura de 7 dias, também obtiveram valores de resistência à compressão superiores a 1 MPa chegando a variar de 1,35 MPa a 8,78 MPa correspondendo, respectivamente, aos traços 1:1 e 1:8.

#### *Capacidades de absorção de água*

Na Tabela VI, estão as massas obtidas de acordo com o tempo de imersão. De acordo com os resultados obtidos na Tabela VI, foi calculada a porcentagem de absorção conforme a Tabela VII.

No ensaio de capacidade de absorção de água, que avalia porosidade do material, o limite máximo de água permissível nos poros é de 40% [20].

A partir dos dados apresentados na Tabela VII, verifica-se que tanto o corpo de prova com resíduo como o sem resíduo foram aprovados nos ensaio de capacidade de absorção de água, pois todos os resultados ficaram dentro dos limites máximos permissíveis estabelecidos. Observa-se também que o corpo de prova com resíduo de lodo de curtume absorve mais água que o sem resíduo.

Ao estudar a capacidade de absorção em relação à porcentagem, ficou comprovado que quanto mais resíduo maior a quantidade de água absorvida devido ao grande espaço poroso formado.

#### *Umidificação e secagem*

Este teste é de grande importância para a avaliação do grau de solidificação, pois ele verifica a perenidade ou estabilidade ao longo do tempo dos corpos de prova a partir de seis (6) ciclos de umidificação e secagem.

Na Tabela VIII, estão as massas obtidas de acordo com o tempo de imersão.

Na Tabela IX, estão os valores de umidificação e secagem de água para cada experimento.

Após seis ciclos de umidificação e secagem, a perda em peso não deve ser superior a 15% do seu peso inicial. Portanto o valor encontrado está dentro do limite máximo permissível.

#### **Conclusões**

Em função dos resultados, pode-se concluir, dentro das condições experimentais trabalhadas, que o cimento Portland comum e o resíduo de lodo de curtume podem ser usados como aglomerante na estabilização por solidificação de resíduos perigosos. Na avaliação da integridade e durabilidade do material estabilizado e

solidificado, utilizando como parâmetro a resistência à compressão, ambos foram aprovados, porém o corpo de prova sem resíduo apresentou um melhor resultado. Tanto os materiais contaminados com resíduos de lodo de curtume quanto os avaliados sem os resíduos foram aprovados nos ensaios de umidificação/secagem e capacidade de absorção de água. Do ponto de vista econômico, a E/S em matrizes de cimento com lodo de curtume é considerada vantajosa quando comparada a outras tecnologias disponíveis, sendo que o seu produto final pode ser comercializado, diminuindo ainda mais os custos do processo; como blocos vazados ou rebocos de parede, dependendo da composição necessária para aplicação de cada material

### Referências Bibliográficas

- [1] Nunes, R. de M.; Oliveira, R. M. S. de; Benini, S. M. Avaliação do Risco do Cromo Presente no Lodo de Indústria de Curtume. VIII Fórum Ambiental da Alta Paulista. SP.v. 8, n. 12, 2012, p. 222 – 233.
- [2] Ananias, E. A.; Pacca, S.A. Tecnologias Ambientais para Curtumes e sua Adequação como Projetos do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). In: 2nd International Workshop/Advances in Cleaner Productions. São Paulo – Brazil – May 20th – 22ed, 2009.
- [3] Naumoffa, F.; Peres, C.S. Reciclagem de matéria orgânica. In: Panossian, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo, 2000.
- [4] Lucas, D; Benatti, C.T. Utilização de Resíduos industriais para a produção de Artefatos cimentícios e Argilosos empregados na construção civil. Revista em Agronegócios e Meio Ambiente. p.405-418, 2008.
- [5] NBR 10004; Resíduos Sólidos – Classificação. 2004.
- [6] NBR 10007; Amostragem de Resíduos Sólidos. 2004.
- [7] Walsh, A.R.; O'halloram, J. Chromium Specification in tannery Effluent.II Specification in the effluent and in a receiving estuary. Elsevier Science Ltd. Vol. 30, nº 10.Grã Bretanha, 1996.
- [8] ABNT NBR 7215: Associação Brasileira de Normas Técnicas Cimento Portland: Determinação da Resistência à Compressão. Rio de Janeiro, 8p, 1996.
- [9] Maragno, A.L.F.C.; Solidificação de Lodo ao Cromo de Curtume em Matriz de Cimento. Tese de Doutorado, EESC-USP, 1999.
- [10] Swarnalatha, S. et al., Safe Disposal of Toxic Chrome Buffing Dust Generated from Leather Industries. Journal of Hazardous Materials, v. 150, 2008, p. 290 – 299.
- [11] Ferrari, W. A. Guia Técnico Ambiental, 2009.
- [12] Apha. Standard Methods for the Examination of Water and Waste, 21st Ed. American Public Health, 2005.
- [13] Brito, A. L. F. Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos. 2007. 179 f. Tese de Doutorado. Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- [14] ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11578: Cimento Portland Composto: Especificações, 1991.
- [15] CONAMA – Resolução CONAMA n. 430 - Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes. Ministério do Meio Ambiente, maio de 2011.
- [16] Muniz, A. C. S.; Brito, A. L. F.; Leite, V. D.; Prasad, S. Comportamento do lodo primário de indústria de curtume no processo de codisposição aeróbia. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001, João Pessoa - PB. Saneamento Ambiental: Desafio do Século 21, 2001.
- [17] NORMA TÉCNICA Nº 202. R10 (1986). Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro – FEEMA.
- [18] Dias, J. Otimização e Limites de Avaliação Ambiental de Materiais Estabilizados por Solidificação após a Incorporação de Borra Oleosa de Petróleo. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito exigido para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Out. 2015, p. 184.
- [19] Patel H., Pandey S., Journal of Hazardous Materials (2012), p.56.
- [20] ABNT NBR 9.778: Associação Brasileira de Normas Técnicas. Argamassa e concreto endurecido – Determinação da absorção de água por imersão, Rio de Janeiro, 5p, 1987.