

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Aurea Beatriz Peron

**ENCAPSULAMENTO DO CROMO PROVENIENTE DO LODO DE
CURTUME, EM MATRIZES DE CIMENTO, VISANDO A
RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO E OS LIMITES DE
LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO**

Bauru
2008

Aurea Beatriz Peron

**ENCAPSULAMENTO DO CROMO PROVENIENTE DO LODO DE
CURTUME, EM MATRIZES DE CIMENTO, VISANDO A
RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO E OS LIMITES DE
LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista – Curso de Mestrado, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Carlos Bianchi e co-orientação Prof. M. Sc. João Carlos de Campos.

Bauru
2008

A Deus pelas maravilhas e oportunidades da vida; aos meus pais, Walter e Maria Elisa por sempre estarem comigo com um amor incondicional e meu irmão, Luis Francisco, pela participação, apoio e compreensão.

AGRADECIMENTO

A **Deus**, por estar sempre presente em minha vida, mostrando o quanto somos fortes para vencer os obstáculos da vida, encorajando e dando forças para seguir em frente.

Aos meus pais, **Walter e Maria Elisa**, por estarem sempre ao meu lado; com carinho, paciência e incentivo em toda jornada. Só tenho a agradecê-los pelo exemplo de vida e dedicação.

Ao **Professor Dr. Eduardo Carlos Bianchi** pela oportunidade e incentivo para a realização desse trabalho com sua dedicação, paciência, respeito e amizade. Agradeço muito pelo incentivo em todos os momentos, pelas palavras amigas, fazendo com que mesmo diante das dificuldades o desânimo não prevalecesse.

Ao **Professor M.Sc. João Carlos de Campos**, pela co-orientação e auxílio no desenvolvimento desse trabalho.

A amiga e companheira **Simone Cristina Caldato da Silva**, pela amizade e companheirismo nessa jornada que percorremos juntas, pelas noites acordadas; incentivando, ajudando e encorajando em todos os momentos, principalmente pelas surpresas boas no decorrer desse período, pois nunca as esquecerei. Não poderia deixar de agradecer também a princesinha **Allanis Caldato Silva**, que de uma forma muito especial me acompanhou no fim dessa jornada.

A uma pessoa especial que me ajudou muito, **Ana Paula**, mesmo longe, sempre esteve disposta e pronta a me auxiliar.

Agradeço a confiança, apoio e incentivo de todos os funcionários da **Fundação Paulista de Tecnologia e Educação – FPTE** e **Centro Universitário de Lins – UNILINS**.

Ao diretor do **Centro Tecnológico da FPTE – CETEC**, **Enaldo Pires Montanha** pela confiança e disponibilização dos laboratórios para a realização dos ensaios que fossem necessários; à **Simone Cristina Caldato** e ao **Maurício Ferreira de Macedo**, gerentes do **Laboratório de Ensaios de Materiais – LEM** e **Laboratório de Análises Químicas e Controle Industrial – LACI**.

A todos os técnicos do **LEM e LACI** pelo carinho, atenção, participação e ajuda no desenvolvimento desse trabalho, sempre dispostos a contribuir, pois sem eles não conseguiria vencer esse desafio.

Meu agradecimento e reconhecimento à **Djanira**, secretária da Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, pela sua dedicação e auxílio em todos os momentos.

A todos os **amigos** que de forma direta ou indireta contribuíram para mais uma etapa de minha vida; não irei citar nomes pois com certeza iria esquecer de alguém; a vida pode ser comparada a um trem em movimento com suas estações, paradas e descidas, e nesse trem da vida todos que passam deixam alguma coisa, levam coisas, deixam saudades e faz com que esta seja sentida. Assim, muito obrigada por ter embarcado comigo!

RESUMO

As indústrias de processamento de couros, conhecidas como curtumes ou indústrias de acabamento do couro apresentam grandes problemas ambientais. A preocupação com meio ambiente por parte dos órgãos de controle ambiental fez com que muitas indústrias implantassem sistemas de tratamentos e destinação final dos resíduos gerados por elas. Associados à necessidade de materiais compostos, impulsionada pela crescente necessidade de novas tecnologias, principalmente a que se refere às combinações entre materiais, há alternativa de incorporação do resíduo em materiais já utilizados. Entre as alternativas tem-se a incorporação do resíduo em matrizes de cimento. Neste trabalho, pretende-se encapsular o lodo residual como alternativa de co-disposição do resíduo, em matrizes de cimento, utilizando cimento CPIIF-32 em substituição parcial do agregado miúdo. O material foi coletado em um curtume na região centro-oeste do estado de São Paulo e caracterização de todos os insumos do concreto. Para os estudos utilizou-se um corpo-de-prova referência e diferentes traços de concreto com adições de lodo residual seco a uma temperatura de 150°C, com variação de 2% a 8% de resíduo em relação a areia utilizada no traço referência. Realizou-se ensaios de resistência mecânica, lixiviação e solubilização. Após a análise dos resultados, constatou-se que o resíduo pode ser considerado um plastificante na trabalhabilidade do concreto, atendendo aos limites de lixiviação e solubilização estipulados pelas normas 10005/2004 e 10006/2004.

Palavras-chave: resíduo, matriz de cimento, lixiviação, solubilização, resistência mecânica

ABSTRACT

The industries of leathers processin, known as tanneries or industries of leather's finish, present great environmental problems. The concern with environment on the part of the agencies of environmental control made with that a lot of industries implanted systems of treatments and final destination of the residues generated by them. Associates to the necessary of composed materials stimulated by the increasing necessity of new technologies, mainly the one that if it relates to the combinations between materials, there are the residue incorporation in the used material. Between the alternatives we have the incorporation of the residue in cement head offices. In this work, it intends encapsulate the residual silt as alternative of co-disposition of the residue in cement head offices, using cements CPIIF-32 in partial substitution of the small aggregate. The material was collected in a tannery in the area center-west of the state of São Paulo and characterization of all the inputs of the concrete. For the studies a test body it was used reference and traces of concrete with additions of dry residual silt in a temperature of 150°C, with variation of 2% to 8% of residue in relation to sand used in the trace reference. One the became fullfilled rehearsals of mechanical resistance, leaching and solubilization. After results of the analysis, it was verified that the residue can be considered plastificate in the management of the concrete, taking care of to the leaching and solubilization limits stipulated by norms 10005/2004 and 10006/2004.

Word-key: *residue, cement head office, leaching, solubilization, mechanical resistance*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Diagrama de Pourbaix.....	28
Figura 2. Esquema de recuperação do cromo de banhos residuais de curtumes, com uso de filtro prensa para separação do precipitado de cromo.....	32
Figura 3. Unidade de Processo de Estabilização por solidificação.....	38
Figura 4. Esquema do Sistema de Tratamento de Águas Residuárias Industriais do Curtume.....	48
Figura 5. Tanque de recepção de resíduo.....	49
Figura 6. Tanque de acerto de pH, coagulação e floculação.....	49
Figura 7. Decantador Primário.....	50
Figura 8. Detalhe do lodo no decantador primário.....	50
Figura 9. Condicionamento do resíduo coletado.....	51
Figura 10. Preparação do lodo para a secagem.....	52
Figura 11. Mufla com temperatura de 150°C, para a secagem do lodo.....	53
Figura 12. Filtragem pela membrana filtrante.....	54
Figura 13. Preparação da solução para a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.....	54
Figura 14. Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	55
Figura 15. Chama do espectrofotômetro que atravessa o elemento a ser identificado.....	55
Figura 16. Peneiras utilizadas para o ensaio de granulometria.....	56
Figura 17. Material passante na peneira especificada, de malha 6,3mm.....	56
Figura 18. Solução Referência.....	57
Figura 19. Solução Referência e Solução para comparação.....	57
Figura 20. Filtragem das soluções.....	58
Figura 21. Verificação do abatimento do tronco de cone “slump” do concreto com 0% de resíduo	59
Figura 22. Verificação do abatimento do tronco de cone “slump” do concreto com 2% de resíduo	59
Figura 23. Corpos-de-prova moldados e identificados nas formas.....	60
Figura 24. Corpos-de-prova sem as formas.....	61
Figura 25. Corpos-de-prova submetidos à cura, submersos em água para hidratação.....	61
Figura 26. Corpos-de-prova capeados em suas faces com enxofre.....	62
Figura 27. Prensa MFL Systeme, CETEC (2007).....	63
Figura 28. Ensaio de resistência à compressão axial.....	63

Figura 29. Porosímetro a mercúrio do LMPT, marca Micromeritz.....	65
Figura 30. Figura esquemática do penetrômetro.....	66
Figura 31. Gráfico comparativo dos resultados obtidos de acordo com a NBR 10005□2004 do resíduo 69	
Figura 32. Gráfico de caracterização do resíduo seco a 150°C pela espectrofotometria por absorção atômica.....	72
Figura 33. Gráfico da curva granulométrica do agregado miúdo - areia.....	73
Figura 34. Gráfico da curva granulométrica do agregado graúdo – brita.....	74
Figura 35. Solução e mistura após filtragem.....	77
Figura 36. Comparação da coloração obtida entre mistura e solução referência.....	78
Figura 37. Comparativo das resistências obtidas com as diferentes porcentagens de resíduo, com ruptura aos 7 e 28 dias.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de diversos parâmetros dos efluentes de curtumes.....	23
Tabela 2. Características dos efluentes de curtumes.....	23
Tabela 3. Parâmetros do efluente do curtume de Rio Grande do Sul.....	24
Tabela 4. Volume de efluente gerado no curtimento de couros.....	25
Tabela 5. Solubilidade de metais em hidróxidos e sulfetos.....	40
Tabela 6. Composição química do cimento Portland comum.....	42
Tabela 7. Distribuição de ruptura dos corpos-de-prova de acordo com a idade.....	61
Tabela 8. Concentração dos principais elementos químicos nas amostras de resíduo de acordo com a NBR 10005/2004.....	68
Tabela 9. Concentração dos principais elementos químicos nas amostras de resíduo de acordo com a NBR 10006/2004.....	70
Tabela 10. Caracterização do resíduo seco a 150°C pelo método de espectrofotometria por absorção atômica.....	71
Tabela 11. Resultado da análise granulométrica – Agregado miúdo.....	73
Tabela 12. Resultado da análise granulométrica – Agregado graúdo.....	74
Tabela 13. Características do cimento CPIII-F32.....	75
Tabela 14. Composição dos cimentos brasileiros.....	76
Tabela 15. Exigências físicas dos cimentos brasileiros.....	76
Tabela 16. Exigências químicas dos cimentos brasileiros.....	77
Tabela 17. Parâmetros de dosagem para o concreto referência e demais traços com controle do fator a/c	78
Tabela 18. Parâmetros de dosagem para o concreto referência e demais traços com controle do “slump”	79
Tabela 19. Resultado da resistência mecânica, em MPa, dos corpos-de-prova aos 7 e 28 dias, com controle do fator água/cimento.....	80
Tabela 20. Resultado da resistência mecânica, em MPa, dos corpos-de-prova aos 7 e 28 dias, com controle “slump”.....	80
Tabela 21. Resultados dos parâmetros analisados no extrato obtido no ensaio de lixiviação..	81
Tabela 22. Resultados dos parâmetros analisados no extrato obtido no ensaio de solubilização	82
Tabela 23. Resultado da porosimetria ao mercúrio nos corpos-de-prova com adição de 2% de resíduo	83
Tabela 24. Resultado da porosimetria ao mercúrio nos corpos-de-prova com adição de 4% de resíduo	83

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%	porcentagem
°C	grau Celsius
>	procedência maior
µg/g	micrograma por grama
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	hexaaquocromo (III)

ABNT	associação brasileira de normas técnicas
ABCP	associação brasileira de cimento portland
Ag	prata
Apha	american public health association
As	arsênio
ASTM	american society for testing and materials
C	carbono
C ₃ A	aluminato tricálcio
C ₂ S	silicato dicálcio
C ₃ S	silicato tricálcio
C ₄ AF	ferro tetracálcio
Ca	cálcio
Ca(OH) ₂	hidróxido de cálcio
Cd	cádmio
CETESB	companhia de tecnologia de saneamento ambiental do estado de São Paulo
Cl	cloro
CP	corpo-de-prova
CP's	corpos-de-prova
Cr	cromo
CrCl ₃	cloreto de cromo (III)
Cr ₂ O ₃	óxido de cromo
Cr III	cromo trivalente
Cr VI	cromo hexavalente
C-S-H	silicato de cálcio hidratado
Cu	cobre
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
DBO ₅	demanda bioquímica de oxigênio obtida para o quinto dia
DQO	demanda química de oxigênio
E/S	processo de estabilização por solidificação

EPA	environmental protection agency of U.S.A.
ETE	estação de tratamento de esgoto
Fck	resistência característica do concreto
Fe	ferro
FeCl ₃	cloreto férrico
FeOCr ₂ O ₃	cromita
g/cm ³	grama por centímetro cúbico
h	hora
H	hidrogênio
Hg	mercúrio
H ₂ O	água
kg	quilograma
km	quilômetro
L	litro
L/kg	litro por quilo
LD	limite de detecção
m	metro
mg/g	miligrama por grama
mg/L	miligrama por litro
mg L ⁻¹	miligrama por litro
MgO	óxido de magnésio
mgkg ⁻¹	miligrama por quilo
MPa	Mega Pascal
Mo	molibdênio
mm	milímetro
m ³	metro cúbico
mL	mililitro
NaCl	cloreto de sódio
NaHCO ₃	bicarbonato de sódio

NaOH	hidróxido de sódio
NBR	norma brasileira
Nh ₄ VO ₃	monovanadato de amonio
Ni	níquel
OH ⁻	hidróxido
Pb	chumbo
Pb(NO ₃) ₂	nitrato de chumbo II
pH	potencial hidrogeniônico
PIM	porosimetria por intrusão de mercúrio
ppm	partes por milhão
S	enxofre
Si	Silício
SO ₄ ⁻²	sulfato
ton.	tonelada
VMP	volume máximo permitido
Zn	zinco
ZnO	óxido de zinco
Zn(OH) ₄ ²⁻	íon zincado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivo Geral	20

2.2. Objetivo Específico.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Resíduo de Curtume.....	22
3.2. Resíduos Sólidos Industriais.....	26
3.2.1. O Cromo.....	27
3.2.2. Unidades de Pré-Tratamento Para Efluentes de Curtumes.....	29
3.2.3. Reciclagem do Cromo.....	31
3.2.4. Técnicas de Extinção, Tratamento e Disposição Final do Cromo presente no Lodo de Curtume	33
3.2.5. Técnicas de Solidificação.....	37
3.2.6. Processos a Base de Cimento.....	41
3.2.7. Processo de Hidratação da Matriz Cimentícia.....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1. Coleta e Caracterização “ <i>in natura</i> ” do Resíduo.....	47
4.2. Ensaio de Lixiviação.....	51
4.3. Ensaio de Solubilização.....	52
4.4. Secagem e Caracterização de Resíduo Seco.....	52
4.5. Caracterização dos Agregados e Aglomerantes Utilizados na Matriz Cimentícia.....	55
4.6. Resíduos – Impurezas Orgânicas – Agregado Miúdo.....	57
4.7. Moldagem dos Corpos-de-Prova.....	60
4.8. Resistência à Compressão.....	62
4.9. Solubilização e Lixiviação.....	64
4.10. Porosimetria pela Técnica de Intrusão do Mercúrio.....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
5.1. Caracterização “ <i>in natura</i> ” do Resíduo.....	68
5.1.1. Ensaios de Lixiviação.....	68
5.1.2. Ensaio de Solubilização.....	69

5.2. Secagem e Caracterização do Resíduo Seco.....	70
5.3. Caracterização dos Agregados e Aglomrantes Utilizados na Matriz Cimentícia.....	72
5.3.1. Areia – Agregado Miúdo.....	72
5.3.2. Brita – Agregado Graúdo.....	74
5.3.3. Cimento – Aglomerante.....	75
5.4. Resíduo – Impurezas Orgânicas – Agregado Miúdo.....	77
5.5. Dosagem do Concreto.....	78
5.6. Resistência à Compressão.....	79
5.7. Solubilização e Lixiviação.....	81
5.8. Porosimetria Pela Técnica de Intrusão do Mercúrio.....	82
6. CONCLUSÕES.....	
85SUGESTÕES	PARA
FUTUROS.....	88
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
ANEXOS.....	102

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Pacheco (2005), o Brasil possui cerca de 450 empresas de curtimento de couros e peles, que processam anualmente aproximadamente 32.500.000 couros bovinos. Assim, os curtumes brasileiros produzem grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos, gerando alto custo em seu tratamento, além de possuírem em sua composição metais pesados como cromo e outros nocivos ao meio ambiente em geral.

Alanis e Alegre (2000) citam que a indústria de curtimento de couro foi por longo tempo estigmatizada com imagem nociva devido às grandes quantidades de resíduos sólidos e líquidos que produz. Estes resíduos, quando não tratados, armazenados, reciclados ou dispostos de maneira correta invariavelmente causam grandes danos ambientais e riscos à saúde humana.

Claas e Maia (1994) calculam o custo total de implantação de uma estação de tratamento de efluentes líquidos, com tecnologia convencional, para um curtume com capacidade de 1000 couros/dia, ou 25 toneladas de couro/dia, até a etapa “*wet blue*”, etapa onde o couro ainda úmido está pronto para a próxima etapa do processo que é a secagem e o tingimento, seria de US\$ 1.121.714,00. Os custos de operação, controle e manutenção da mesma estação seriam de US\$ 22.835,00/mês.

Fabiani et al. (1997) salientam que sais de cromo são amplamente usados em processos de curtimento de couro, mas somente 60% do total dos sais de cromo reagem com as peles, sendo que cerca de 40% do cromo permanece nos resíduos sólidos e líquidos.

A NBR 10004/2004 – Resíduos Sólidos: Classificação, classifica os resíduos sólidos, segundo sua periculosidade, considerando a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

Cordeiro (2001) afirma que os lodos são resultados da sedimentação das partículas presentes na água bruta, as quais sofrem ações químicas e físicas de formação de flocos que se tornam propícios para a operação de sedimentação ou floculação.

Bidone, Silva e Marques (2001) mostram que os lodos das Estações de Tratamento de Esgotos - ETE's têm como característica principal o baixo conteúdo de sólidos, geralmente

entre 1000 e 40.000mg/l (0,1 a 4%), e a alta concentração de hidróxidos metálicos, sendo mais comum os de alumínio, já Richter (2001) complementa que o teor de matérias orgânicas é de 12-25%, a DBO varia entre 30-300mg/L e a DQO 30-5000mg/L, esta alta DQO representa que apesar de pouco biodegradável, o lodo pode ser prontamente oxidável.

Segundo Richter (2001) uma das tarefas mais difíceis para o serviço de água e esgoto é a definição do destino final para o lodo da ETE, o que envolve custo de transporte e restrições ao meio ambiente.

Realí (1999) afirma que existem várias alternativas de disposição final deste lodo da ETE a serem adotados, no entanto, dependem da viabilidade técnica, econômica e ambiental. Entre estas alternativas de disposição usualmente utilizadas, inclui-se aterro sanitário, incineração, fabricação de cimento e fabricação de tijolos. Neste último caso torna-se necessário observar os extratos solubilizados e lixiviados; a concentração de alguns metais, bem como as características do material final.

Esse trabalho tem como objetivo analisar a incorporação direta e sem tratamento prévio do lodo proveniente da ETE de curtume em matrizes de cimento, na tentativa de minimizar impactos no meio ambiente advindos da disposição final deste resíduo, assim como um compósito formado com a utilização do mesmo como opção de disposição final do resíduo, voltado para aplicações na engenharia civil; verificando a influência da matéria orgânica e metais pesados que o compõem na resistência à compressão axial da matriz solidificada e o encapsulamento do cromo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Analisar a resistência à compressão axial em corpos-de-prova de concreto com a incorporação direta e sem tratamento prévio de lodo do leito de secagem da ETE de curtume, otimizando os impactos ao meio ambiente advindos da disposição final destes resíduos.

2.2. Objetivo Específico

Aplicar em corpos-de-prova de concreto, concentrações conhecidas de lodo do leito de secagem da ETE de curtume e avaliar a resistência axial à compressão comparando-as com as matrizes solidificadas de cimento sem nenhum tipo de adição.

Analisar o encapsulamento do metal cromo, proveniente do lodo residual da ETE de curtume, no cimento visando o encapsulamento do cromo no cimento, frente ao processo de lixiviação e solubilização para atender aos padrões e classificação da Norma Brasileira - NBR 10004/2004.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduo de Curtume

Resultante do curtimento do couro e peles são gerados efluentes industriais com características bastante diferentes dos efluentes domésticos e outros tipos de efluentes industriais.

De acordo com Braile e Cavalcanti (1993), dentre as diversas etapas realizadas no curtimento das peles, o remolho, caleação, lavagem, piquelagem e purga são responsáveis por 65% do volume dos despejos. O restante, 35%, são resultantes das etapas de curtimento, de acabamento e lavagem final.

A concentração de cada um dos poluentes nas etapas que compõem o processamento do couro depende do processo produtivo adotado pela indústria e pela utilização ou não de processos de reciclagem e tecnologias adotadas.

As principais características qualitativas dos efluentes de curtumes são:

- Presença de cromo potencialmente tóxico;
- Elevado pH;
- Grandes quantidades de cal e sulfetos livres;
- Elevada DBO (sangue, soro e subprodutos da decomposição de proteínas);
- Elevado teor de sólidos em suspensão (pêlos, graxas, fibras e sujeira);
- Elevada salinidade;
- Coloração verde ou azul devido aos corantes utilizados no tingimento; e,
- Elevado DQO.

De acordo com Foresti (1972) na Tabela 1, apresenta-se os valores máximo e mínimo de diversos parâmetros de águas residuárias coletadas em diversos curtumes.

Tabela 1. Valores de diversos parâmetros dos efluentes de curtumes

Parâmetro (mg/L)	Valores	
	Mínimo	Máximo
pH	8,4	11,8
DBO – Demanda Bioquímica de oxigênio	535	1500
DQO – Demanda química de oxigênio	2500	3500
Materiais em suspensão	2490	21350
Nitrogênio total	190	260
Nitrogênio amoniacal	65	216
Cloreto – Cl	400	3200
Sulfato – SO_4^{2-}	246	1650
Sulfeto – S^{2-}	40	303
Substâncias graxas	154	976

Fonte: Adaptado de FORESTI (1972)

Ferrari Júnior et al. (1997) baseados em outros três diferentes autores, classificam os efluentes líquidos de curtumes, com variação apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Características dos efluentes de curtumes

Parâmetro (mg/L)	Valores
DBO	1100-2350
S^{2-}	23-240
Cr	24,2-160
SO_4^{2-}	2200-3300
SST	2000-4000
pH	6,9-8,6

Fonte: Adaptado de FERRARI JÚNIOR et al. (1997)

Claas e Maia (1994) demonstraram a caracterização dos efluentes líquidos do curtume de Rio Grande do Sul, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros do efluente do curtume de Rio Grande do Sul

Parâmetros (mg/L)	Valores
pH	7-10
Sólidos Totais	15000
Sólidos Suspensos	8000
Sólidos Sedimentáveis	100
DQO	3000-6000
DBO ₅	1500-3000
Cloretos	3500
Sulfetos	150-200
Nitrogênio Total	200
Nitrogênio Amoniacal	65
Cromo	70-100
Sulfatos	900
Fósforos	2,0

Fonte: CLAAS e MAIA (1994)

As tabelas 1, 2 e 3 caracterizam a complexidade desse tipo de efluente pela presença de sulfetos e cromo, cujos teores podem ser acentuados se o procedimento no tratamento final do efluente não for corretamente executado. A variação dos valores dos parâmetros apresentados nas tabelas deve-se a modernização dos processos, assim como a alteração nos métodos de curtimento, influenciando diretamente nas características de seu efluente final.

O efluente do curtume é o resultado de uma mistura de vários resíduos e dos líquidos utilizados nas diversas etapas do curtimento.

A pesquisa realizada em um curtume onde se processa couros até a etapa “*wet-blue*”, segundo Claas e Maia (1994) são: lavagem, remolho, descarte, depilação e caleiro, descalagem e purga, píquel, curtimento e enxugamento.

A lavagem também conhecida como pré-molho, é efetuada em couros salgados não descarnados, antes do descarte, e têm por finalidade a retirada do sal e reposição de umidade às peles e eliminação das impurezas aderidas aos pêlos. É um processo que utiliza aproximadamente 200% de água em relação à massa das peles, gerando efluente rico em cloreto de sódio, sólidos sedimentáveis inorgânicos e sólidos dissolvidos orgânicos.

O remolho tem os mesmos objetivos que a lavagem, porém é efetuado em couros verdes, ou frescos, após descarte. Gera efluente semelhante à lavagem, porém sem a presença do cloreto de sódio. O consumo de água gira em torno de 100 a 800% em relação à massa de peles, dependendo do tipo de pele utilizada, verde (fresca) ou seca.

No processo denominado depilação e caleiro tem como objetivo a retirada dos pêlos e o sistema epidérmico, além de servir de preparação para as etapas posteriores. A quantidade de água varia de 200 a 300% em relação à massa de peles, com a utilização de 2 a 4% de cal e 2 a 5% de sulfeto de sódio. Com isso há a geração de um efluente rico em material orgânico, com teor alcalino e concentrações consideráveis de sulfeto de sódio.

A descalagem visa a remoção de material alcalino remanescente da depilação através da adição de ácidos fracos e sais amoniacais, utilizando 30% de água.

A purga é um processo enzimático que visa a destruição de materiais queratinosos, gorduras e bulbos pilosos. O efluente gerado também é bastante poluidor.

O processo denominado píquel é um processo salino ácido que visa preparar a pela para a ação satisfatória do composto, utilizando aproximadamente 10% de água, até 10% de cloreto de sódio, 1,5% de ácido sulfúrico e ainda 1% de ácido fórmico em relação à massa de peles. O banho de píquel não é descartado, sendo reutilizado na etapa de curtimento.

No processo de curtimento é onde as peles são transformadas em material estável e imputrescível, que usualmente chama-se de couro. Neste processo são utilizados, sobre o banho de píquel, mais 50% de água, sais de cromo, 5 a 6%, ou taninos, 15 a 30%. O efluente resultante possui coloração azulada quando se dá utilização de cromo, sendo dentre todos os gerados, o mais complexo a ser tratado, em consequência à presença de metal pesado.

O volume de efluentes gerados no processamento dos couros pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4. Volume de efluente gerado no curtimento de couros

Volume	Unidade	Fonte
30-100	L/kg de pele	BRAILE e CAVALCANTI (1993)
800-1400	L/pele	BRAILE e CAVALCANTI (1993)
1360	L/pele	ELDDRIDGE (apud BRAILE e CAVALCANTI (1993))
60	L/kg de pele	ACKERIMANN (apud BRAILE e CAVALCANTI (1993))
590 -1390	L/kg de pele	CLAAS e MAIA (1994)
4,3	m ³ /ton. pele	VILLELA et al (2001)

Braile e Cavalcanti (1993) salientam os efeitos dos despejos de efluentes de curtumes sem tratamento diretamente lançados nos corpos receptores. Este tipo de despejo possui grande quantidade de material putrescível, como sangue e proteínas, materiais tóxicos, como sais de cromo, sulfetos de sódio e compostos arsenicais. Além disso, as altas concentrações de DBO, DQO e alcalinidade tornam a água do corpo receptor imprópria para uso público, industrial, irrigação e recreativo.

Um estudo sobre a relação entre a produtividade e meio ambiente em uma região de curtumes em Tamil Nadu, Índia foi realizado por Amarnath e Krishnamoorthy (2001). Este tipo de indústria trouxe alterações ao meio ambiente tanto aos seres humanos, com relação à saúde, quanto à contaminação da flora devido ao não tratamento e/ou acondicionamento inadequado dos resíduos de curtumes.

3.2. Resíduos Sólidos Industriais

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. (ABNT NBR 10004/2004, p 1).

De acordo com a ABNT NBR 10004/2004, os resíduos são classificados em três classes, sendo: Classe I – Perigosos, Classe II – Não Perigosos, sub-classificados em II A – Não inertes e II B – Inertes.

Enquadra-se na Classe I – Perigosos, os resíduos sólidos ou misturas de resíduos que, em função de suas características de toxicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, tendo contribuição ou colaboração no aumento de mortalidade ou incidência de doenças, apresentando efeitos adversos ao meio ambiente, durante o seu manuseio ou disposição de forma incorreta. Os resíduos de Classe II A – Não inertes, são aqueles que não se enquadram na Classe I ou IIB, podendo apresentar biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. O resíduo da Classe II B, são aqueles que submetidos ao Ensaio de Solubilidade, conforme prescreve a ABNT NBR 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos,

não apresenta nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água.

Em resíduos industriais, especificamente em resíduos de curtume, há uma grande concentração de cromo, enquadrando esse resíduo na Classe I – Resíduos Perigosos.

3.2.1.O Cromo

Cromo é o vigésimo quarto elemento da tabela periódica. Está situado entre o vanádio e o manganês e tem peso atômico 52. É o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre com concentração de aproximadamente 100mgkg^{-1} . (BARNHART, 1997).

O elemento cromo na sua forma metálica não ocorre na natureza, sendo sua principal fonte o mineral cromita (FeOCr_2O_3). A produção de cromo envolve a redução desse mineral com alumínio, carbono ou silício seguido de purificação. Embora o cromo exista em diversos estados de oxidação, somente Cr(III) e Cr(VI) são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente. (BARCELOUX, 1999).

O cromo trivalente é o estado de oxidação mais estável e considerável energia é requerida para oxidar ou reduzir essa espécie. Portanto, apenas poucos oxidantes que estão presentes em sistemas naturais são capazes de oxidar Cr(III) a Cr(VI). Óxidos de manganês podem atuar como um efetivo oxidante em sistemas ambientais. (KOTA'S, J. & STASICKA, Z., 2000).

A presença, a concentração e as formas de Cr(III) encontradas no ambiente dependem de diferentes processos químicos e físicos tais como reações de hidrólise, complexação, redox e processos de adsorção. Na ausência de agentes complexantes que não H_2O e OH^- , Cr(III) existe como hexaaquacromo($3+$) e seus produtos de hidrólise. O íon hidratado $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, é um ácido moderadamente forte. (RICHEMS, D. T., 1997).

De acordo com a Figura 1 pode-se observar o Diagrama de Pourbaix para espécies de cromo presentes em soluções aquosas aeradas diluídas e na ausência de qualquer agente complexante, que não H_2O e OH^- .

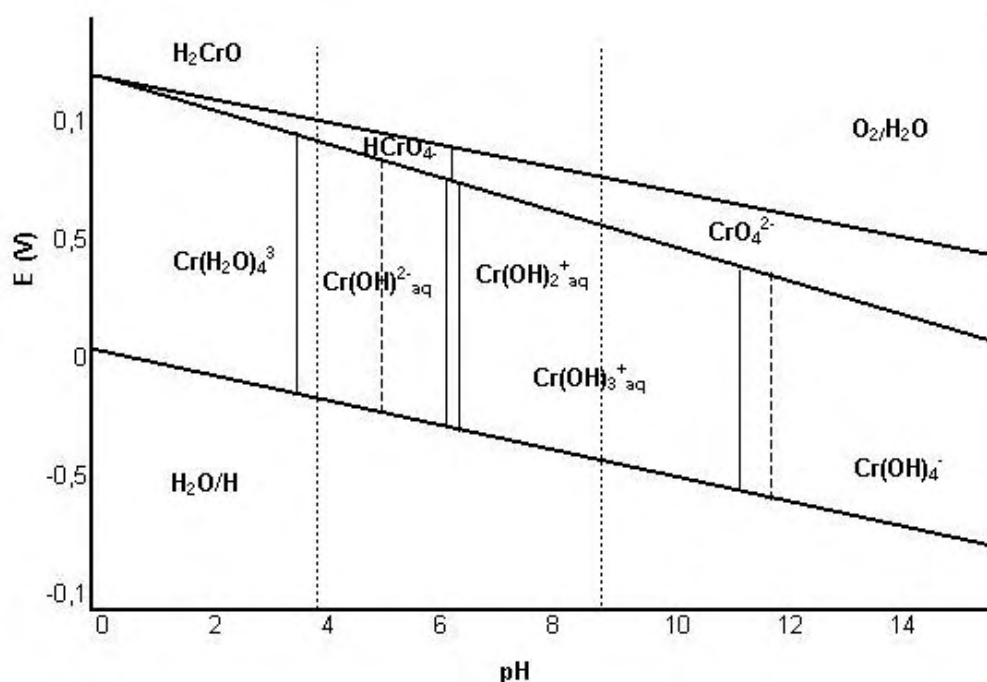


Figura 1. Diagrama de Pourbaix

Fonte: apud KOTA'S, J. & STASICKA, Z., (2000)

Na Figura 1, pode-se notar as linhas verticais tracejadas representam a faixa de pH normal das águas naturais e a zona cinza mostra a estabilidade do $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ para concentração $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de cromo total.

De acordo com Kota's e Stasicka (2000) e Richens (1997) o Cromo(III) tem forte tendência a formar complexos octaédricos hexacoordenados com uma variedade de ligantes tais como água, amônia, uréia, etilenodiamina e outros ligantes orgânicos contendo átomos doadores de elétrons, oxigênio, nitrogênio ou enxofre. A complexação de Cr(III) por moléculas ou ânions aumenta sua solubilidade. Contudo, quando os ligantes são macromoléculas, como ácidos húmicos, o complexo é menos solúvel e, portanto, mais imóvel no ambiente.

Cromo(VI) é hidrolisado em água, gerando espécies neutras ou aniônicas. As diversas formas dos compostos de Cr(VI) e a proporção entre essas depende do pH do meio e da concentração total de Cr(VI).

Todavia, oxiânions de Cr(VI) são reduzidos a cromo trivalente por doadores de elétrons presentes no solo, água e atmosfera. (KOTA'S, J. & STASICKA, Z., 2000).

O cromo apresenta diversas aplicações industriais incluindo seu emprego no processo de curtimento de couros, na preservação de madeira, como pigmentos, inibidor de corrosão etc. As principais indústrias que utilizam esse metal são da área de metalurgia, cerâmica e pigmentos. O uso de cromo na metalurgia se dá na produção de aços inoxidáveis e ligas metálicas. A inserção de 11-30% de cromo aumenta a dureza e a resistência à corrosão de ligas. O alto ponto de ebulição do cromo e sua resistência a ácidos e álcalis são características ideais para sua aplicação na indústria de refratários. Na indústria química é utilizado principalmente como pigmento. (BARCELOUX, 1999).

A maior parte dos couros é curtida atualmente ao cromo, utilizando-se, principalmente, os sais ou os óxidos deste elemento para tornar o couro mais resistente à passagem de água, mais elástico e flexível. (JOST apud BIDONE, 1995).

No curtimento ao cromo emprega-se comumente, o sulfato básico de cromo que, em alguns casos, é produzido no próprio curtume a partir de sais de cromo hexavalente. Este cromo hexavalente, tóxico ao homem, agente carcinogênico, de ação corrosiva na pele e mucosas, é um oxidante forte, pois reage facilmente com a matéria orgânica em meio ácido. Assim sendo, no processo de curtimento, qualquer residual de cromo hexavalente (cromatos e dicromatos) será reduzido a cromo trivalente, através da reação com a matéria orgânica. (CETESB, 1980).

De acordo com a CETESB (1980), os resíduos provenientes das estações de tratamento de águas residuárias dos curtumes são basicamente constituídos de gorduras e lamas precipitadas nas diferentes etapas do tratamento.

3.2.2. Unidades de Pré-Tratamento Para Efluentes de Curtumes

Os processos de tratamento de resíduos dependem das características físicas e químicas dos resíduos, bem como das condições externas de local, solo, água para a aplicação da técnica. O tratamento pode ser definido como qualquer processo em que haja alteração nas características física, química ou biológica de um resíduo tornando-o menos perigoso ao meio ambiente. Um tratamento pode neutralizar o resíduo, reciclá-lo e até recuperá-lo. (U.S. EPA, 1984).

As unidades de pré-tratamento utilizadas em sistemas de tratamento de efluentes de curtume são unidades de separação física, de separação físico-química e de homogeneização.

A separação física quase sempre ocorre através de: caixas de gordura, grades, flotores e peneiras finas ou micro-filtros. Na separação físico-química são utilizados dosadores de coagulantes (sulfato de alumínio e polieletrólitos), flotores ou decantadores. A unidade de homogeneização é conhecida como tanque de equalização, onde se acumulam os diversos despejos líquidos do processo de curtimento do couro, além de se proceder a oxidação dos sulfetos por aeração e o ajuste de pH adicionando-se produtos químicos.

Um novo tipo de pré-tratamento foi testado por Song, Willians e Edyvean (1999), onde após o tanque de equalização, o efluente de curtume é encaminhado para um adensador de lodo e este para um filtro prensa, obtendo-se clarificação do efluente e remoção média de 77,2% dos sólidos suspensos, 12% dos sólidos totais, 38,9% de DQO, 22,9% de DBO e 83,6% de remoção do cromo. Beal, Bidone e Monteggia (2000) citam que a redução do cromo em decantadores primários de curtumes tem se situado na faixa de 70 a 80%.

Os metais que foram estudados, de acordo com estudos realizados Alloway e Ayres (1993), apresentam as seguintes características:

Cd – peso atômico 112,40. A ingestão do cádmio metálico na forma de sal aumenta a salivagem, entupimento, vômito, dor abdominal e diarreia. A inalação provoca secagem da garganta, tosse, dores de cabeça, vômito, dor no peito, sensação de cansaço e irritação, pneumonia e possivelmente bronquiopneumonia.

Cu – peso atômico 63,54. O cobre por si mesmo apresenta baixa toxicidade, mas alguns sais solúveis como sulfato de cobre irritam a pele e mucosa. O óxido de cobre pode provocar febre.

Cr – peso atômico 51,99. O contato pela pele pode provocar irritação e ulceração como também eczema alérgico. A inalação causa irritação nasal e perfuração do septo. Irritação pulmonar, carcinoma broncogênico podem ocorrer pela inalação de pós de cromo. A ingestão de cromo causa irritação gastro-intestinal com vômitos e diarreia.

Pb – peso atômico 207,19. Prejudicial principalmente a crianças, o chumbo provoca anorexia, vômitos e convulsões, com permanentes danos na cabeça. Eles podem causar perda de peso, fraqueza e anemia. Os limites de concentração são: no sangue 0,05mg/L e na urina 0,08mg/L.

Zn – peso atômico 65,37. A inalação altera o gosto, secagem da garganta, tosse, fraqueza, dores gerais, coceiras, febre, náusea e vômito.

3.2.3. Reciclagem do Cromo

A reciclagem do cromo de banhos residuais de curtumes, consiste na precipitação do cromo residual sob a forma de hidróxido de cromo III, com posterior sedimentação do precipitado formado. (CETESB, 2005).

Posteriormente, redissolve-se o precipitado com ácido sulfúrico, sob adição controlada, de forma a obter-se novamente o sulfato de cromo (ou sulfato de cromo monobásico). O licor recém preparado é reutilizado como agente curtente, sendo necessário dosar curtente adicional, bem como dosar novamente o sal (NaCl). (CETESB, 2005).

Para precipitação do cromo, podem ser usados agentes alcalinos como: hidróxidos de cálcio (Ca(OH)_2), de sódio (NaOH) e de amônio (NH_4OH), bem como óxido de magnésio (MgO) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3). (CETESB, 2005).

Podem ser empregados dois processos para a separação do precipitado do hidróxido de cromo: por sedimentação, através de decantadores, atingindo-se um teor de matéria seca entre 4,0 e 5,0% ou por filtração, através de um filtro prensa, podendo-se atingir um teor de matéria seca de até 35%. A Figura 2 mostra de forma esquemática a recuperação de cromo de banhos residuais.

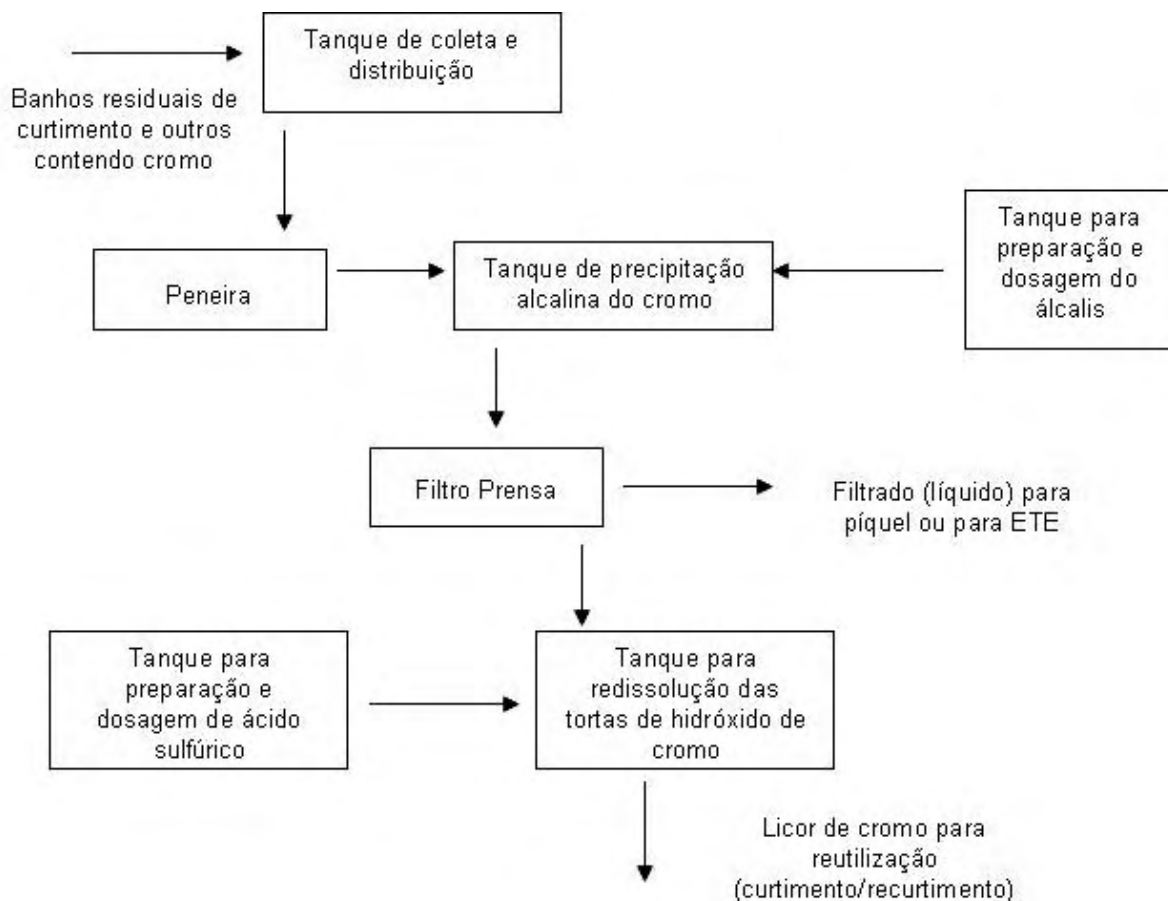


Figura 2. Esquema de recuperação do cromo de banhos residuais de curtumes, com uso de filtro prensa para separação do precipitado de cromo

Fonte: Claas e Maia, (1994)

O líquido oriundo da filtração ou decantação pode ser utilizado no processo de píquel, o que é interessante, pois economiza-se água e alguns produtos químicos típicos do píquel e do curtimento. (CETESB, 2005).

Alternativamente, pode ser enviado para estação de tratamento. A vantagem de se usar o filtro prensa é que se obtém um precipitado com menor teor de sais solúveis e um licor de sulfato de cromo mais concentrado, quando da preparação com ácido sulfúrico.

O licor de sulfato de cromo formado é analisado e estocado, podendo ser usado no curtimento e/ou no recurtimento de novos lotes de peles.

De acordo com Claas e Maia (1994), as vantagens desse procedimento é a economia de sais de cromo, redução de cromo nos efluentes, redução da quantidade de alguns resíduos mais problemáticos, como os lodos da ETE, com conseqüente redução de custos de tratamento e disposição de efluentes líquidos e de resíduos sólidos.

3.2.4. Técnicas de Extinção, Tratamento e Disposição Final do Cromo presente no Lodo de Curtume

Define-se disposição final como colocação do resíduo em local permanente de forma a prevenir a liberação de poluentes ao meio ambiente. A tecnologia mais comum utilizada tanto para resíduo municipal quanto industrial é a de aterro. Eles possuem estruturas adequadas para determinado resíduo normalmente contendo sistema de impermeabilizantes e coletores de gases e de chorume, este para evitar contaminação de aquíferos que estejam abaixo do aterro. O monitoramento constante é necessário havendo um plano de ação emergencial em caso de alguma possível contaminação ocorrer. Quando o aterro chega a sua capacidade máxima de recebimento de resíduo, o mesmo é fechado colocando-se uma camada de cobertura impermeabilizante para evitar que a água da chuva entre. (EPA, 1984; SÁNCHEZ, 2001).

De acordo com Sánchez (2001) muitos metais, como Cd, Cu, Pb, Sn e Zn são dispersos no meio ambiente por lixiviação em aterros, poluindo solos e aquíferos e pela fumaça de incineradores. Águas residuárias contêm metais como Zn, Cu, Pb, Cr, As e Mo e Cd.

A Comunidade Européia, de acordo com Cioffi, Lavorgna e Santoro (2002) favorece a utilização da reciclagem e reutilização de resíduos sólidos. Mas existem alguns casos específicos onde isso não é possível, seja por tornar-se inviável economicamente ou difícil de ser executado.

Vlyssides e Israilides (1997) estudaram um sistema de remoção do cromo do efluente de curtume, baseado na célula eletrolítica. Este tratamento consiste de uma degradação da matéria orgânica em um sistema de eletrólise. O cromo é encontrado nesse processo nas formas CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO})_3$ e Cr_2O_3 . Durante a eletrólise nos trinta minutos iniciais, o cromo pode sedimentar como $\text{Cr}_2(\text{SO})_3$, devido à oxidação do sulfeto, mas após uma hora o cromo aparece oxidado e convertido em hexavalente, solúvel em água. Este estudo mostrou que a remoção do cromo do efluente de curtume por sedimentação pode ser eficiente nos primeiros 30 minutos de eletrólise.

Um tratamento que foi estudado para a remoção e recuperação de cromo em efluentes de curtume foi realizado por O'Dwyer e Hodnett (1995), o processo consiste de quatro etapas de redução e adsorção do cromo. Inicialmente é realizada a oxidação do cromo trivalente a hexavalente, e remoção do sódio presente usando uma resina de troca-catiônica. Em seguida o cromo é reduzido a trivalente e removido do efluente através de troca iônica.

Outro trabalho sobre remoção de cromo em soluções foi realizado por Cimino, Passerini e Toscano (2000) que utilizaram cascas de avelãs como biosorventes de Cd, Cr e Zn. As cascas de avelã foram secas e moídas a um tamanho de partícula de 0,3 a 0,8mm e tratadas para remoção de qualquer metal pesado que pudesse prejudicar o experimento. O biosorvente foi colocado em solução aquosa com Cr, Cd e Zn. Os melhores resultados de absorção foram obtidos entre pH 3,5 e 4,2 e a seqüência de eficiência de remoção dos metais da solução foi Cr>Cd>Zn.

Vieira et al. (2001) estudaram a remoção de cromo em efluente de curtume por um sistema de ultrafiltração por membranas. De acordo com os autores o processo mostrou-se eficiente na remoção do metal, que pode ser tratado e reutilizado.

Existem diversas pesquisas relacionadas à contaminação de lagoas, aquíferos, plantas e animais por cromo, na maioria dos casos, pela incorreta disposição do efluente de curtumes.

Dois casos apresentados, Stepniewska e Bucior (2001) estudaram uma lagoa em Lubartów, Polônia contaminada com cromo. Essa lagoa era utilizada para descarte de resíduo de curtume e não houve recobrimento na superfície e fundo da lagoa. Com uma precipitação anual de 600mm aproximadamente, o solo e as plantas próximas à lagoa e a água de uma fazenda situada a aproximadamente 2km da lagoa foram analisadas. Altas concentrações de cromo foram encontradas na água da fazenda. Nas plantas a concentração de cromo não foi uniforme chegando a dez vezes maior no caule que nas folhas, o que depende do tipo de planta para a absorção do cromo no solo.

Walsh e O'Halloran (1998) realizaram um estudo de contaminação animal por cromo. Eles estudaram o comportamento da digestão a nível celular de uma população de moluscos colocados em um estuário que recebia efluentes de curtume no rio Colligan, Irlanda.

O cromo encontrado é trivalente sem evidências de oxidação no estuário. As indústrias de curtume que descartam seus efluentes no local de estudo removem grande parte do cromo no tratamento primário das estações, por precipitação. Mesmo havendo essa precipitação o cromo é encontrado no efluente. O estudo mostrou que após 12 meses de permanência dos moluscos neste estuário, a concentração de cromo nos organismos mesmo quando parte dele era eliminado naturalmente, foi considerada alta.

Higgins, Halloran e Petura (1997) apresentam as principais tecnologias de remediação de áreas contaminadas com cromo.

Alguns tratamentos estão sendo estudados e realizados para o tratamento de efluentes de curtumes com adição de FeCl_3 e Ca(OH)_2 para a redução da demanda química de oxigênio e remoção de cromo. (GARROTE et al. apud LOW, LEE e TAN, 1997).

Grubinger, et al (1994) analisaram o comportamento do cromo nas plantas quando se utilizou o resíduo de curtume como fertilizante. O estudo foi realizado com beterraba e de acordo com os autores, quando 5% do fertilizante consistia desse resíduo encontrou-se cerca de 3,44ppm de Cr nas folhas e quando essa quantidade aumentou para 15%, mediu-se 6,90ppm de Cr nas folhas. Dessa forma, inviabiliza a aplicação desse material como fertilizante se não houver a remoção prévia do cromo no resíduo.

O comportamento dos metais pesados no meio ambiente pode ser diversificado e seu impacto irá depender das características físicas e químicas do resíduo bem como da forma que o mesmo foi disposto. (ALLOWAY e AYRES, 1993).

Partículas de aerossóis depositadas na água podem reagir com constituintes da água ou depositarem-se podendo reagir com os sedimentos. A poluição por metais pesados no meio ambiente pode afetar diversas áreas, mas no solo a preocupação torna-se acentuada pelo fato deles poderem ser adsorvidos pelas argilas nos solos. Por esse motivo, a contaminação pode durar centenas de milhares de anos em muitos casos. Por exemplo, a meia vida do Cd é de 15-1100 anos, Cu e Cr de 310-1500 anos, Pb de 740-5900 anos, dependendo do tipo de solo e seus parâmetros físico-químicos. (ALLOWAY e AYRES, 1993).

Os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em: subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, como por exemplo no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos; águas subterrâneas; paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. A propagação dos poluentes pode ocorrer no ar; solo e águas subterrâneas. (SÁNCHEZ, 2001).

De acordo com o Manual de áreas contaminadas, apresentado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001) e Gloeden (1999), uma vez comprovada a contaminação de um solo, deverá ser realizado um conjunto de atividades visando à identificação do tipo de contaminação, a concentração de substâncias poluentes, onde e como se localizam; estudo de documentos como licenças ambientais, fotografias aéreas, mapas e, quando possível, entrevistas com pessoas que trabalharam na atividade que causou a contaminação do solo.

Caso o terreno não apresente risco para as pessoas e ecossistemas, pode-se, de acordo com Sánchez (2001) aplicar a opção “*statu quo*”, ou seja, deixar o terreno como se

encontra, contando com a atenuação natural como mecanismo de remediação da área contaminada.

Técnicas para a destinação do lodo de curtume são focos de diversos autores como Gutterres (1986) em todo mundo, em estudos para destinação final do resíduo do curtume.

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2005), o lodo pode sofrer o processo de incineração, utilizando-se fornos de leito fluidizado, fornos providos de atomizadores e fornos de câmaras múltiplas. Esta incineração está condicionada a um rigoroso controle de emissão de poluentes à atmosfera e a destinação final desse resíduo, devido à presença do cromo.

Bacin apud Bidone (2001) descrevem experiências realizadas no Rio Grande do Sul, onde aparas são transformadas em fertilizantes, enquanto Barceló. apud Bidone (2001) indicam o aproveitamento para os resíduos de curtume, especificamente a pele curtida em cromo, a adição em pó na pasta cerâmica.

Estudos realizados na Inglaterra revelaram que é difícil ocorrer lixiviação significativa deste metal presente em lamas de curtumes, quando as mesmas são dispostas em aterros sanitários convencionais, uma vez que o cromo, além de estar sob forma trivalente, insolúvel, é passível que fique retido no solo por adsorção. Outros estudos mostraram que o cromo é muito pouco afetado pela maioria dos ácidos orgânicos, mas é solubilizado lentamente pelo ácido acético, o que explica, em parte, a sua eventual presença no lixiviado. (CETESB, 2001).

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) restringe a disposição de resíduos contendo cromo em aterros sanitários convencionais, a presença de cromo total em concentração superior a $0,5\text{mgL}^{-1}$ no lixiviado obtido em ensaio padronizado. (CETESB, 2001).

A legislação norte americana estabelece que nos casos em que a concentração deste metal no extrato obtido no ensaio de lixiviação ultrapassar o limite de $0,5\text{mgL}^{-1}$, os resíduos deverão ser dispostos em aterros sanitários controlados, tendo as seguintes características: a existência de uma camada de solo argiloso de 3,00m no mínimo de espessura, diretamente sob a superfície do aterro, distância mínima de 4,50m entre a superfície inferior do aterro e o mais alto nível do lençol freático registrado. CETESB (2001).

Segundo Cláudio (1987) solidificação refere-se à tecnologia que utiliza processos ou aditivos para alteração das características do resíduo, facilitando o manuseio, o

acondicionamento, o transporte e a disposição final do mesmo, tornando-o menos tóxico por imobilização física e/ou química constituintes do resíduo.

De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001), Cláudio (1987), Gilliam (1992) e Oliveira (1998), a solidificação com o auxílio do cimento Portland é um método de tratamento viável e o mais utilizado para resíduos com elevada concentração de metais pesados tóxicos.

3.2.5. Técnicas de Solidificação

Segundo Cláudio (1987), Gilliam (1992) e Oliveira (1998), o processo de estabilização por solidificação é uma alternativa a ser considerada quando não há a possibilidade da técnica de reciclagem do cromo.

A estabilização/solidificação consiste de uma técnica de imobilização do resíduo em uma matriz solidificada. O resíduo permanece fixo ao bloco formado. A quantidade a ser adicionada do resíduo ao fixador deverá ser previamente analisada em laboratório. Os contaminantes não necessariamente interagem quimicamente com os reagentes, mas, são mecanicamente firmes à matriz solidificada (microencapsulamento). Existem quatro tecnologias no processo de solidificação que podem ser utilizadas: cimento, asfalto, polímero e cimento-polímero. (BARTH e PERCIN, 1990).

Dentre estes, cimento Portland é o mais utilizado por ser mais simples e o único material necessário para a sua ativação é água. De acordo com Park (2000) o uso de cimento Portland no processo de Estabilização por Solidificação (E/S) foi inicialmente aplicado a resíduos nucleares por volta dos anos 50.

O processo de E/S envolve a mistura de resíduo tanto na forma de lodo como líquido e sólido, em um material cimentício, de forma a encapsular e incorporar o resíduo nesse sistema de ligação tendo um material sólido com integridade estrutural e estabilidade para haver o mínimo de resíduo lixiviado do sistema. (FITCH e CHEESEMAN, 2003; CONNER e HOFFNER, 1998).

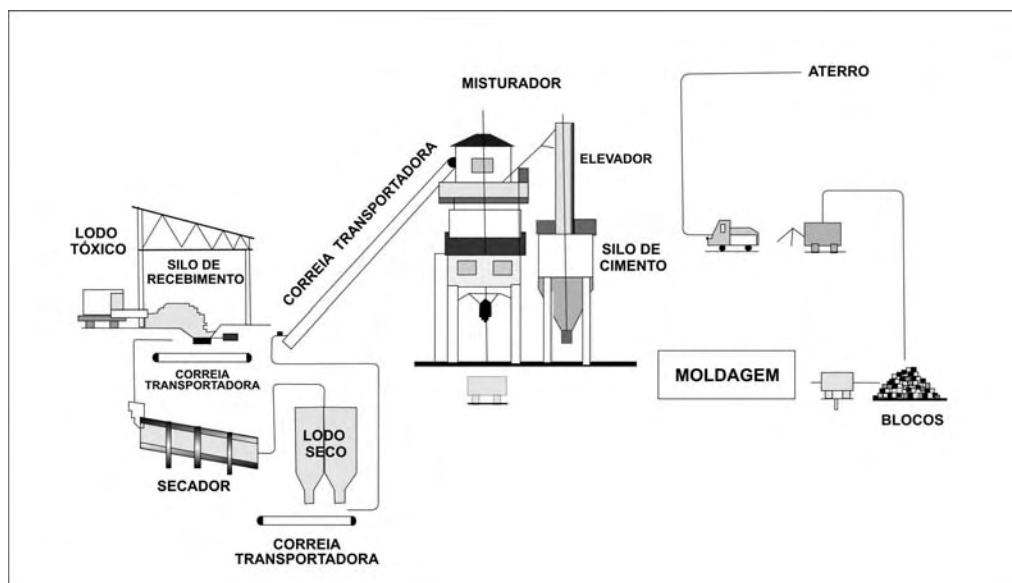


Figura 3. Unidade de Processo de Estabilização por solidificação

Fonte: CETESB, (1980)

De acordo com Glasser (1997) aspectos físicos e químicos do resíduo podem afetar o processo de estabilização. Estas características podem alterar o tempo de hidratação, resistência à compressão, permeabilidade e outras propriedades finais do material. Os fatores físicos são: tamanho de partícula, água livre, quantidade de sólidos, densidade, viscosidade, temperatura e umidade. Os fatores químicos são reações que podem ocorrer entre o resíduo e o cimento, como por exemplo, troca catiônica que pode inibir ou retardar o processo de E/S com reações de substituição do cálcio, ou ainda uma aceleração do processo de hidratação. A natureza e quantidade de resíduo aplicada ao sistema também são fatores importantes a serem considerados. (OUKI e HILLS, 2002; DIET, MOSKOWICZ e SORRENTINO, 1998).

Para isso, faz-se necessário um pré-tratamento do resíduo incluindo redução de volume e remoção de ácidos e oxidantes que podem interferir no processo de E/S (EPA, 1986).

A imobilização química do cimento está relacionada à absorção do resíduo dentro da matriz; adsorção na superfície de C-S-H; precipitação dos metais na forma de hidróxido e formação de silicatos com cálcio e o metal do resíduo. (GLASSER apud SPENCE, 1992).

A habilidade de adsorção de um material ou um sistema está diretamente relacionada à área superficial e esta é função do tamanho de partícula, forma e porosidade. O pH e a concentração são fatores importantes que podem influenciar a ocorrência desse fenômeno.

A carbonatação pode reduzir a quantidade de hidróxido a ser formado, influenciando no pH do sistema e conseqüentemente na lixiviação de metais. (VAN DER SLOOT, 2002; SANCHEZ et al., 2002).

O tempo e temperaturas de cura também são importantes no processo de hidratação do cimento. (TAN e GJORV, 1996).

No caso da diminuição da relação Ca/Si, a carga superficial gradualmente diminui, chegando a zero para uma relação Ca/Si de 1,2, e eventualmente torna-se negativa. Dessa forma, para uma maior quantidade de SiO₂ presente, menor a relação Ca/Si e uma melhor capacidade de adsorção de cátions é obtida. (GLASSER, 1997).

A adição de compostos de silicatos aumenta a propriedade da tobermorita, mineral com aspecto de gel, sendo que o silicato de cálcio hidratado possui suas características; que tem um forte efeito coagulante em diversos metais, reduzindo suas capacidades de se manterem em solução. Estas reações com os resíduos podem ocorrer formando inicialmente silicatos hidratados amorfos e em seguida transformarem-se em fases cristalinas.

Um estudo realizado por Kindness, Macias e Glasser (1994) mostrou que a alumina presente no cimento auxilia a imobilização de cromo por substituição do alumínio nas fases de aluminato de cálcio hidratado. Além dessa capacidade do cimento de adsorver metais de resíduos, pode-se adicionar ao sistema materiais com capacidade de adsorção. Carvão ativado e argilas são os compostos mais estudados para serem utilizados. A adsorção do carvão ativado pode ocorrer por natureza física, como forças de Van der Waals. Ele é mais utilizado para resíduos orgânicos. Já no caso das argilas, alguns estudos realizados com metais de Pb, Cd, Cu, Zn e Cr mostraram-se eficazes no processo. O aumento de pH pode aumentar a capacidade de adsorção devido à carga negativa da estrutura da argila. Esse potencial de adsorção ocorre com determinadas argilas e não é um fenômeno reversível, como ocorre com o carvão ativado. (CONNER apud SPENCE, 1992).

O comportamento químico dos contaminantes nos resíduos solidificados tem sido intensamente estudado, Hills e Pollard (1997). Um exemplo é o chumbo que de acordo com Batchelor e Wu apud Spence (1992), precipita-se como hidróxido ou sulfato formando uma membrana que reduz a velocidade de hidratação do cimento.

Cartledge et al. (1990) ainda afirmam que o chumbo pode se precipitar em grãos não hidratados do cimento. Andrade, Maringolo e Kihara (2003) fizeram um estudo da influência de ZnO, Pb(NO₃)₂ e NH₄VO₃ no clínquer sem a utilização de água. Nesse estudo concluíram que o Pb permanece envolto de C₃S, enquanto que zinco permanece envolto tanto de C₃S quanto de C₂S.

Em um outro trabalho, Thevenin e Pera apud Palomo e Palacios (2003) estudaram nitrato de chumbo estabilizado em cimento e as possíveis reações do chumbo com o cimento.

Essas reações também foram observadas por um outro trabalho dos autores, mas com o cromo. (PERA et al., 1997).

No caso do zinco, segundo Cocke e Mollah apud Spence (1992), pode formar hidróxidos em soluções com pH acima de 8, como Zn(OH)_4^{2-} e Zn(OH)_3^- e estes podem ser adsorvidos pela superfície negativa da tobermorita (C-S-H) a um pH elevado. O cádmio pode permanecer na superfície de C-S-H e também retarda a hidratação. Já o cromo pode reagir com C-S-H.

O trabalho de Flores-Velez e Dominguez (2002) tratou da incorporação de nanopartículas de óxido de Zn e Fe da indústria do aço em cimento. Em termos de resistência à compressão, os autores obtiveram valores satisfatórios para sua aplicação.

A precipitação do metal está relacionada com a solubilidade do mesmo em uma solução. Esta por sua vez, está ligada ao pH do sistema. A forma mais comum de precipitação de metal é como hidróxido. Em segundo plano estão carbonatos, sulfetos, silicatos, sulfatos e ainda como complexos. Em um sistema de E/S a solubilidade do metal pode variar significativamente dependendo das reações que podem ocorrer entre os compostos do resíduo e o cimento. A tabela 5 relaciona a solubilidade de alguns metais em ambiente hidróxido e sulfídrico.

Tabela 5. Solubilidade de metais em hidróxidos e sulfetos

Metal	Solubilidade aproximada (mg/L)	
	Hidróxido	Sulfeto
Fe	50	0,0001
Cd	3	1×10^{-8}
Cr	0,001	-
Cu	0,02	2×10^{-13}
Pb	20	610^{-9}
Hg	0,0006	1×10^{-21}
Ni	0,7	610^{-8}
Ag	20	4×10^{-12}
Zn	300	1×10^{-6}

Fonte: Conner apud Spence (1992)

Weng et al. (1996) estudaram algumas interações químicas entre Cr (VI) e concreto em um sistema aquoso, buscando o estudo da adsorção do cromo pelo concreto. O material utilizado foi cimento Portland ordinário misturado com a água formando blocos.

Estes blocos foram quebrados a uma fração granulométrica entre 0,18-0,5mm. O resíduo estudado corresponde ao resíduo do processo de mineração da cromita (FeCr_2O_4), contendo cerca de 2-5% de cromo nas formas tri e hexavalente. De acordo com os autores, o Cr (VI) é adsorvido pelo concreto. Um parâmetro importante na eficiência de adsorção é o pH. Abaixo de 3,5 a remoção de Cr (VI) é controlada por uma reação de redução, com uma variação de adsorção de 0,1-0,8mg/g a um pH de 3,5. Entre pH 4-6 há uma maior adsorção, entre 0,4-1,4mg/g. Em pH alcalino o grau de adsorção de Cr (VI) diminui devido a um enfraquecimento da formação do complexo superficial.

O processo de estabilização por solidificação de resíduo contendo cromo é defendido por Rinehart et al. (1997). Essa aplicação foi também estudada por Whitlock e Galitz (1997). O resíduo foi o mesmo estudado por Weng (1996), do processo de mineração da cromita, com características granulométricas como areia e silte. Este trabalho analisou a corrosão de estruturas de concreto e aço contendo esse resíduo como material de enchimento. Os resultados mostraram que o resíduo não afetou na corrosão do aço. A integridade estrutural também foi analisada microscopicamente, mostrando que a presença do resíduo não causou problemas ao concreto.

3.2.6. Processos a Base de Cimentos

O cimento Portland é um material pulverulento, constituído de silicatos e aluminatos complexos com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que quando misturados com água, hidratam-se, havendo endurecimento da massa, podendo apresentar resistência mecânica. Cimento misturado com água e outros materiais como areia, pedra britada, pó-de-pedra, cal, etc. resulta em concretos e argamassas, utilizados na construção civil. (ABCP, 1994; TARTUCE e GIOVANNETTI, 1990).

O cimento é composto de clínquer e adições. O clínquer, constituído de calcário e argila, tem a função de, quando hidratado, endurecer adquirindo resistência e durabilidade. As adições são: gesso, que aumenta o tempo de endurecimento do clínquer moído; escórias de alto-forno e materiais pozzolânicos que têm a propriedade de ligantes hidráulicos e materiais carbonáticos ou filler calcário em cimentos, que tornam o material mais trabalhável, funcionando como um lubrificante. Na Tabela 6, tem-se a composição química típica do cimento Portland comum.

Tabela 6. Composição química do cimento Portland comum

Elemento	Composição Química
C_3S	45 e 60%
C_2S	15 e 30%
C_3A	6 e 12%
C_4AF	6 e 8%

Fonte: ABCP, 1994; Mehta e Monteiro, (1994)

Pesquisas de desenvolvimento de novos tipos de cimento vêm se mantendo nos últimos anos. O trabalho de Elkhadiri et al. (2002) mostrou as influências nas propriedades mecânicas de amostras contendo cimento Portland, cinzas volantes, gesso e cal, na obtenção de diferentes tipos de cimento. Segundo os autores, as cinzas volantes retardam o tempo de endurecimento das amostras, ocorrendo o contrário com amostras com cal. Em outra pesquisa, realizada por Li e Wenquan Liang (2002), desenvolveu-se outros materiais de cimento usando escória de alto forno, cinzas volantes e cal hidratada. Tsivilis et al. (2000) estudaram o comportamento do cimento ao se misturar clínquer, gesso e cal variando a quantidade de cal adicionada e tamanho de partícula. Os resultados mostraram que a adição de até 10% de cal fez com que a resistência à compressão fosse mantida de acordo com o tamanho de partícula.

O silicato tricálcico ($C_3S - 3CaO.SiO_2$), principal responsável pelas propriedades hidráulicas do cimento, reage com a água havendo liberação imediata de calor e resistência inicial. O silicato dicálcio ($C_2S - 2CaO.SiO_2$) de acordo com Andriolo (1984), quando misturado com água proporciona pega após alguns dias com calor de hidratação moderado.

Inicialmente apresenta pouca resistência mecânica que aumenta com o decorrer da hidratação. Em menores quantidades tem-se o aluminato tricálcico ($C_3A - 3CaO.Al_2O_3$) que tem uma pega rápida quando hidratado, com um desprendimento de calor grande. Ele apresenta uma resistência inicial mas que não se altera com o tempo e dessa forma pouco C_3A é adicionado ao cimento, pois pode resultar em algumas condições indesejáveis como aumento de calor, baixa resistência aos sulfatos e variação volumétrica. Outro composto, o ferro aluminato tetracálcico ($C_4AF - 4CaO.Al_2O_3. Fe_2O_3$) reage logo no início da hidratação havendo desprendimento de calor. O óxido de magnésio (MgO) hidrata-se formando hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$ havendo expansão volumétrica que pode prejudicar a pasta endurecida pela formação de tensões internas na estrutura. (ANDRIOLO, 1984).

O cimento Portland está classificado de acordo com as normas brasileiras e ASTM segundo a ordem: C-150-02a (2002a) e NBR 5732 – Cimento Portland comum; NBR

11578 – Cimento Portland composto; NBR 5735-Cimento Portland de alto-forno; NBR 5736 – Cimento Portland pozolânico; NBR 5733-Cimento Portland de alta resistência inicial; NBR 5737 –Cimento Portland resistente aos sulfatos; NBR 13116 – Cimento Portland de baixo teor de hidratação; NBR 12989 – Cimento Portland branco e NBR 9831-Cimento para poços petrolíferos. (ASTM, 2002b; ABCP, 1994).

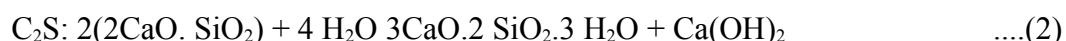
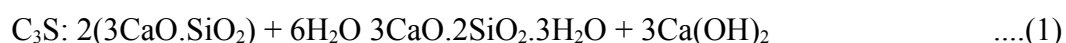
Ele é classificado de acordo com o tipo e a classe de resistência à compressão. Cimento tipo I: normal ou uso comum; cimento tipo II: moderada resistência aos sulfatos ou moderado calor de hidratação; cimento tipo III: alta resistência inicial; cimento tipo IV: baixo calor de hidratação; cimento tipo V: alta resistência aos sulfatos.

A classificação dada à resistência de acordo com Mehta e Monteiro (1994) baseia-se na resistência à compressão referente a 28 dias. Dessa forma ela pode ser: baixa resistência (<20MPa); resistência moderada (entre 20 e 40 MPa) e alta resistência (superior a 40MPa).

3.2.7.Processo de Hidratação da Matriz Cimentícia

As reações envolvidas na hidratação de cimento foram apresentadas por Pinto (2001).

Os silicatos de cálcio hidratam-se formando o composto C-S-H e hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 pelas reações:



Sendo que a velocidade de reação do C_2S é mais lenta que do C_3S . A hidratação do aluminato tricálcico ocorre pela adição de sulfato de cálcio. Essa reação forma aluminato trissulfato de cálcio hidratado praticamente insolúvel. O C_4AF reage com o Ca(OH)_2 e H_2O . (ANDRIOLO, 1984).

O tempo de início de pega ocorre quando a água é adicionada e começam-se as reações com o cimento, que dependendo do cimento utilizado, pode ser em menos de 30 minutos. Já o fim de pega, onde a pasta endurece formando um bloco rígido se dá entre 5 e 10 horas. De acordo com Tartuce e Giovannetti, (1990), quando ocorre esse endurecimento, o cimento não deve mais apresentar expansão ou inchamento.

Um fator que é explorado por Glasser apud Spence (1992) é a relação água/cimento utilizada. De acordo com o autor, relações abaixo de 0,25 não contêm água suficiente para ativar toda a hidratação do cimento. Por outro lado, relações água/cimento acima de 0,35 aumentam a fluidez e aumentam os poros, trazendo como consequência maiores permeabilidades e menores resistências.

Três grandes grupos presentes no cimento hidratado, considera-se a seguinte separação: sólidos, vazios e água.

- Sólidos:

Existem quatro fases sólidas presentes na pasta endurecida. Elas são segundo Mehta e Monteiro (1994):

Silicato de cálcio hidratado (C-S-H) – corresponde a 50-60% do volume de sólidos da pasta de cimento Portland completamente hidratado. Sua morfologia varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino. Também conhecido como C-S-H gel foi assumido como semelhante à do mineral natural tobermorita, por isso ele ainda pode ser chamado como gel de tobermorita.

Hidróxido de cálcio – corresponde a 20-25% do volume de sólidos na pasta endurecida. De estequiometria conhecida, tende a formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais. Sua contribuição à resistência é limitada devido a área específica menor, comparada a do C-S-H.

Sulfoaluminatos de cálcio – constituem de 15 a 20% do volume de sólidos na pasta. Sabe-se que durante a hidratação do cimento há a formação de trissulfato hidratado (etringita) e esta pode formar monossulfato hidratado, que cristaliza em placas hexagonais, que pode ser atacado por sulfato.

Grãos de clínquer não hidratado – eventualmente eles podem ser encontrados na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação.

- Vazios:

Os vazios presentes nas pastas de cimento hidratadas podem ocorrer devido ao espaço interlamelar no C-S-H; capilares vazios, ou seja, espaço não preenchido pelos compostos sólidos da pasta (apresentam formas irregulares) e ar incorporado, geralmente esféricos, que podem ser aprisionados na pasta fresca durante a mistura. Este último pode afetar negativamente a sua resistência e impermeabilidade (METHA e MONTEIRO, 1994).

- Água:

De acordo com Mehta e Monteiro (1994), na pasta de cimento a água pode estar presente sob as seguintes formas:

Água capilar - pode estar presente como água livre, em vazios grandes ($>50\text{nm}$) e sua remoção é possível sem haver variação de volume e ainda como água retida por tensão capilar, que ocorre em capilares pequenos (5 a 50nm) mas, sua remoção pode causar a retração da matriz. O volume dos vazios capilares depende da quantidade de água misturada e do grau de hidratação do cimento.

Água adsorvida – apresenta-se fisicamente adsorvida à superfície dos sólidos. Sua secagem pode retraindo a pasta.

Água interlamelar – presente entre as camadas de C-S-H, dificilmente é removida.

Água quimicamente combinada – a água é parte integrante da estrutura de vários produtos hidratados do cimento.

Essas formas de água podem ser classificadas dependendo do grau de facilidade com que são removidas, auxiliando na compreensão das variações de volume da pasta de cimento relacionados com a água retida.

Com as informações aqui apresentadas, nos próximos capítulos tem-se a pesquisa experimental no estudo da aplicação do processo de estabilização pela técnica de solidificação ao resíduo de curtume contendo cromo com cimento CPIIF-F32, ou seja, um cimento que apresenta maior impermeabilidade, durabilidade, baixo calor de hidratação, alta resistência à expansão devido à reação álcali-agregado, além de resistente a sulfatos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada foi realizada nas seguintes etapas sendo: coleta e caracterização “*in natura*” do resíduo, secagem do resíduo até constância de massa, caracterização do resíduo seco, caracterização dos agregados e aglomerantes utilizados na matriz cimentícia (areia, brita e cimento), estudos de dosagem com diferentes teores de resíduo em relação à massa específica da areia e um concreto referência.

Em seguida, realizou-se análise das propriedades da mistura do concreto no estado fresco, desempenho da resistência mecânica aos 7 e 28 dias, lixiviação e solubilização dos corpos-de-prova.

Observa-se no Anexo 1 o esquema das etapas e procedimentos adotados na fase experimental.

4.1. Coleta e Caracterização “*in natura*” do Resíduo

Foram coletados 25kg de resíduo no leito de secagem da Estação de Tratamento de Águas Residuárias Industriais e 25kg no local de descarte do resíduo, totalizando 50kg de resíduo coletado, de um Curtume da região centro-oeste do estado de São Paulo; atendendo os parâmetros da NBR 10007/2004 – Amostragem de Resíduos Sólidos.

Nesse processo de Tratamento de Águas Residuárias Industriais utiliza-se hidróxido de sódio, sulfato de alumínio e polímeros para aumentar a eficiência da estação de tratamento.

De acordo com a Figura 4 pode-se verificar o processo de tratamento do resíduo desde sua recepção no tanque da ETE até seu destino final.

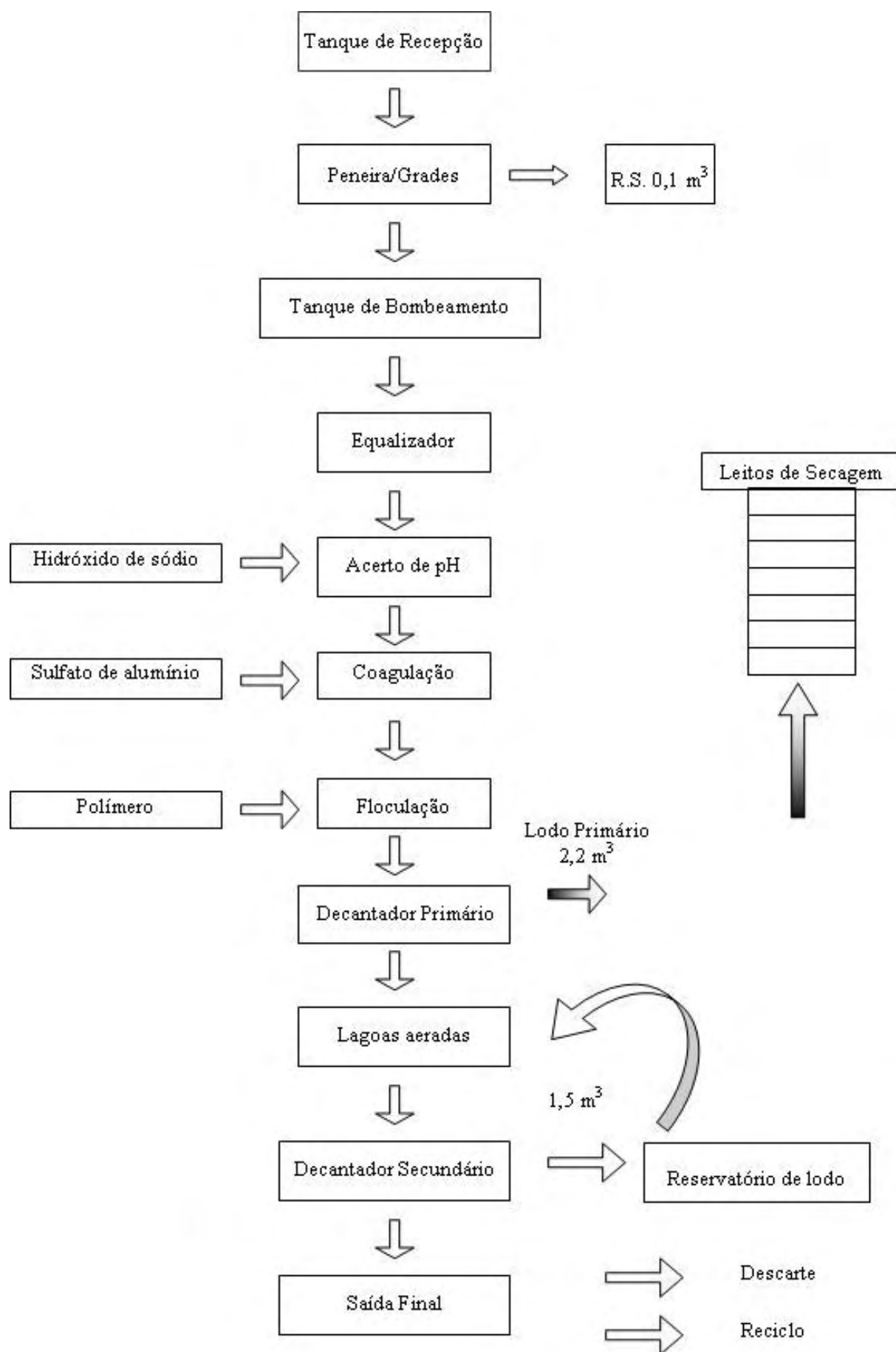


Figura 4. Esquema do Sistema de Tratamento de Águas Residuárias Industriais do Curtume



Figura 5. Tanque de recepção de resíduo

Na Figura 5, tem-se o tanque de recepção de resíduo, sendo a primeira fase na etapa de tratamento do efluente, com 99,9% do efluente líquido, sendo este em seguida direcionado para as peneiras/grades e tanque de bombeamento para continuidade do tratamento.



Figura 6. Tanque de acerto de pH, coagulação e floculação

Nos tanques de acerto de pH, tanque de coagulação e tanque de floculação, há a adição do hidróxido de sódio, sulfato de alumínio e polímeros, respectivamente, visando uma maior eficiência da estação de tratamento.



Figura 7. Decantador Primário



Figura 8. Detalhe do lodo no decantador primário

Nas Figuras 7 e 8, tem-se o decantador primário e o detalhe do lodo no decantador, respectivamente; que recebe o efluente do tanque de floculação e direciona o efluente para as lagoas aeradas; para continuidade do processo de tratamento do efluente.

O resíduo utilizado como objeto de estudo foi coletado no leito de secagem e no local de descarte do resíduo, homogeneizado de forma a garantir a mistura completa do material coletado e condicionado, de acordo com a figura 9.



Figura 9. Condicionamento do resíduo coletado

4.2. Ensaio de Lixiviação

Após coleta o resíduo “*in natura*” foi submetido aos ensaios de lixiviação e solubilização de acordo com a NBR 10005/2004 e 10006/2004.

O ensaio de lixiviação de acordo com a NBR 10005/2004 consiste no processo para a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, através de dissolução no meio extrator.

O período inicial de lixiviação é conhecido como “lavagem” por ser uma lixiviação muito acelerada devido às diferenças entre as características do lixiviador e do lixiviado havendo uma difusão no sistema. O ensaio de lixiviação pode ser influenciado pelo pH da mistura durante o ensaio.

Para o ensaio de lixiviação uma amostra de 100g do resíduo foi submetido ao ensaio, sendo transferido para o frasco de lixiviação com uma solução de 96,5mL de água deseionizada e com pH abaixo de 4,8.

O frasco foi fechado e agitado por 19h em ambiente com temperatura controlada a 25°C e uma rotação de 31rpm no agitador rotatório.

Após esse período a amostra foi filtrada no aparelho de filtração a vácuo, com filtro de fibra isento de resinas e com porosidade de 0,6µm.

O filtrado obtido é o extrato lixiviado, sendo analisado os resultados obtidos.

4.3. Ensaio de Solubilização

Para o ensaio de solubilização, a amostra foi seca a uma temperatura de 42°C, utilizando uma estufa com circulação forçada de ar, até a obtenção de 250g de resíduo e partículas com 9,5mm.

As partículas da amostra seca, com diâmetro de 9,5mm, foi adicionada 1000mL de água deseionizada e isenta de orgânicos, agitada e coberta com filtro de PVC. A mistura permaneceu em repouso por 7 dias, com temperatura controlada a 25°C.

Após esse período a mistura foi filtrada com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45µm de porosidade.

O filtrado obtido é o extrato solubilizado, sendo analisado os resultados obtidos.

4.4. Secagem e Caracterização do Resíduo Seco

Uma fração do resíduo coletado foi submetido à secagem em mufla a 150°C, num período de aproximadamente 24h, até obtenção de constância de massa.



Figura 10. Preparação do lodo para a secagem

Na Figura 10 observa-se a preparação do resíduo para a secagem em mufla a uma temperatura de 150°C.



Figura 11. Mufla com temperatura de 150°C, para a secagem do lodo

O resíduo foi submetido à secagem na mufla a

uma temperatura de 150°C, até constância de massa, como observa-se na Figura 11.

Após a secagem da amostra, realizou-se os ensaios de sólidos totais, fixos, voláteis e teor de sulfetos, de acordo com o procedimento adotado pelo Standard Methods. (Apha, 1985).

A amostra após secagem foi pulverizada com um almofariz de ágata, submetida a uma malha de 850µm, para separação mais grosseira da amostra, e pela malha 180µm.

Foi adicionado 40mL de água destilada e deseionizada, 10mL de ácido nítrico concentrado e 30mL de ácido clorídrico, em seguida a mistura foi submetida à digestão em chapa de aquecimento até concentrar e atingir um volume de aproximadamente 15mL.

O final da digestão foi indicada quando a solução apresentou uma coloração azulada, como observa-se na Figura 13.

Após transferência da solução para um balão volumétrica, a mesma foi submetida à determinação por espectrofotometria por absorção atômica.

A espectrofotometria por absorção atômica, tem como objetivo a medição da concentração de um elemento, através da radiação de comprimento de onda característico do elemento absorvida pelos átomos vaporizados desse elemento na amostra.

A amostra foi aspirada numa chama com temperatura adequada para vaporizá-la e atomizá-la. A chama é atravessada por uma radiação característica do elemento, passando por um monocromador, atingindo um detector, que realiza a medição da radiação absorvida pelo elemento atomizado na chama.



Figura 12. Filtragem pela membrana filtrante

A solução foi filtrada para separação mais grosseira da amostra e em seguida submetida à digestão em chapa de aquecimento, Figura 12.



Figura 13. Preparação da solução para a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica

Na Figura 13, observa-se o final da digestão da solução preparada para a espectrofotometria por absorção atômica, com uma coloração azulada.



Figura 14. Espectrofotômetro de Absorção Atômica



Figura 15. Chama do espectrofotômetro que atravessa o elemento a ser identificado

Nas figuras 14 e 15, tem-se o espectrofotômetro, com a chama que atravessa o elemento a ser identificado.

4.5. Caracterização dos Agregados e Aglomerantes Utilizados na Matriz Cimentícia

Os agregados utilizados na confecção dos corpos-de-prova foram areia média e brita (dimensão máxima característica de 19mm), coletadas na cidade de Ubarana, Estado de São Paulo, tendo identificação de sua natureza geológica informada pelo fornecedor.

Realizou-se os ensaios granulométricos do material atendendo a NBR 7217/2003, sendo utilizado 500g de agregado miúdo (areia) e 5000g de agregado graúdo (brita) para a realização do ensaio.

O ensaio granulométrico tem como o objetivo identificar o tamanho dos grãos do material utilizado, assim como os ensaios de determinação da massa unitária, absorção e massa específica.



Figura 16. Peneiras utilizadas para o ensaio de granulometria

No ensaio de granulometria, para a obtenção da porcentagem retida e passante nas peneiras com malhas pré-definidas, utilizou-se peneiras com malhas que variam de 4,8 a 0,15mm para o agregado miúdo e 12,5 a 0,15mm para o agregado graúdo, como observa-se na Figura 16.



Figura 17. Material passante na peneira especificada, de malha 6,3mm

Na Figura 17, tem-se o material passante na peneira especificada, que é caracterizado para os resultados obtidos de acordo com a NBR 7217/2003.

4.6. Resíduo – Impurezas Orgânicas – Agregado Miúdo

De acordo com a NM 49:2001 – Determinação de impurezas orgânicas da areia, o resíduo foi submetido a esse ensaio, com o objetivo de verificar o comprometimento do resíduo pelo material orgânico presente; comparado com o agregado miúdo que será substituído no concreto.

Preparou-se uma solução referência, a ser utilizada para comparação, composta por: 3mL de ácido tânico e 97mL de solução de hidróxido de sódio.

Em outro recipiente contendo o resíduo, adiciona-se 100mL de hidróxido de sódio, permanecendo essa solução por 20h.



Figura 18. Solução Referência



Figura 19. Solução Referência e Solução para comparação

Nas Figuras 18 e 19, pode-se observar a solução referência e a solução para comparação, antes da filtração.

Após esse período, as misturas são filtradas para a comparação da solução referência com o resíduo + solução.

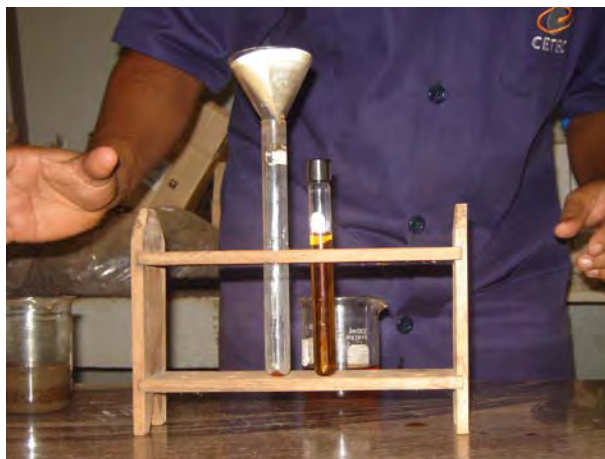


Figura 20. Filtragem das soluções

Na Figura 20, observa-se a filtração das misturas para comparação da impureza pela coloração obtida.

A coloração da solução do resíduo não pode ser mais de coloração mais escura que a solução de referência.

4.5. Dosagem do Concreto

Com o principal objetivo de garantir a trabalhabilidade e a resistência mecânica do material, estipulou-se a dosagem com diferentes percentuais de resíduo, chegando a um limite de tolerância para não haver um comprometimento em sua trabalhabilidade, considerando o teor ideal de areia, módulo de finura e fator água/cimento.

A definição do traço a ser utilizado, foi baseado em uma referência que apresentou um consumo médio de 300kg de cimento para cada 1,0m³ de concreto, sendo que este traço pode ser utilizado sem considerações estatísticas quanto ao desvio padrão da resistência média de compressão, de acordo com NBR 6118/2001 – Projeto de Estrutura de Concreto.

Antes do início da dosagem determinou-se a umidade dos agregados naturais, que foi considerado no cálculo do peso da água a ser adicionada.

Foram fabricados inicialmente, 4 traços com variação de 2 a 8% de adição de resíduo além do corpo-de-prova de referência.

O processo de ruptura dos corpos-de-prova seguiu os procedimentos da NBR 5739/1994 – Ensaio de Compressão de Corpos-de-prova Cilíndricos.

Após ruptura de 28 dias, de acordo com as resistências obtidas, as amostras dos corpos-de-prova rompidos foram submetidos aos ensaios de porosimetria, lixiviação e solubilização.



Figura 21. Verificação do abatimento do tronco de cone “slump” do concreto com 0% de resíduo



Figura 22. Verificação do abatimento do tronco de cone “slump” do concreto com 2% de resíduo

Nas Figuras 21 e 22, tem-se o controle e verificação do concreto em seu estado fresco, através do método de abatimento do tronco de cone “slump”.

4.7. Moldagem dos Corpos-de-prova

Para cada traço, foram moldados 4 corpos-de-prova (CP's) cilíndricos com 10cm de diâmetro e 20cm de altura, para os ensaios de resistência a compressão axial aos 7 e 28 dias. A moldagem dos corpos-de-prova seguiu as recomendações da NBR 5738/2003 – Moldagem e Cura dos Corpos-de-prova Cilíndricos e Prismáticos de Concreto.

A moldagem foi realizada logo após a preparação do concreto, em formas lubrificadas, sendo realizada 3 camadas uniformes, de mesma espessura, recebendo cada uma 20 golpes com o soquete uniformemente distribuídos.



Figura 23. Corpos-de-prova moldados e identificados nas formas

Após a moldagem, os corpos-de-prova permanecem em formas cilíndricas, identificados, para posterior desforma após 24h de moldagem, como pode-se observar na Figura 23.

Os 36 corpos-de-prova, foram distribuídos de acordo com a idade de ruptura, da seguinte maneira:

Tabela 7. Distribuição de ruptura dos corpos-de-prova de acordo com a idade

Traço	Quantidade de Corpos-de-prova	
	Ruptura aos 7 dias	Ruptura aos 28 dias
0% de resíduo	2	2
2% mantendo fator a/c	2	2
2% mantendo abatimento	2	2
4% mantendo fator a/c	2	2
4% mantendo abatimento	2	2
6% mantendo fator a/c	2	2
6% mantendo abatimento	2	2
8% mantendo fator a/c	2	2
8% mantendo abatimento	2	2

**Figura 24.** Corpos-de-prova sem as formas

Na Figura 24, tem-se os corpos-de-prova desformados para a cura e posterior ensaio de compressão, de acordo com as idades de rupturas atingidas.

**Figura 25.** Corpos-de-prova submetidos à cura, submersos em água para hidratação

Após a desforma os corpos-de-prova ficaram imersos em água por 24h, como observa-se na Figura 25 e posteriormente encaminhados à câmara úmida até idade de ruptura.

4.8. Resistência à Compressão

As amostras foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão axial de acordo com a NBR 5739/1994 – Ensaio de Compressão de Corpos-de-prova Cilíndricos.

Este ensaio consiste em submeter a mistura solidificada a cargas de compressão aplicadas no sentido longitudinal do corpo-de-prova.

Mede-se suas dimensões (altura e diâmetro).

Os corpos-de-prova são capeados com uma pasta composta por enxofre e pozolana para regularização das bases e garantia de distribuição uniforme da carga aplicada pela prensa em toda sua área de contato.

Os corpos-de-prova foram rompidos com 7 e 28 dias.



Figura 26. Corpos-de-prova capeados em suas faces com enxofre

Na Figura 26, observa-se os corpos-de-prova capeados com uma pasta de regularização composta por enxofre e pozolana, com o objetivo de regularizar as bases e submissão ao ensaio de resistência à compressão axial.



Figura 27. Prensa MFL Systeme, CETEC (2007)

Utilizada para o ensaio de resistência à compressão axial, a Prensa MFL Systeme pode ser observada na Figura 27.



Figura 28. Ensaio de resistência à compressão axial

Aplicação da carga no corpo-de-prova no ensaio de resistência à compressão axial, pode ser observada na Figura 28.

Após a leitura da carga aplicada no corpo-de-prova, obteve-se a resistência do corpo-de-prova, dividindo-se a carga aplicada pela área circular do corpo-de-prova.

O exemplar de corpos-de-prova é constituído por 2 unidades (corpos-de-prova), o valor da resistência à compressão axial característica, considera o maior valor de leitura de ruptura dos corpos-de-prova que compõem o exemplar.

4.9. Solubilização e Lixiviação

Para se verificar o encapsulamento dos metais, principalmente o cromo, na matriz de cimento, provocado pela introdução do resíduo como agregado na matriz, após os ensaios de resistência à compressão, os corpos-de-prova foram triturados e submetidos aos ensaios de lixiviação e solubilização de acordo com a NBR 10005/2004 e NBR 10006/2004.

Os ensaios de lixiviação foram utilizados para determinar e avaliar a estabilidade química dos resíduos tratados, quando em contato com soluções aquosas, que foram adicionadas a matriz de cimento, permitindo assim verificar o grau de imobilização dos contaminantes.

4.10. Porosimetria pela Técnica de Intrusão do Mercúrio

A utilização da intrusão de mercúrio é realizada para obter informações da estrutura porosa dos materiais, ou seja, a distribuição de tamanhos de poros, a área de superfície, a densidade e a porosidade.

O teste de intrusão é realizado colocando-se a amostra, num recipiente de volume pré-determinado que, é conectado a um tubo capilar cilíndrico.

O conjunto recipiente-capilar, conhecido como penetrômetro, é acoplado ao equipamento responsável pela aplicação de tensão. Antes da intrusão propriamente dita, o penetrômetro é evacuado e, após atingido o nível de vácuo necessário, é cheio com mercúrio.

O tubo do penetrômetro cheio de mercúrio funciona como um capacitor e os níveis de mercúrio que penetram na amostra durante o ensaio são determinados através da variação em sua capacitância.

Após esta etapa inicia-se a aplicação de pressão. O incremento da pressão se dá gradativamente, sendo que em cada estágio do carregamento é obedecido um período de equilíbrio antes da tomada dos pontos pressão-volume intrudido.

A análise da estrutura porosa é realizada considerando-se as curvas de intrusão incremental e cumulativa. Na curva de intrusão incremental, é mostrado o volume de mercúrio intrudido em cada estágio de pressão (ou a cada diâmetro de poros correspondente) e a curva de intrusão cumulativa mostra o volume total de mercúrio intrudido.

Para a determinação do volume e da variação dimensional dos poros no concreto utilizado nas matrizes, foi aplicada esta técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).

Foram realizadas 4 análises para duas porcentagens, com quantidades de água variadas, utilizadas em cada traço.



Figura 29. Porosímetro a mercúrio do LMPT, marca Micromeritz

Fonte: www.lmpt.ufsc.br/pesquisa_micro_porosimetria.php

Na Figura 29 observa-se o Porosímetro a mercúrio do LMPT, da marca Micromeritz, utilizado para o ensaio de porosimetria.

Como o objetivo de melhor visualizar a atuação do penetrômetro a Figura 30 apresenta o esquema geral do conjunto recipiente-capilar, acoplado ao equipamento responsável pela aplicação de tensão.

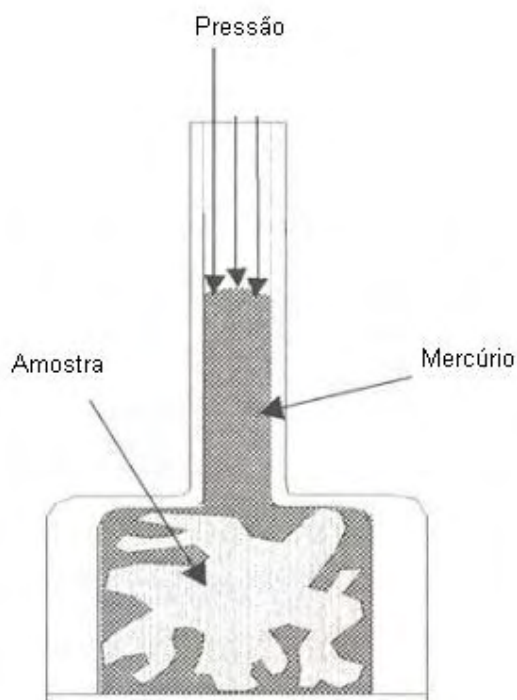


Figura 30. Figura esquemática do penetrômetro

Fonte: www.micromeritics.it/Autopore.htm

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização “*in natura*” do Resíduo

5.1.1 Ensaio de Lixiviação

A norma ABNT – NBR 10004/2004 – Resíduos sólidos – Classificação, apresenta os limites máximos dos metais no extrato obtido pelo ensaio de lixiviação

Na Tabela 8 tem-se os resultados obtidos no Ensaio de Lixiviação de acordo com a NBR 10005/2004 – Lixiviação de Resíduos Sólidos.

Tabela 8. Concentração dos principais elementos químicos nas amostras de resíduo de acordo com a NBR 10005/2004

Parâmetros	VMP *	Resultados	Interpretação	LD
mg/L Inorgânicos				
Arsênio	1,00	<	abaixo do LD	0,1
Bário	70,00	<	abaixo do LD	0,1
Cádmio	0,50	<	abaixo do LD	0,02
Chumbo	1,00	<	abaixo do LD	0,02
Cromo total	5,00	6,60	acima do VMP	0,02
Mercurio	0,10	<	abaixo do LD	0,001
Prata	5,00	<	abaixo do LD	0,01
Selênio	1,00	<	abaixo do LD	0,1
Fluoreto	150,00	0,24	-	0,02
pH final: 6,08				
Parâmetros complementares para classificação	VMP *	Resultados	Interpretação	LD
mg/kg				
pH 1:1	2,00-12,50	7,65	-	0,01
Sulfeto	500,00	8,90	-	1,00
Cianeto	250,00	<	abaixo do LD	0,10
Cromo hexavalente	-	2,00	-	1,00
Características da Amostra				
Presença de Líquidos Livres: Não			Aspecto: Fragmentos Terrosos	
% Voláteis (105°C)	27,00		Cor: Marrom	
% Não Voláteis	73,00			

* Fonte: Valores máximos permitidos pela NBR 10005/2004

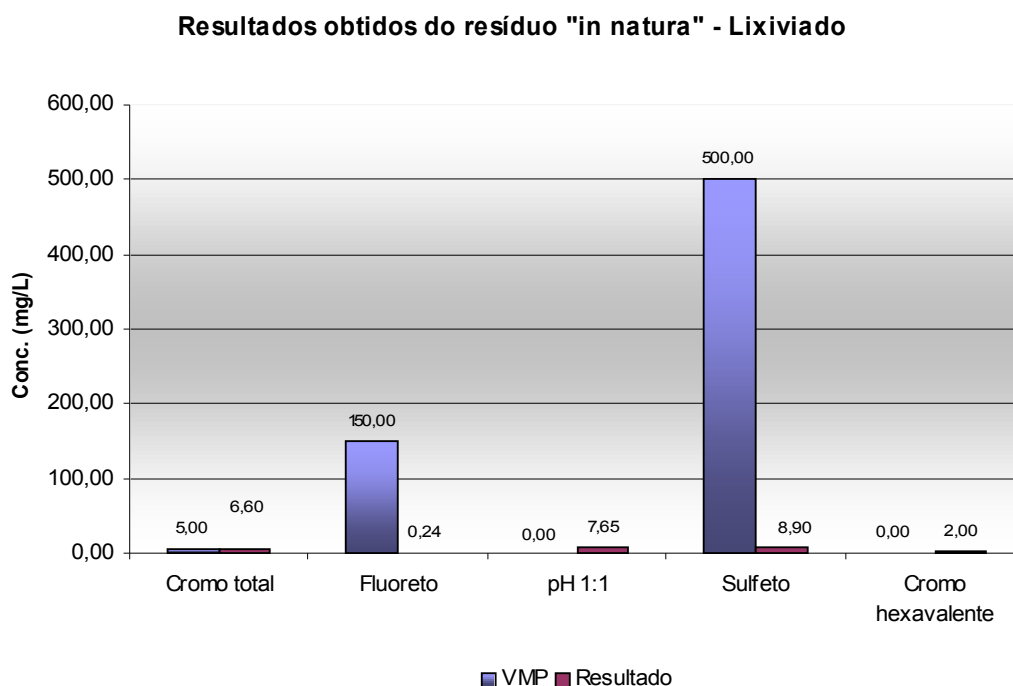


Figura 31. Gráfico comparativo dos resultados obtidos de acordo com a NBR 10005/2004 do resíduo "in natura" Lixiviado

Como pode-se observar na Tabela 8 e na Figura 31 os valores obtidos no ensaio de lixiviação uma concentração de cromo total de 6,6mg/L acima do valor máximo permitido pela NBR 10005/2004, o mesmo observa-se com o cromo hexavalente com uma concentração de 2,00mg/kg.

5.1.2 Ensaio de Solubilização

Os resultados obtidos no Ensaio de Solubilização de acordo com a NBR 10006/2004 – Solubilização de Resíduos Sólidos, apresenta-se na Tabela 9.

Tabela 9. Concentração dos principais elementos químicos nas amostras de resíduo de acordo com a NBR 10006/2004

Parâmetros	VMP * mg/L	Resultados	Interpretação	LD
Alumínio	0,20	0,50	acima do VMP	0,10
Arsênio	0,01	<	abaixo do LD	0,01
Bário	0,70	<	abaixo do LD	0,10
Cádmio	0,005	<	abaixo do LD	0,005
Chumbo	0,01	<	abaixo do LD	0,01
Cianeto	0,07	<	-	0,01
Cloreto	250,00	377,60	acima do VMP	5,00
Cobre	2,00	<	acima do VMP	0,02
Cromo total	0,05	0,90	acima do VMP	0,02
Fenóis Totais	0,01	4,50	acima do VMP	0,01
Ferro	0,30	1,08	acima do VMP	0,02
Fluoreto	1,50	28,00	acima do VMP	0,02
Manganês	0,10	0,20	acima do VMP	0,02
Mercúrio	0,001	<	abaixo do LD	0,001
Nitrato	10,00	0,30	-	0,10
Prata	0,05	<	abaixo do LD	0,01
Selênio	0,01	<	abaixo do LD	0,01
Sódio	200,00	215,00	acima do VMP	0,10
Sulfato	250,00	1434,80	acima do VMP	10,00
Surfactantes	0,50	0,30	-	0,01
Zinco	5,00	<	abaixo do LD	0,02
pH final: 7,55				

* Fonte: Valores máximos permitidos pela NBR 10006/2004

De acordo com os resultados obtidos no ensaio de solubilização, apresentados na Tabela 9, observa-se acima dos valores máximos permitidos pela norma: alumínio com uma concentração de 0,50mg/L, cloreto com 377,60mg/L, cromo total com uma concentração de 0,90mg/L, fenóis totais com 4,50mg/L, ferro com 1,08mg/L, fluoreto com 28,00mg/L, manganês 0,20mg/L, sódio com 215,00mg/L e sulfato com a concentração de 1434,80mg/L.

Com os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização realizados, o resíduo classifica-se como CLASSE I – RESÍDUO PERIGOSO, classificado de acordo com a NBR 10004/2004.

5.2. Secagem e Caracterização do Resíduo Seco

O Resíduo após secagem, submetido ao espectrofotômetro por absorção atômica, apresenta as concentrações de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10. Caracterização do resíduo seco a 150°C pelo método de espectrofotometria por absorção atômica

Parâmetros	Concentração mg/kg
Arsênio	0,00
Bário	1,68
Cádmio	0,20
Chumbo	1,26
Cobre	0,76
Cromo total	910,00
Cromo 6+	2,01
Cromo 3+	810,30
Molibdênio	0,09
Mercúrio	0,00
Ferro	148,00
Magnésio	50,10
Níquel	0,23
Zinco	3,20
Selênio	0,00
Sódio	134,00
Cálcio	647,20
Potássio	10,00

Após a secagem, o resíduo submetido à espectrofotometria por absorção atômica, não apresentou arsênio, mercúrio e selênio em sua composição; mas uma concentração de 910,00mg/kg de cromo total e 2,01mg/kg de cromo 6+.

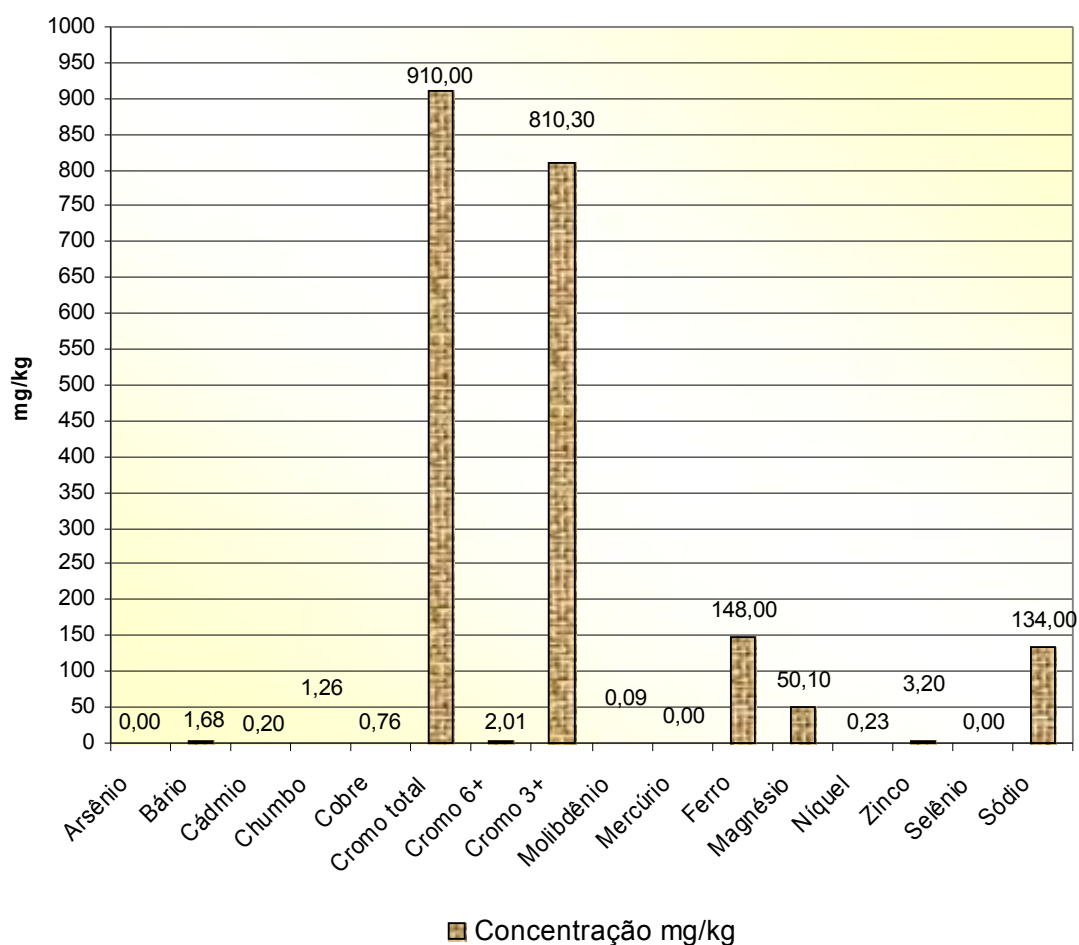


Figura 32. Gráfico de caracterização do resíduo seco a 150°C pela espectrofotometria por absorção atômica

A massa específica média do lodo seco, com umidade de 0%, é de 1,83 g/cm³.

5.3. Caracterização dos Agregados e Aglomerantes Utilizados na Matriz Cimentícia

5.3.1. Areia - Agregado Miúdo

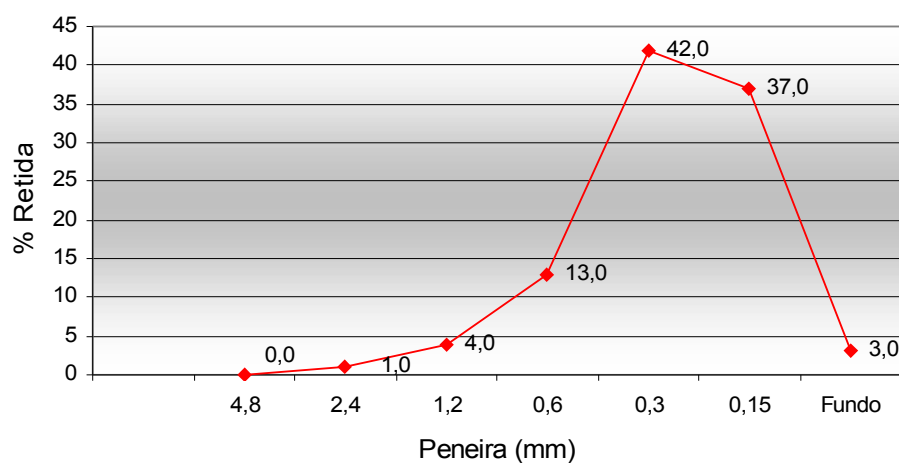
Após a análise granulométrica do agregado miúdo, as porcentagens médias obtidas estão relacionadas na Tabela 11.

Tabela 11. Resultado da análise granulométrica – Agregado miúdo

Peneira (mm)	Porcentagem Média		Módulo de Finura: 1,81 Dimensão Máxima Característica: 2,4 mm
	Retida	Retida Acumulada	
4,8	0	0	
2,4	1	1	
1,2	4	5	
0,6	13	18	
0,3	42	60	
0,15	37	97	
Fundo	3	100	
Totais	100	281	

Na determinação da massa unitária, absorção e massa específica em agregado miúdo (areia), obteve-se:

- Massa unitária do agregado solto: 1,52g/cm³
- Absorção: 1,4 %
- Massa específica aparente seca: 2,53g/cm³
- Massa específica: 2,63g/cm³
- Massa específica saturada superficialmente seca: 2,57g/cm³

**Figura 33.** Gráfico da curva granulométrica do agregado miúdo - areia

Na Figura 33, tem-se a distribuição das porcentagens retidas no ensaio granulométrico do agregado miúdo, observando uma maior concentração na peneira 0,3, totalizando 42,0% do material.

5.3.2. Brita – Agregado Graúdo

De acordo com a análise granulométrica do agregado graúdo, as porcentagens médias obtidas estão relacionadas na Tabela 12.

Tabela 12. Resultado da análise granulométrica – Agregado graúdo

Peneira (mm)	Porcentagem Média		Módulo de Finura: 7,02 Dimensão Máxima Característica: 19,0 mm
	Retida	Retida Acumulada	
12,5	0	0	
9,5	2	2	
6,3	94	96	
4,8	4	100	
2,4	0	100	
1,2	0	100	
0,6	0	100	
0,3	0	100	
0,15	0	100	
Fundo	0	100	
Totais	100	702	

Na determinação da massa unitária, absorção e massa específica do agregado graúdo (brita) obteve-se:

- Massa unitária do agregado solto: $1,50\text{g/cm}^3$
- Absorção: 1,4 %
- Massa específica aparente: $2,85\text{g/cm}^3$
- Massa específica seca: $2,74\text{g/cm}^3$
- Massa específica saturada superficialmente seca: $2,78\text{g/cm}^3$

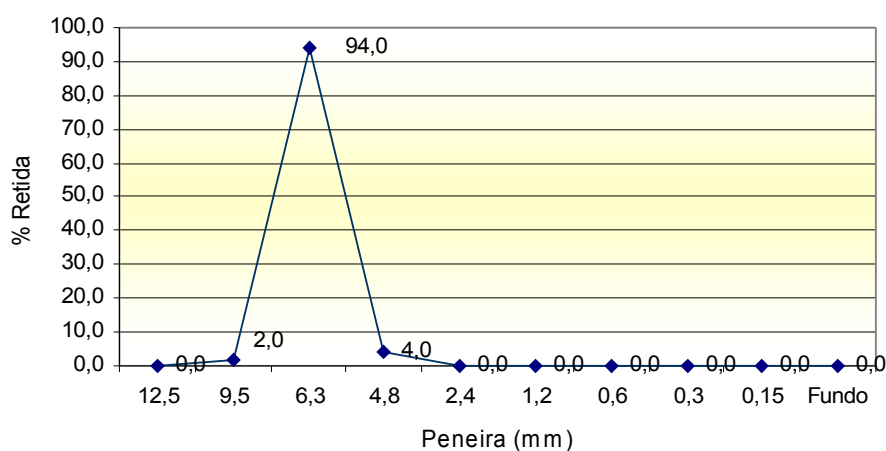


Figura 34. Gráfico da curva granulométrica do agregado graúdo – brita

Na Figura 34, tem-se a distribuição das porcentagens retidas no ensaio granulométrico do agregado gráudo, com uma concentração na peneira 6,3mm, totalizando 94,0% do material.

5.3.3. Cimento – Aglomerante

O cimento utilizado foi o CPIII-F32 da marca CIMINAS, com informações fornecidas pelo fabricante, sendo um cimento que apresenta maior impermeabilidade e durabilidade, além de baixo calor de hidratação, alta resistência à expansão devido à reação álcali-agregado e resistente a sulfatos.

É um cimento que pode ter aplicação geral em argamassas de assentamento, revestimento, argamassa armada, de concreto simples, armado, protendido, projetado, rolado, magro e outras. É particularmente vantajoso em obras de concreto-massa, tais como barragens, peças de grandes dimensões, fundações de máquinas, pilares, obras em ambientes agressivos, tubos e canaletas para condução de líquidos agressivos, esgotos e efluentes industriais, concretos com agregados reativos, pilares de pontes ou obras submersas, pavimentação de estradas e pistas de aeroportos. Comporta adições de 35 a 70% de Escória e até 5% de material cabornático. Sendo o **cimento menos impactante** de todos os cimentos produzidos no Brasil. Pois além da preservação das jazidas naturais e pelo menor lançamento de CO₂ na atmosfera, aproveita o rejeito das siderúrgicas, a escória.

Tabela 13. Características do cimento CPIII-F32

Cimento CP III-F32	Especificações da ABNT
Ensaio Físicos	
Tempo de início de pega (h:min)	≥1
Tempo de fim de pega (h:min)	≤10
Finura na peneira # 200 (%)	<12,0
Expansibilidade a quente (mm)	<5,0
Resistência à compressão 3 dias (MPa)	>10,0
Resistência à compressão 7 dias (MPa)	>20,0
Resistência à compressão 28 dias (MPa)	>32,0
Ensaio Químicos	
Perda ao fogo (%)	<4,5
Resíduo insolúvel (%)	<1,5
Trióxido de enxofre - SO ₃ (%)	<4,0

Fonte: www.cimento.org (15/08/2007)

De acordo com a tabela 13 a resistência à compressão média do CPIII-F32 é de 32 MPa, aproximadamente, aos 28 dias de cura.

Tabela 14. Composição dos cimentos brasileiros

Tipo	Classes Resist. (MPa)	Classes Resist. (MPa)	Composição (%)			
			Clínquer + Gesso	Escória Alto-forno	Pozolana	Fíler
1	CP I CPI-S	25 32 40	100		0	
			95-99		1-5	
2	CP II-E	25 32 40	56-94	6-34	0	0-10
	CP II-Z	25 32 40	76-94	0	6-14	0-10
	CP II-F	25 32 40	90-94	0	0	6-10
3	CP III	25 32 40	25-65	35-70	0	0-5
4	CP IV	25 32 40	45-85	0	15-50	0-5
5	CP V-ARI	-	95-100	0	0	0-5

Fonte: (www.cimento.org (15/08/2007))

A Tabela 14 apresenta a composição em porcentagem dos cimentos brasileiros, onde o CPIII é composto por clínquer de alta qualidade, escória de alto forno, gesso e materiais carbonáticos.

Tabela 15. Exigências físicas dos cimentos brasileiros

Tipos		Finura		Tempo de pega		Expansibilidade	
		# 200 (75 µm)	Blaine (cm²/g)	Início (min)	Fim (min)	A Frio (mm)	A quente (mm)
1	CP I CP I-S	≤12,0	≥2400	≥1	≤10	≤5,0	≤5,0
		≤12,0	≥2600				
		≤10,0	≥2800				
2	CP II-E CP II-Z CP II-F	≤12,0	≥2400	≥1	≤10	≤5,0	≤5,0
		≤12,0	≥2600				
		≤10,0	≥2800				
3	CP III	≤8,0	-	≥1	≤12	≤5,0	≤5,0
4	CP IV	≤8,0	-	≥1	≤12	≤5,0	≤5,0
5	CP V-ARI	≤6,0	≥3000	≥1	≤10	≤5,0	≤5,0

Fonte: (www.cimento.org (15/08/2007))

As exigências físicas dos cimentos brasileiros, tais como finura, tempo de pega e expansibilidade, estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 16. Exigências químicas dos cimentos brasileiros

Tipos		Resíduo insolúvel (%)	Perda ao fogo (%)	MgO (%)	SO (%)	CO (%)
1	CP I	$\leq 1,0$	$\leq 2,0$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 1,0$
	CP I-S	$\leq 5,0$	$\leq 4,5$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$
2	CP II-E	$\leq 2,5$	$\leq 6,5$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 5,0$
	CP II-Z	$\leq 16,0$	$\leq 6,5$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 5,0$
	CP II-F	$\leq 2,5$	$\leq 6,5$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 5,0$
3	CP III	$\leq 1,5$	$\leq 4,5$	---	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$
4	CP IV	---	$\leq 4,5$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$
5	CP V-ARI	$\leq 1,0$	$\leq 4,5$	$\leq 6,5$	---	$\leq 3,0$

Fonte: (www.cimento.org (15/08/2007))

De acordo com a tabela 16, temos o resíduo insolúvel, a capacidade de perda ao fogo, entre outras exigências químicas dos cimentos brasileiros.

5.4. Resíduo – Impurezas Orgânicas – Agregado Miúdo

De acordo com a NM 49:2001 – Determinação de impurezas orgânicas da areia, a coloração obtida no ensaio, está apresentada na Figura 35.



Figura 35. Solução e mistura após filtragem

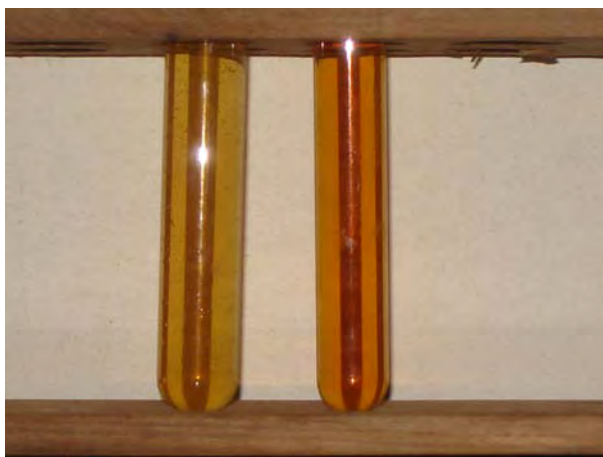


Figura 36. Comparação da coloração obtida entre mistura e solução referência

Como pode-se observar na Figura 36, a coloração da mistura apresentou uma coloração mais clara que a solução referência, o que garante a tolerância dos materiais orgânicos presentes no resíduo, sem causar nenhum dano ao concreto pela presença desses materiais.

5.5. Dosagem do Concreto

A dosagem do concreto utilizada está quantificada na Tabela 16, com controle do fator água/cimento e na tabela 17, com controle do “*slump*” onde pode-se observar o comportamento do concreto em seu estado fresco, acompanhado pelo abatimento do tronco de cone “*slump*”.

Tabela 17. Parâmetros de dosagem para o concreto referência e demais traços com controle do fator a/c

Parâmetros de Dosagem	Traço referência	Controle Fator a/c			
		2%	4%	6%	8%
Teor de Lodo	0%				
Fator a/c	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Agregados miúdos	2,75	2,73	2,71	2,69	2,67
Agregados graúdos	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
"Slump" (cm)	6	8	10	12	14

Tabela 18. Parâmetros de dosagem para o concreto referência e demais traços com controle do “slump”

Parâmetros de Dosagem	Traço referência	Controle do "slump"			
		2%	4%	6%	8%
Teor de Lodo	0%	2%	4%	6%	8%
Fator a/c	0,60	0,598	0,595	0,590	0,583
Agregados miúdos	2,75	2,73	2,71	2,69	2,67
Agregados graúdos	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
"Slump" (cm)	6	6	6	6	6

Na moldagem dos corpos-de-prova a consistência do concreto, foi acompanhada pelo método de abatimento de tronco de cone “slump”, o que demonstrou que a cada 2% de resíduo adicionado ao concreto, o “slump” aumentou 2cm, como pode ser observado na Tabela 17; assim outros 4 traços foram realizados com o controle da água adicionada visando manter o mesmo “slump” do concreto referência, salientando que a resistência mecânica do concreto está diretamente relacionada a relação água e cimento.

Após os procedimentos de ensaio, o lodo de curtume com uma massa específica de 1,83g/cm³ se comparada com a da areia de 2,63g/cm³, material que foi substituído em porcentagem no traço, constatou-se a relação direta na trabalhabilidade do concreto pela presença de finos do lodo, durante a moldagem.

Durante o processo de moldagem, foi realizado uma única mistura, para garantir a moldagem de todos os corpos-de-prova referente a cada traço.

A trabalhabilidade da mistura variou de 60mm a 140mm, devido a presença do resíduo nos corpos-de-prova.

Não foi verificada alteração no início do tempo de cura do concreto em virtude da presença do resíduo. Foram moldados 4 corpos-de-prova para cada idade e para cada traço utilizado.

5.6. Resistência à Compressão

No ensaio de resistência à compressão axial, obteve-se os valores apresentados nas tabelas 19 e 20.

Tabela 19. Resultado da resistência mecânica, em MPa, dos corpos-de-prova aos 7 e 28 dias, com controle do fator água/cimento

Dias	Resistência Característica do Concreto Controle Fator água/cimento				
	0%	2%	4%	6%	8%
7	15,1	9,4	8,5	6,4	6,0
28	24,4	15,7	13,8	11,3	9,8

Tabela 20. Resultado da resistência mecânica, em MPa, dos corpos-de-prova aos 7 e 28 dias, com controle "slump"

Dias	Resistência Característica do Concreto Controle do "slump"				
	0%	2%	4%	6%	8%
7	15,1	11,4	9,8	8,9	7,9
28	24,4	17,3	14,9	13,3	10,9

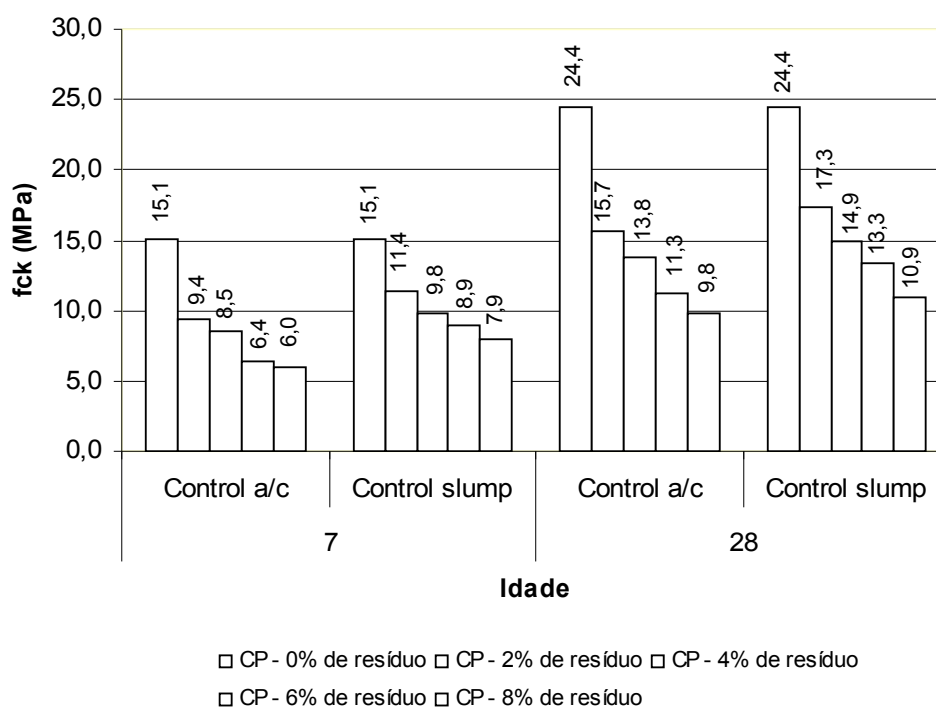


Figura 37. Comparativo das resistências obtidas com as diferentes porcentagens de resíduo, com ruptura aos 7 e 28 dias

Na Figura 37, pode-se observar o comportamento das resistências obtidas com a adição de diferentes porcentagens de resíduos nas idades de ruptura de 7 e 28 dias, observando que nos traços com controle do “*slump*” resultou em resistências maiores que os com controle do fator água/cimento.

No ensaio de resistência à compressão do concreto, pode-se observar que com o controle do fator água/cimento, a matriz com adição de 2% de resíduo comparada à matriz referência (0%) ocorreu uma redução de aproximadamente 35% de resistência aos 28 dias de cura, tendo o mesmo consumo de água; já as resistências das matrizes com o controle do “*slump*”, a matriz com a mesma porcentagem de resíduo mas com uma redução de água na terceira casa decimal, apresentou uma redução de aproximadamente 29% de resistência se comparada à matriz referência (0%).

5.7. Solubilização e Lixiviação

Após ruptura dos corpos-de-prova de concreto, os resultados obtidos no ensaio de lixiviação de acordo com a NBR 10005/2004 e no ensaio de solubilização – NBR 10006/2004, estão apresentados nas tabelas 21 e 22, respectivamente.

Tabela 21. Resultados dos parâmetros analisados no extrato obtido no ensaio de lixiviação

Ensaio de Lixiviação					
Parâmetros	2%	2%	4%	4%	VMP
	Controle fator a/c	Controle do “ <i>slump</i> ”	Controle fator a/c	Controle do “ <i>slump</i> ”	mg/L
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
Arsênio	ND	ND	ND	ND	1,00
Bário	1,01	0,86	1,00	0,64	70,00
Cádmio	0,01	0,01	0,01	0,01	0,50
Chumbo	ND	ND	ND	ND	1,00
Cromo Total	0,09	0,09	0,09	0,07	5,00
Fluoretos	1,70	1,66	1,74	1,96	150,00
Mercúrio	ND	ND	ND	ND	0,10
Prata	0,03	0,04	0,03	0,04	5,00
Selênio	ND	ND	ND	ND	1,00

Tabela 22. Resultados dos parâmetros analisados no extrato obtido no ensaio de solubilização

Ensaio de Solubilização					
Parâmetros	2%	2%	4%	4%	VMP
	Controle fator a/c	Controle do "slump"	Controle fator a/c	Controle do "slump"	mg/L
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
Arsênio	ND	ND	ND	ND	0,01
Bário	0,45	0,27	ND	0,62	0,70
Cádmio	ND	ND	ND	0,01	0,005
Chumbo	ND	ND	ND	ND	0,01
Cromo Total	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05
Fenóis	ND	ND	ND	ND	0,01
Fluoretos	0,85	0,80	0,56	0,77	1,50
Mercúrio	ND	ND	ND	ND	0,001
Prata	ND	ND	ND	ND	0,01
Selênio	ND	ND	ND	ND	0,01
Nitrato	0,02	0,02	0,03	0,07	10,00
Alumínio	3,08	3,84	2,56	2,32	0,20
Cloretos	18,02	31,80	40,90	36,40	250,00
Cobre	0,07	0,07	0,09	0,08	2,00
Dureza total	560,00	276,60	134,90	699,80	-
Ferro	0,23	0,23	0,23	0,22	3,00
Manganês	0,03	0,02	0,01	0,01	0,10
Sódio	42,30	46,00	41,50	44,70	200,00
Agentes Tenso Ativos	0,39	0,20	0,29	0,18	0,50
Sulfatos	6,45	8,48	6,49	4,28	250,00
Zinco	0,04	0,05	0,05	0,05	5,00

Nos ensaios de lixiviação e solubilização das matrizes de concreto, observou-se que os elementos arsênio, chumbo, mercúrio e selênio não foram detectados nos extratos lixiviados e solubilizados.

O cromo total detectado nos extratos lixiviados e solubilizados, apresentaram-se dentro dos valores máximos permitidos, o que permite concluir seu encapsulamento pela matriz cimentícia, assim como a concentração de bário e fluoretos.

No extrato solubilizado o alumínio ultrapassa os valores máximos permitidos de concentração por sua adição no processo do tratamento do esgoto industrial.

5.8. Porosimetria pela Técnica de Intrusão do Mercúrio

Nos testes realizados, o período de equilíbrio foi de 15 s.

Foram realizadas 4 análises para duas porcentagens, com quantidades de água variadas, utilizadas no traço, apresentados nas tabelas 23 e 24.

Tabela 23. Resultado da porosimetria ao mercúrio nos corpos-de-prova com adição de 2% de resíduo

Porosimetria aos 28 dias - Adição de 2% de resíduo				
% de Resíduo	Resistência Característica (MPa)	Total de poros por área (sq-m/g)	Diâmetro médio dos poros (µm)	Porosidade (%)
Controle fator a/c	15,7	22,618	0,1324	21,61
Controle "slump"	17,3	17,873	0,0049	24,51

Tabela 24. Resultado da porosimetria ao mercúrio nos corpos-de-prova com adição de 4% de resíduo

Porosimetria aos 28 dias - Adição de 4% de resíduo				
% de Resíduo	Resistência Característica (MPa)	Total de poros por área (sq-m/g)	Diâmetro médio dos poros (µm)	Porosidade (%)
Controle fator a/c	13,8	21,609	0,8826	25,06
Controle "slump"	14,9	25,010	0,0042	25,95

Nas análises realizadas de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio a pressão aplicada foi aproximadamente 0,1MPa, o que possibilitou a análise dos poros e sua distribuição.

Submetidos ao ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio a matriz com adição de 2% com controle do fator a/c apresentou poros com diâmetros médios de 0,1324 µm e uma porosidade de 21,61%, enquanto a matriz com a mesma porcentagem de resíduo, mas com uma redução de água na terceira casa decimal de resíduo apresentou poros com diâmetros médios de 0,0049µm e uma porosidade de 24,51%. As matrizes com adição de 4% de resíduo a alteração nos diâmetros médios foram na ordem de 0,8826µm, para as matrizes com controle do fator água e cimento, para 0,0042µm, para as com controle do "slump"; comprovando que o resíduo reduz significativamente o diâmetro médio dos poros numa determinada área da matriz, influenciando diretamente em sua resistência característica.

6. CONCLUSÕES

O resíduo utilizado nos ensaios de lixiviação e solubilização, ultrapassaram os limites permitidos pelas Normas, assim o resíduo classifica-se como sendo da Classe 1 – Resíduo Perigoso.

Com os resultados obtidos com a incorporação do lodo da ETE de curtume em matrizes de cimento, visando analisar a influência/interferência na resistência mecânica e no encapsulamento do cromo nas matrizes; submetendo-as aos ensaios de lixiviação e solubilização, o cromo foi encapsulado.

Adicionando diferentes porcentagens do lodo na matriz de cimento em seu estado fresco, verificou-se o comportamento do resíduo como plastificante da matriz, através do monitoramento pelo método do abatimento do tronco de cone “*slump*”, isso se deve a alta presença de finos; onde a redução da água na terceira casa decimal resultou em um aumento de 20% na resistência mecânica. Tal comportamento necessita de outros ensaios e testes com o material em estado fresco, sendo que o resíduo estudado impossibilitou a realização da análise granulométrica pelo método de sedimentação, devido a sua finura e reação com o hexametáfosfato utilizado no ensaio de sedimentação, apresentando uma reação inversa ao material, fazendo com que o mesmo se agregasse ao invés de sua dissolução.

Os resultados de resistência mecânica demonstraram uma queda com a incorporação do lodo, devido à presença de matéria orgânica se comparado ao corpo-de-prova de referência. A incorporação do lodo até 4% nas matrizes permite sua utilização em elementos não estruturais na construção civil.

Em termos de resistência à compressão, o aumento da quantidade de resíduo adicionada diminuiu a resistência à compressão devido às reações com cimento e a formação de compostos expansivos com maior tendência a fissuras pela presença de sulfato de cálcio.

Com a redução do fator água e cimento de 0,600 para 0,598 na matriz com adição de 2% de resíduo, observou-se um reflexo significativo na resistência aos 28 dias, comprovando que o lodo não interage com a água adicionada, mesmo apresentando uma massa específica próxima ao da areia, mas um comportamento totalmente diferenciado.

Com os ensaios e procedimentos realizados o encapsulamento do cromo na matriz de cimento, foi comprovada com os ensaios de lixiviação e solubilização, apresentando valores abaixo dos parâmetros permitidos, mesmo o resíduo adicionado sendo classificado como Classe 1 – Resíduo Perigoso. O resultado do alumínio, no solubilizado, acima do valor

máximo permitido se deve à incorporação do material na estação durante o tratamento, visando uma maior eficiência da estação de tratamento.

Salienta-se que o comportamento dos metais provenientes do lodo de curtume na matriz de cimento demanda um acompanhamento ao longo de uma escala cronológica, acompanhando sua reação reológica entre os materiais utilizados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista o trabalho realizado, sugere-se:

- Ensaios preliminares com o resíduo a ser utilizado, assim como todo o processo que envolve sua procedência;
- Com os resultados obtidos nos ensaios de solubilização e lixiviação abaixo do limite estipulado pela legislação, pode-se estudar o aumento da quantidade de resíduo a ser adicionada, juntamente com outros ensaios mecânicos e químicos a viabilidade do processo;
- Aumento da amostragem de corpos-de-prova para um controle estatístico;
- Estudos com o resíduo submetido a secagem superior a 300°C, assim como a forma de realização dessa secagem de forma a garantir a homogeneidade da amostra a ser adicionada a matriz;
- Moldagem e estudos com corpos-de-prova de argamassa para a verificação do extrato lixiviado e solubilizado, não sofrendo esse a interferência da cura na câmara úmida;
- Verificação da reação álcali-agregado com a adição do resíduo na matriz;
- Reatividade do concreto com o aço, numa escala de tempo, devido a presença de sulfatos;

- Estudo da aplicação do concreto com resíduo em concreto celular, em virtude de seu comportamento de porosidade e diâmetro médio dos poros;
- Estudo da adição do resíduo com outros tipos de cimento disponíveis no mercado; e,
- Técnicas para encapsulamento do alumínio na matriz cimentícia ou substituição do sulfato de alumínio como coagulante no processo de tratamento; e,
- Estudos comparativos da porosidade do concreto utilizado sem adição de resíduo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALANIS, J. C. e ALEGRE, R. M. “O Estudo do Reaproveitamento de Cromo (III) em Indústrias de Curtimento de Couros”. In: IX SILUBESA – Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, anais em cd-rom. Porto Seguro/BA, 2000.

ALLOWAY. B.J.; AYRES. D.C. Chemical principles of environmental pollution. London; New York: Blackie Academic & Professional, 1993.

AMARNATH, J.S.; KRISHNAMOORTHY, S. Study on relationship between productivity, inputs and environmental quality in tannery effluent affected farms of Tamil Nadu. **Water Resources Management**, v. 15, n. 1, p. 1-15, feb. 2001.

ANDRADE, F.R.D.; MARINGOLO, V.; KIHARA, Y. Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 1, p. 63-71, jan. 2003.

ANDRIOLO, F.R. **Construções de concreto**: manual de práticas para controle e execução. São Paulo: Pini, 1984.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods – For the examination of water and wastewater. 16th edition**. Washington, D.C., 1985. 1134 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 2.ed. São Paulo, ABCP, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: Moldagem e Cura de Corpos-de-Prova Cilíndricos e Prismáticos de Concreto. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

_____. NBR 5739: **Concreto – Ensaio de Compressão de Corpos-de-Prova Cilíndrico**. Rio de Janeiro: ABNT, 1994.

_____. NBR 6118: **Concreto – Projeto de Estruturas de Concreto**. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.

_____. _____ 10004: **Resíduos Sólidos: Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

_____. _____ 10005: **Lixiviação de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

_____. _____ 10006: **Solubilização de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

_____. _____ 10007: **Amostragem de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

_____. _____ 7217: **Agregados – Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

_____. NM 49:2001: **Agregado Miúdo – Determinação de impurezas orgânicas**. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 421-85**: standard practice for dry preparation of soil samples for particle-size analysis and determination of soil constants. Philadelphia, 2002b. v. 04.08, 8-9.

BARCELOUX, D. G. **“Chromium”**. J. Toxicol. Clin. Toxicol., 37(2): 173, 1999.

BARNHART, J. **“Occurrences, uses, and properties of chromium”**. Regul. Toxicol. Pharm., 28: S3, 1997.

BARTH, E.F.; PERCIN, P. **Stabilization and solidification of hazardous wastes**. Park Ridge, Noyes Data, 1990. (Pollution technology review, n.186).

BEAL, L.L., BIDONE, F. R.A., MONTEGGIA, L. O. **Acumulação de Cromo em Reatores Biológicos Tratando Efluentes de Curtume**. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, XXVII, Anais. 2000.

BIDONE, F.; SILVA, A.P.; MARQUES, D. da M. **Lodos Produzidos nas estações de Tratamento de Água (ETAs): Desidratação em leitos de Secagem e Codisposição em Aterro Sanitário**. In: ANDREOLI, C.V. (coord). *Resíduos sólidos do saneamento: Processamento, reciclagem e disposição final*. Rio de Janeiro: RIMA, ABES, 2001. p. 215-244.

BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. Curtumes. In: _____. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: Cetesb, Capítulo 11, p. 233-278. 1993.

CARTLEDGE, F.K.; BUTLER, L.G.; CHALASANI, D.; EATON, H.C.; FREY, F.P.; HERRERA, E.; TITTLEBAUM, M.E.; YANG, S-L. Immobilization mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland cement fixing agents. **Environmental Science Technology**, v. 24, n. 6, p.867-873, jun. 1990.

CIMINO, G.; PASSERINI, A.; TOSCANO, G. Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. **Water Research**, v. 34, n. 11, p.2955-2962, aug. 2000.

CIOFFI, R.; LAVORGNA, M.; SANTORO, L. Enviromental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 2-3, p. 165-175, jan. 2002a.

CLAAS, I. C., MAIA, R.A.M. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes**. Porto Alegre: SENAI-RS. 664p. 1994.

CLAUDIO, J.R. **Resíduos Sólidos Perigosos. Solidificação de Lamas Tóxicas com Cimentos**. São Carlos. 125p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1987.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos de Curtumes**, São Paulo, CETESB. 1980.

_____. **Curtumes**, São Paulo, CETESB. 2005.

_____. **Manual de áreas contaminadas**, São Paulo, CETESB. 2001.

_____. **L5.012 – Tratamento preliminar de amostras de água para determinação de metais por espectrometria de absorção atômica/emissão de chama**, São Paulo, CETESB. 1994.

_____. **L5.193 – Água – Determinação de cromo – Método da Espectrofotometria de absorção atômica**, São Paulo, CETESB. 1990.

_____. **L5.600 – Sólidos – Determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica – método da digestão ácida com água régia**, São Paulo, CETESB. 1994.

_____. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas: projeto CETESB-GTZ-Cooperação Técnica Brasil- Alemanha**. 2.ed. São Paulo: CETESB, 2001. 389p.

CONNER, J.R.; HOEFFNER, S.L. A critical review of stabilization/solidification technology. **Critical reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 4, p. 397-462, oct., 1998b.

CORDEIRO, J.S. **Processamento de lodos de Estações de Tratamento de Água (ETAs)**. In.: ANDREOLI, C.V. et al. Coord. Resíduos sólidos do saneamento: Processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: ABES. Projeto PROSAB, 2001.

DIET, J.N.; MOSKOWICZ, P.; SORRENTINO, D. Behavior of ordinary Portland cement during the stabilization; solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects. **Waste Management**, v. 18, n. 1, p 17-24, 1998.

ELKHADIRI, I.; DIOURI, A.; BOUKHARI, A.; ARIDE, J.; PUERTAS, F. Mechanical behavior of various mortars made by combined fly ash and limestone in Moroccan Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 10, p. 1597-1603, oct. 2002.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes**. Washington, EPA, Office of Tecnology Transfer, 1984.

FABIANI, C.; RUISCIO, F.; SPADONI, M.; PIZZICHINI, M. **Chromium (III) Salts Recovery from Tannery Wastewaters**. *Desalination*, v. 108, n.1/3, 1997. p. 183-191.

FERRARI JÚNIOR, M.J.; SILVA, P.C.; CHERNICHARO, C. A. L.; von SPERLING, M. **Tratamento de Efluentes Líquidos de Curtumes: Uma Concepção Alternativa e Apresentação de Custos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19, Foz do Iguaçu. Trabalhos Técnicos. Rio de Janeiro: ABES. 1997.

FITCH, J.R.; CHEESEMAN, C.R. Characterization of environmentally exposed cementbased stabilized/solidified industrial waste. *Journal of Hazardous Materials A*, v. 101, n. 3, p. 239-255, aug. 2003.

FLORES-VELEZ, A.M.A., DOMINGUEZ, O. Characterization and properties of Portland cement composites incorporating zinc-iron oxide nanoparticles. *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 5, p. 983-988, aug. 2002.

FORESTI, E. **Estudos Preliminares das Características e Tratamento das Águas Residuárias de Curtumes**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1972.

GILLIAM, T.M.; WILES, C.C. **Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes**. Philadelphia: ASTM, 1992. v. 2. (ASTM special technical publications, 1123).

GLASSER, F.P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, v.52, n. 2-3, p.151-170, 1997.

GLOEDEN, E. **Gerenciamento de áreas contaminadas na bacia hidrográfica do Reservatório Guarapiranga**. 1999. 225 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.

GROUND-WATER REMEDIATION TECHNOLOGIES ANALYSIS CENTER. Pittsburgh. **Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. technology evaluation:** report series: TE-97-01 (1997). Disponível em: <http://www.gwrtac.org>. Acesso em: 10 de jun. 2007.

GRUBINGER, V.P.; GUTENMANN, W.H.; DOSS, J.; RUTZKE, M.; LISK, D.J. Chromium in swiss chard grown on soil amended with tannery meal fertilizer. **Chemosphere**, v. 28, n. 4, p.717-720, fev. 1994.

GUTTERRES, M. **Desenvolvimento sustentável em curtume**. Tecnicouro, vol. 25, n. 9, p. 108-119, 2004.

HIGGINS, T.E.; HALLORAN, A.R.; PETURA, J.C. Traditional and innovative treatment methods for Cr(VI) in soil. **Journal of soil contamination**, v.6, n. 6, p. 767-797, 1997.

HILLS, C. POLLARD, S.J.T. The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous waste forms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p.171-191, apr. 1997.

JOST , P.T. **Tratamento de Efluente de Curtume**. Rio de Janeiro, CNI, 185p. apud BIDONE, F.R.A. (1995). **A Vermicompostagem Dos Resíduos Sólidos de Curtume, Brutos e Previamente Lixiviados, Utilizando Compostos de Lixo Urbano Como Substrato**. São Carlos. 183p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1990.

KINDNESS, A.; MACIAS, A.; GLASSER, F.P. Immobilization of chromium in cement matrices. **Waste Management**, v. 14, n. 1, p. 3-11, 1994.

KOTA'S, J. & STASICKA, Z. **“Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation”**. Environ. Pollut., 107: 263p, 2000.

LABORATÓRIO DE MEIOS POROSOS E PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS – LMPT–UFSC. Disponível em: <www.lmpt.ufsc.br/pesquisa_micro_porosimetria.php>. Acesso em: 20 dez. 2007.

LI, B.; WENQUAN LIANG, Z.H.E. Study on high-strength composite Portland cement with a larger amount of industrial wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 8, p. 1341-1344, aug. 2002.

LOW, K.S.; LEE, C.K.; TAN, S.G. Sorption of trivalent chromium from tannery waste by moss. **Environmental Technology**, v. 18, n. 4, p. 449-454, apr. 1997.

MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 1994.

MICROMERITICS.THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SMAIL PARTICLES. Disponível em: <www.micromeritics.it/Autopore.htm>. Acesso em: 20 dez. 2007.

MUNDO, Cimento no. **Características do cimento**. Brasil, 2007. disponível em: <http://cimento.org>. Acesso em: 15/08/2007.

O'DWYER, T.F.; HODNETT, B.K. Recovery of chromium from tannery effluents using redox-adsorption approach. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 62, n. 1, p. 30-37, jan. 1995.

OLIVEIRA, K.D. **Disposição de resíduos perigosos: estudo em escala de laboratório da síntese de argilas organofílicas tendo em vista a adsorção de poluentes orgânicos**. 1998. 117p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo: 1998.

OUKI, S.K.; HILLS, C.D. Microstructure of Portland cement pastes containing metal nitrate salts. **Waste Management**, v. 22, n. 2, p. 147-151, 2002.

PACHECO, JOSÉ W.F. **Curtumes**. São Paulo. 76p, CETESB. 2005.

PALOMO, A.; PALACIOS, M. Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes Part II. Stabilization of chromium and lead. **Cement and concrete research**, v. 33, n. 2, p.289-295, feb. 2003.

PARK, C.K. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metal using modified cementitious materials. **Cement and concrete research**, v. 30, n. 3, p. 429-435, mar. 2000.

PERA, J.; THEVENIN, G.; CHABNNET, M. Design of a novel system allowing the selection of an adequate binder for solidification/stabilization of wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p.1533-1542, jan. 1997.

PINTO, C.A. **Estabilização por solidificação em cimento do resíduo de curtume contendo cromo**. 2001. 90p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

REALI, M.A.; P. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.

RICHENS, D. T. The chemistry of aqua ions: synthesis, structure and reactivity. 1^a ed. Chichester, John Wiley & Sons, 1997.

RICHTER, C.A. **Tratamento de Lodo de Estação de Tratamento de Água**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2001.

RINEHART, T.L.; SCHULZE, D.G.; BRICKA, R.M.; et al. Chromium leaching vs. oxidation state of a contaminated solidified/stabilized soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p.213-221, 1997.

SANCHEZ, F.; GERVAIS, A.C.; GARRABRANTS, A.C.; BARNA, R.; KOSSON, D.S. Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting. **Waste Management**, v. 22, p. 249-260, 2002.

SÁNCHEZ, L.H. **Desengenharia**: o passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais. São Paulo: EDUSP, 2001.

SONG, Z., WILLIAMS, C.J., EDYVEAN, R.G.J. **Prereatment and clarification of Tannery Wastewater**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e ambiental, 20, Rio de Janeiro, anais, p. 4159-4168. 1999.

SPENCE, R.D. (ed.) **Chemistry and microstructure of solidified waste forms**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992.

STEPNIEWSKA, Z; BUCIOR, K. Chromium contamination of soils, waters and plants in the vicinity of a tannery waste lagoon. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 23, p.241-245, 2001.

TAN, K.; GJORV, O.E. Performance of concrete under different curing conditions. **Cement and Concrete Research**, v.26, n. 3, p.355-36, mar. 1996.

TARTUCE, R. GIOVANNETTI, E. **Princípios básicos sobre concreto de cimento Portland**. São Paulo: Pini/Ibracon, 1990.

TSIVILIS, S.; BATIS, G.; CHANIOTAKIS, E.; GRIGORIADIS, G.; THEODOSSIS, D. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1679-1683, oct. 2000.

VAN DER SLOOT, H.A. Characterization of the leaching behavior of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. **Waste Management**, v.22, n. 2, p 181-186, 2002.

VIEIRA, M.F.A.; BRITO, A.L.F.; CAMPOS, A.M.B.; SANTOS, D.L.; GOLDFARB, J.; COSTA, M.A.S.M.; BASTOS, S.A. Reutilization in the tanning industry of the residual liquid from chrome tanning. In: MERCOSUR CONGRESS ON PROCESS SYSTEMS ENGINEERING, 3.; MERCOSUR CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING, 1., Santa Fé, 2001. **EMPROMER 2001**: proceedings. Santa Fé: Facultad de Ingenieria Química/CERIDE/INTEC/INGAR, v.1, p. 511-16, 2001.

VILLELLA, L.C.H., OLMO, L.N., de PAULA, L.R.L., ROSA JÚNIOR, M., FLECK, J.I., FREITAS, A.H.R. **Tratamento de efluentes de curtume – estudo de caso – caracterização qualitativa e quantitativa dos efluentes e avaliação de desempenho do sistema de tratamento**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, João Pessoa, Anais em CD-ROM, 9p. 2001.

VLYSSIDES, A.G.; ISRAILIDES, J. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. **Environmental Pollution**, v. 97, n. 1-2, p.147-152, 1997.

WALSH, A.R.; O'HALLORAN, J. Accumulation of chromium by a population of mussels exposed to leather tannery effluent. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 1429-1438, 1998.

WENG, C.H.; HUANG, C.P.; ALLEN, H.E.; LEAVENS, P.B.; SANDERS, P.F. Chemical interactions between Cr(VI) and hydrous concrete particles. **Environmental Science & Technology**, v.30, n. 2, p. 371-376, 1996.

WHITLOCK, A.R.; GALITZ, C.L. Effects of chromite ore-processing residue on concrete structures. **Journal of soil contamination**, v. 6, n. 6, p. 751-765, 1997.