

## ESTUDO DA INTEGRIDADE E DURABILIDADE DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO CONTENDO LODO DE CURTUME

M. R. de A. ANDRADE<sup>1</sup>, M. C. M. CUNHA<sup>1</sup>, A. L. F. de BRITO<sup>1</sup>, A. C. S. Muniz<sup>1</sup>. B. V. de SOUSA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
Rua Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário  
E-mail para contato: [m.rosianealmeida@gmail.com](mailto:m.rosianealmeida@gmail.com)

### RESUMO

*O lodo de curtume, resíduo da indústria do couro, é gerado a partir da decantação dos banhos residuais do processamento do couro e é contaminado com metais pesados, o que impede sua disposição no meio ambiente sem tratamento prévio. Neste contexto, este trabalho visa realizar o tratamento do lodo de curtume utilizando a estabilização por solidificação, técnica que restringe a mobilidade dos contaminantes. O trabalho foi dividido em quatro etapas: caracterização do resíduo e do cimento, elaboração do planejamento experimental, preparação dos corpos de prova e avaliação do material. As matrizes foram avaliadas quanto à resistência a compressão, em que nenhum dos tratamentos atingiram o valor mínimo de 1Mpa; capacidade de absorção de água, onde todos os tratamentos foram aprovados, não atingindo a capacidade máxima de água nos poros de 40%; e umidificação e secagem, em que nenhum tratamento apresentou uma perda de água maior que 15%, estando todos aprovados*

Palavras-chave: Estabilização, solidificação, resíduo.

### INTRODUÇÃO

A Resolução CONAMA nº 313/2002<sup>1</sup> e a ABNT NBR 10.004<sup>2</sup> define resíduo sólido industrial como sendo todo resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, gasoso -quando contido-, e líquido, cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

A indústria de curtume é responsável pela geração de resíduos os quais são lançados inadequadamente ao meio ambiente. Esses resíduos são considerados tóxicos e nocivos ao meio ambiente.

A indústria de Curtume utiliza o cromo como curtente, para evitar a putrefação do couro. Normalmente, o composto utilizado é o sulfato básico de cromo,  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ , em que o cromo apresenta-se na sua forma trivalente. Os banhos residuais do processamento do couro são tratados e o cromo presente é removido por processo de decantação, o qual gera um resíduo sólido denominado lodo primário. Além do cromo o lodo apresenta também, cádmio, cobre, zinco, ferro e alumínio<sup>3</sup>.

O lodo do curtume é caracterizado por conter concentração mais elevadas de cargas poluidoras do que os efluentes líquidos e possuem alto poder de contaminação, quando não são tratados e dispostos em corpos d'água, aterros industriais ou mesmo lixeiras clandestinas. O cromo atinge com facilidade os lençóis freáticos, reservatórios e rios que são as fontes de abastecimento de água das cidades. Quando em contato com solo, o cromo é absorvido pelo solo e contamina plantas que posteriormente servirão de alimento diretamente para o homem ou animais, podendo por este caminho também atingir o ser humano.

O cromo produzido na indústria é um carcinógeno humano e muitos trabalhadores são expostos a este elemento químico. A fumaça contendo este elemento químico causa uma variedade de doenças respiratórias. O contato da pele com compostos de cromo causa dermatite alérgica e, mais raramente, pode provocar ulcerações na pele formando cicatrizes e até perfurações do septo nasal.

Devido aos impactos ambientais e a saúde humana, causado pelo descarte inadequado do lodo de curtume, se faz necessário realizar o tratamento deste resíduo antes da sua disposição final. Neste contexto destaca-se a estabilização por solidificação, tecnologia que usa ligantes para reduzir a mobilidade e toxicidade dos poluentes contidos nos resíduos, e gerar um produto final que pode ser reutilizado ou depositado em aterros.

Estabilização refere-se à técnica que reduz quimicamente o risco de lixiviação dos contaminantes, convertendo-os em formas menos solúveis, móveis e tóxicas. Enquanto que a solidificação refere-se à técnica que encapsula o resíduo, formando um material sólido, e não envolve necessariamente uma interação química entre os contaminantes e os ligantes da solidificação <sup>4</sup>.

Diante deste contexto, este trabalho tem como objetivo realizar o tratamento do lodo de curtume contaminado com cromo, utilizando a estabilização por solidificação, convertendo o lodo de um resíduo perigoso em não perigoso.

## METODOLOGIA

### Caracterização do resíduo e do aglomerante

O lodo de curtume e o cimento Portland comum foram caracterizados através das análises de sólidos totais, umidade, ph, lixiviação e solubilização.

A determinação dos sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis permite verificar respectivamente a massa percentual de resíduo; elementos que não se volatilizam a temperatura de 550°C e teor de matéria orgânica presente no resíduo. Utilizou-se o método gravimétrico Standard Methods <sup>5</sup>, onde inicialmente pesou-se 25 gramas do material e enviou-o para estufa por 24 horas à temperatura de 103-105 °C. Retirou-se a material, deixou esfriar no dessecador e pesou novamente. Em seguida, o material foi levado para incinerar a temperatura de 550 °C no forno mufla por 1 hora. A amostra foi esfriada no dessecador, e então se realizou uma nova pesagem. Os resultados para sólidos totais, fixos e voláteis, foram calculados através das seguintes equações.

$$SólidosTotais(\%) = \left[ \frac{(A - B)}{(C - B)} \right] * 100 \quad (A)$$

$$SólidosVoláteis(\%) = \left[ \frac{(A - D)}{(A - B)} \right] * 100 \quad (B)$$

$$SólidosFixos(\%) = \left[ \frac{(D - B)}{(A - B)} \right] * 100 \quad (C)$$

Onde: A: peso da amostra seca + cápsula; B : peso da cápsula; C : peso da amostra úmida + cápsula; D : peso do resíduo calcinado + cápsula.

A determinação do pH (potencial hidrogeniônico) da amostra foi executada a partir de material com sua umidade natural. Para determinação deste parâmetro, utilizou-se o método eletrométrico.

Para realização do ensaio de lixiviação, uma amostra representativa de 100g (base seca) do material foi colocada em frasco de 2 L com água destilada e uma solução lixivante de ácido acético glacial e água. Depois, a amostra com a solução lixivante foi submetida à agitação por um período de 18h.

No ensaio de solubilização, uma amostra representativa de 250 g (base seca) do material foi colocada em frasco de 1,5 L. Em seguida, foi adicionado 1 L de água, deionizada e isenta de orgânicos. Os metais foram quantificados após repouso por 7 dias, em temperatura de 250C.

Foi utilizada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) para determinar a concentração dos contaminantes. As concentrações do lixiviado e do solubilizado em  $\text{mg.kg}^{-1}$  foram obtidas após a determinação do contaminante em  $\text{mg.L}^{-1}$  e a sua relação com: a massa da amostra e o volume da solução lixiviante usada no ensaio de lixiviação e solução solubilizante usada no ensaio de solubilização em  $\text{kg.L}^{-1}$ .

### Planejamento Experimental

Foi adotado um planejamento experimental fatorial  $2^2$  com 3 pontos centrais, onde as variáveis avaliadas foram: percentual de lodo de curtume (15 e 25%) e tempo de cura (07 e 28 dias). O critério de decisão adotado para determinação do modelo foi o seguinte:

- Efeito Significativo (*valor p*  $\leq 0,05$ ): Médias diferentes ao nível de 95% de Probabilidade;
- Efeito Não Significativo (*valor p*  $> 0,05$ ): Médias iguais ao nível de 95% de Probabilidade.

### Preparação dos corpos de prova

Os corpos de provas contendo o lodo de curtume foram preparados utilizando como aglomerantes o cimento Portland comum e areia. Para preparação foram seguidas as etapas propostas pela ABNT NBR 7215<sup>6</sup> e pelo o Protocolo de avaliação de materiais estabilizados por solidificação<sup>7</sup> que sugere como parâmetros básicos para realização dos ensaios em laboratórios: um tempo de moldagem de 24 horas, dimensões dos moldes de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, umidade relativa entre 50 a 100%. Inicialmente, misturou-se o aglomerante com o resíduo e água e após completa homogeneização, a massa formada foi disposta em moldes cilíndricos. Os corpos de prova ficaram em repouso por um período de 24 horas para

endurecimento da pasta e após as 24h, estes foram desmoldados e deixados por tempos determinados de cura, para que então os ensaios de avaliação do material fossem realizados.

### Avaliação dos Materiais Estabilizados por Solidificação

Para avaliar a integridade e a durabilidade do material foram realizados os ensaios de Resistência à Compressão (RC) segundo a ABNT NBR 7215<sup>6</sup>, que avalia a capacidade do material em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica, sem que haja rupturas. Capacidade de absorção de água (CAA) conforme ABNT NBR 9778 <sup>8</sup>“Argamassa e concreto endurecidos: Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica”, que avalia a porosidade do material endurecido ou E/S. E umidificação e secagem (U/S) segundo WTC (1991), que consiste em simular e avaliar o material resultante do procedimento de E/S, em relação à sua capacidade em resistir às variações de mudanças de estado.

No ensaio de resistência à compressão, foram utilizados corpos de prova cilíndricos, os quais foram postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa, de maneira que ficassem rigorosamente centrados em relação ao eixo de carregamento. A medida da resistência à compressão foi calculada pela expressão D, em kgf.cm<sup>2</sup>, considerando a carga aplicada (F) e a área da seção do corpo de prova (A), e convertida para MPa.

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

No ensaio de capacidade de absorção de água os corpos de provas foram condicionados em estufa a 103 °C por 24 horas e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1. Posteriormente as amostras foram imersas em água a 23 °C por períodos de 24, 48 e 72 horas. O resultado é expresso em % conhecendo-se a massa do corpo de prova após saturação em água e a massa do corpo de prova seca em estufa.

No ensaio de umidificação e secagem os corpos de prova foram submetidos a seis ciclos de umidificação com água a 22 °C e secagem em estufa sob temperatura de 105 °C e umidificação por 24 horas.

## RESULTADOS

### Caracterização do resíduo e do aglomerante

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da caracterização do lodo de curtume e do cimento Portland comum quanto ao teor de umidade, ph, sólidos totais e suas frações.

Tabela 1- Caracterização do lodo de curtume e do cimento Portland

Parâmetros	Lodo de Curtume	Cimento Portland
Teor de umidade(%)	26,42	0,183
Sólidos totais(%)	73,58	99,817
Sólidos voláteis(%)	40,55	1,535
Sólidos fixos(%)	59,45	98,465
pH	8,25	-

Os dados da caracterização do lodo de curtume utilizado neste trabalho ficaram próximos do encontrado por Muniz<sup>9</sup> em relação à umidade, sólidos totais, sólidos totais voláteis e fixos que foram respectivamente, 21,00%, 79,00%, 39,70% e 60,3%. O teor de sólidos voláteis (40,55%) representa a fração de compostos orgânicos presente no lodo de curtume e facilmente volatilizados a temperaturas acima de 500 °C, e o teor de sólidos fixos (59,45%) indica a quantidade de matérias inertes ao resíduo, esses materiais são geralmente areia, pó de pedra e argila. Analisando o pH e de acordo com a NBR 10.004, o resíduo não possui características reativas, pois o pH se encontra na faixa permitida, que é entre 2 a 12.

Os resultados mostram que o cimento apresenta concentrações elevadas de sólidos totais e fixos e que a presença de matéria orgânica é baixa. Dados da caracterização do cimento neste trabalho ficaram próximos do encontrado por Guimarães<sup>10</sup> que foram 1,00%; 99,00%; 97,00%; 3,00%; para teor de umidade, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis respectivamente.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização do lodo de curtume e do cimento Portland.

Tabela 2 – Quantidade de metais encontrados na lixiviação e solubilização do o lodo de curtume e do cimento Portland

Metal	Lodo de Curtume		Cimento Portland
	Solubilização (mg.L <sup>-1</sup> )	Lixiviação (mg.L <sup>-1</sup> )	Lixiviação (mg.L <sup>-1</sup> )
Cromo	0,15	0,13	0,29
Alumínio	ND	ND	ND
Ferro	0,11	ND	ND
Chumbo	0,19	0,13	0,47
Cádmio	ND	ND	ND
Cobre	ND	ND	ND
Bário	ND	ND	<1,00
Cádmio	ND	ND	<1,00
Prata	ND	ND	<0,1
Zinco	ND	ND	<0,1
Enxofre	ND	ND	144
Magnésio	ND	ND	0,15

ND – Não Detectado (Abaixo do limite de detecção da absorção atômica)

De acordo com os ensaios de lixiviação e solubilização o cimento não apresenta teores de metais acima do limite máximo permissível estabelecido pela ABNT NBR 10.004, e o lodo de curtume não se caracterizou um resíduo perigoso, pois os valores obtidos no ensaio de lixiviação não ultrapassaram o limite máximo. O lodo foi classificado como Classe IIA (não inerte), pois no ensaio de solubilização o valor de cromo liberado foi de 0,15 e o valor de chumbo foi 0,19, ambos acima do valor máximo permitido que é de 0,05 e 0,01, respectivamente.

Por ser classificado como um resíduo Classe II A, o resíduo apresenta propriedades, como a de biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água. Se for solúvel em água pode contaminar os lençóis freáticos e causar danos à saúde. Logo é necessário tratar o lodo de curtume antes de sua disposição final.

#### Avaliação dos materiais após a Estabilização por Solidificação

Na Tabela 3 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de resistência a compressão, capacidade de absorção de água e umidificação e secagem, para os setes tratamentos de acordo com o planejamento experimental.

Tabela 3 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão, capacidade de absorção de água e umidificação e secagem

Tratamento	Condições		Respostas		
	% Lodo	Tempo de cura(dias)	RC (MPa)	CAA (%)	U/S (%)
1	15	7	0,87	20,95	8,17
2	25	7	0,41	20,95	8,23
3	15	28	0,99	18,92	4,75
4	25	28	0,50	24,99	4,81
5	20	17,5	0,54	22,15	6,50
6	20	17,5	0,65	21,49	7,68
7	20	17,5	0,64	21,11	5,55

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, verifica-se que em nenhum dos tratamentos realizados o valor de resistência á compressão foi maior que 1 Mpa, que é o valor estabelecido pelo Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação proposto por Brito <sup>7</sup>. Neste caso, a utilização do deste material deve ser feita de forma controlada e a disposição deve ser em aterro de resíduos não perigosos.

Os valores de resistência à compressão são influenciados diretamente pela porcentagem de resíduo. Com o aumento da quantidade de lodo presente na estrutura do material estabilizado por solidificação a resistência do material diminui.

Segundo a ABNT NBR 9778, no ensaio de capacidade de absorção de água o limite máximo de água permissível nos poros é 40%. Pelos dados apresentados na Tabela 3, todos os ensaios foram aprovados neste ensaio e os maiores valores de absorção de água foram observados nas matrizes com maior percentual de lodo de curtume.

De acordo com o Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação, após seis ciclos de umidificação e secagem a perda em peso não deve ser superior a 15% do seu peso inicial. Portanto os valores encontrados de todos os tratamentos realizados se encontram dentro do limite máximo permissível. Percebe-se pela Tabela 3 que o tempo de cura é fator determinante na perda de peso das amostras. Menores tempos de cura levam a maiores perdas de massa, uma vez que no início do tempo de cura é que ocorre as maiores perdas de massa.

### Análise Estatística

Na Tabela 4 estão apresentados os valores do F calculado e do valor de P da análise de variância (ANOVA) para os critérios de integridade e durabilidade.

TABELA 4– Analise de Variância (ANOVA) Para Integridade e Durabilidade

Fonte da Variação	F <sub>Calculado</sub>			Valor P		
	RC	CAA	U/S	RC	CAA	U/S
<i>%Resíduo</i>	60,8	33,26	0,96	0,02	0,03	0,96
<i>Tempo</i>	2,98	3,65	0,09	0,23	0,19	0,09
<i>%Resíduo x t Tempo</i>	0,06	33,26	0,99	0,82	0,03	1,00
<i>Curvatura</i>	3,15	0,11	0,93	0,22	0,78	0,93

Os resultados da ANOVA mostraram que os modelos obtidos foram lineares para resistência à compressão e capacidade de absorção de água. Para umidificação e secagem não houve significância ao nível de 95% de probabilidade, logo, não foi obtido um modelo.

Para a resistência a compressão, apenas o fator porcentagem de resíduo (lodo de curtume) influenciou na resposta. O modelo obtido está expresso na Equação (E).

$$RC = 1,505 - 0,0450\% \text{ Re siduo} \quad (E)$$

O modelo obtido para a resistência à compressão consegue explicar 97,11% dos dados experimentais e o valor negativo (-0,045) informa que o percentual de lodo de curtume na estrutura influencia negativamente na RC.

Para o ensaio de capacidade e absorção de água, o fator percentual de lodo e a interação percentual de resíduo versus tempo, influenciaram na resposta, e o modelo linear que representa os dados está apresentado na Equação F.

$$CCA = 24,66 - 0,202\% \text{ Re siduo} + 0,0209\% \text{ Re siduoxTempo} \quad (F)$$

O modelo consegue explicar 97,23% dos dados experimentais.

A figura 1 mostra os gráficos de contorno para a resistência a compressão e capacidade de absorção de água, respectivamente.

FIGURA 1 – Gráficos de contornos para RC (1a) e CAA (1b)

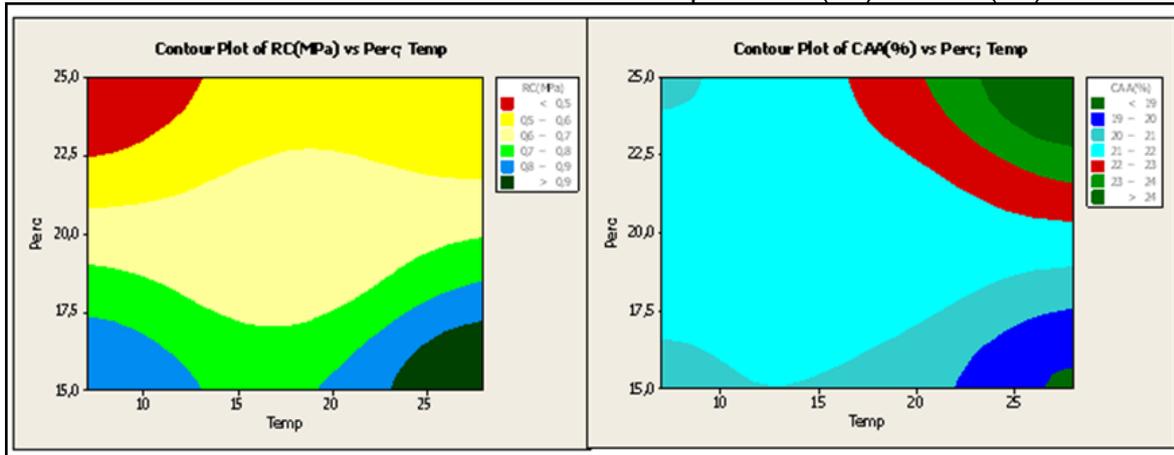


Figura (1a)

Figura (1b)

A figura 1(a) mostra que o melhor resultado para resistência à compressão encontra-se na parte inferior do lado direito do gráfico, que corresponde ao maior tempo de cura e menor percentual de resíduo. Este resultado indica que aumentando o percentual de lodo a resistência será menor. O percentual de lodo influencia negativamente na integridade do material estabilizado por solidificação.

A figura 3(b) mostra que o melhor resultado para a Capacidade e Absorção de Água encontra-se na região localizada no lado direito e na parte superior do gráfico. Observa-se que quanto maior o percentual de resíduo maior a absorção de água. A quantidade de lodo presente na estrutura, influencia negativamente na absorção de água dos materiais estabilizados por solidificação.

## CONCLUSÃO

- O lodo de curtume é classificado como resíduo classe II A (não inerte) e antes de sua disposição final é necessário um tratamento.
- Pela a análise estatística dos ensaios de integridade e durabilidade houve diferença significativa ao nível de 95% de probabilidade para a resistência à compressão e capacidade e absorção de água e o modelo que representa as variáveis respostas foi o modelo linear;
- Os resultados de umidificação e secagem não apresentaram diferença significativa ao nível de 95%;
- Para resistência à compressão apenas a porcentagem de resíduo no material influencia na resposta.

- Para capacidade de absorção de água a porcentagem de resíduo e a interação entre o tempo e a porcentagem de resíduo influenciam na resposta.

## REFERÊNCIAS

- 1-CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 313, de outubro de 2002.
- 2-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.004: Resíduos Sólidos - Classificação. CENWin, Versão Digital, ABNT NBR 10.004, 71p, 2004a.
- 3-LEAL, D. Tratamento de lodo primário de estação De tratamento de efluentes e aplicação De protocolo de avaliação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, 2008.
- 4-MONTAÑÉS, M. T; SÁNCHEZ-TOVAR, R; ROUX, M. S. The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium. *Journal of Environmental Management*, v.143, 1 October 2014, p.71–79.
- 5-Standart Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 18aed., Washington, APHA – AWWA –WPCF, 1193p, 1992.
- 6-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 7215: Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 8p, 1996.
- 7-BRITO, A. L. F. Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis - SC, 2007.
- 8-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 9.778: Argamassa e concreto endurecido – Determinação da absorção de água por imersão, 1987, Rio de Janeiro, 5p, 1987.
- 9-MUNIZ, A. C. S. Processo de tratamento aeróbio de resíduos sólidos urbanos e industriais. 1999. 113 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Paraíba/ Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 1999.
- 10-GUIMARÃES, D. L. Tratamento de lodo primário de estação de tratamento de efluentes e aplicação de protocolo de avaliação. Dissertação de mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – Campina

Grande, 2008.

## STUDY OF INTEGRITY AND DURABILITY OF MATERIALS STABILIZED BY SOLIDIFICATION CONTAINING TANNERY SLUDGE

### ABSTRACT

*The tannery sludge, leather industry waste, is generated from the decanting of residual baths of leather processing and is contaminated with heavy metals which prevent its disposal into the environment without treatment. In this context, this study aims at the treatment of tannery sludge using the technique of stabilization by solidification that restricts the mobility of contaminants. The work was divided into four stages: characterization of the waste and cement, preparation of experimental design, preparation of test bodies and evaluation of the material. Matrices were evaluated for compressive strength, in which none treatment reached the minimum value of 1Mpa; capacity of water absorption, where all treatments were approved, not reaching the maximum water capacity in the pores of 40%; and wetting and drying, in which none treatment showed a loss of water greater than 15%, with all approved.*

Key-words: Stabilization, Solidification, waste.