

Caracterização do Farelo de Couro Wet Blue e seu Potencial de uso em Argamassas de Cimento Portland

*Wagner Agnelo Porfirio**
*Alexandre Silva de Vargas***
*Patrice de Monteiro Aquim***

Resumo

A tecnologia de solidificação / estabilização permite, muitas vezes, utilizar resíduos perigosos em uma matriz cimentante. Neste sentido, neste trabalho foi avaliado o efeito da adição de rasas de couro nas propriedades mecânicas e ambiental de argamassas à base de cimento Portland. Foram adotados teores de 0, 0.5, 1.5 e 2.5% de rasas de couro em relação à massa de cimento.

Os resultados indicam excelente capacidade de encapsulamento do cromo, o que sugere possibilidade de uso de outros resíduos da indústria coureiro calçadista na construção civil.

Palavras-chave: Cromo, Wet blue, resíduo, argamassa

1 Introdução

A indústria coureiro-calçadista gera grande impacto sobre o meio ambiente. Entretanto, algumas pesquisas estão sendo feitas no sentido de reduzir emissões de resíduos e, conseqüentemente, custos. Durante o processo de curtimento do couro, emprega-se entre 1,5% e 5,0% de óxido de cromo (Cr_2O_3) em relação à massa das peles (PACHECO, 2005). Após o processo de curtimento o couro passa pela etapa de rebaixe, a qual tem por objetivo definir e uniformizar a espessura do couro gerando o resíduo que é um farelo oriundo da rebaixadeira. Este resíduo, é classificado como resíduo classe 1 (Perigoso), devido à presença de cromo III (Cr^{+3}), altamente solúvel em condições de oxidação, podendo transformar-se em cromo VI (Cr^{+6}), carcinogênico. O beneficiamento de uma tonelada de pele pode gerar em torno de 100 kg de farelo de couro. Atualmente, o Brasil gera aproximadamente 375 toneladas desse resíduo diariamente (SERRA e OLIVEIRA, 2006).

Já foram propostas diversas aplicações e/ou tratamentos para estes resíduos, desde incineração e recuperação dos sais a partir das cinzas até utilização como revestimento acústico na forma de chapas prensadas.

ABREU e TOFFOLI (2009) testaram o uso dos resíduos solubilizados e eliminados de matéria orgânica como pigmento em esmaltes para cerâmicas convencionais com sucesso. SERRA e OLIVEIRA

(2006) estudaram o aproveitamento de resíduos de rasas de couro na produção de pisos, sob a ótica de gestão ambiental e de projetos. DETTMER, et al (2010), propôs a recuperação do cromo contido nas cinzas do resíduo incinerado produzindo sulfato de cromo básico. Na Argentina, TREZZA e SCIAN (2007) verificaram que a incorporação dos resíduos de couro contaminados com cromo III na produção de clínquer cimentício gera oxidação para cromo (VI) durante o processo de clinquerização, entretanto consegue-se boa imobilização mantendo os valores de lixiviado abaixo dos limites permitidos.

Dentre tantas opções, buscou-se neste trabalho, caracterizar os resíduos de *wet blue* e incorporá-lo à argamassas de cimento Portland de forma a buscar o encapsulamento do cromo presente na serragem do couro, dentro dos limites permitidos pela norma técnica de resíduos sólidos NBR 10.004.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O farelo de couro foi fornecido por uma indústria de couro situada no Vale do Sinos, Rio Grande do Sul, importante pólo coureiro calçadista do Brasil. O farelo é obtido do rebaixamento do couro *wet blue* curtido ao cromo.

* Engenheiro Civil, Novo Hamburgo, RS, Brasil

** Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, Brasil

Para preparação da argamassa, foi utilizada areia média comercial, proveniente do rio Jacuí, (densidade de 2,64 t/m³ e módulo de finura 2,43) extraída na região metropolitana de Porto Alegre. O cimento utilizado foi o tipo Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CPV-ARI-RS) da marca Cimpor.

2.2 Métodos

A caracterização e teste dos resíduos do rebaixamento do couro seguiram quatro etapas: a) caracterização inicial do resíduo por meio do ensaio de lixiviação; b) determinação do teor de óxido crômico e cloretos no resíduo; c) preparação das argamassas adicionadas de farelo de couro e avaliação do seu desempenho no estado fresco e endurecido; d) verificação da imobilização do cromo incrustado nas argamassas.

2.2.1 Caracterização do farelo de couro

Como o resíduo de couro não é um material de uso corrente na construção civil, não existem normalizações de ensaios para este tipo de aplicação, entretanto, por se tratar de um resíduo sólido, optou-se para caracterizá-lo por meio do ensaio de lixiviação. TREZZA e SCIAN (2007) apontaram presença média de 2% de Cr₂O₃ na serragem de couro.

2.2.2 Determinação dos teores de óxido crômico e cloretos

Conforme Muniz, apud Silva (2006), a resistência à compressão diminui com o aumento percentual de cloreto de sódio adicionado ao concreto. Isto se deve à interferência na cristalização dos produtos de hidratação, tendo em vista que o cloreto de sódio tende a reagir com o aluminato tricálcico e, em consequência, diminuindo a formação da etringita.

Relacionando à durabilidade do concreto, de acordo com SILVA (2006), existe uma concentração crítica para a qual o íon cloreto pode penetrar no filme de óxido passivante, destruindo a película e iniciando o processo de corrosão da armadura.

Sabendo-se da influência dos íons cloreto em pastas de cimento, optou-se por avaliar se o teor presente no resíduo de couro está dentro dos limites tolerados pelas normas técnicas. A NBR 6118/1978, limitava a concentração de cloretos em 500 mg/L em relação a água de amassamento. Isto representava 0,025% da massa de cimento em concretos de consumo de cimento em torno de 360 Kg/m³ e relação água cimento de 0,55. Entretanto, a revisão desta norma técnica, efetuada no ano de 2003, nada cita a respeito desta limitação.

A determinação do teor de óxido crômico presente nas amostras se faz necessário para verificação da quantidade deste poluente que será imobilizado com a adição do farelo de couro na composição da argamassa de cimento Portland.

De acordo com TREZZA e SCIAN (2007), o cromo pode ser imobilizado na matriz de cimento Portland por meio de uma combinação química com produtos da hidratação do cimento, como por exemplo osilicato de cálcio hidratado (CaO.SiO₂.H₂O ou C-S-H), a etringita (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O ou C₆-A-S₃-H₃₂) ou formando novos compostos (Na-Cr-AFt). No mesmo trabalho também relaciona-se a eficiência da imobilização de metais pesados nas matrizes de cimento Portland à porosidade e distribuição dos poros na microestrutura.

Para essa caracterização, serão executados ensaios de lixiviação e solubilização.

2.2.3 Preparação das argamassas e avaliação do desempenho

Devido à possibilidade de oxidação do cromo presente no farelo de couro, procurou-se determinar uma forma de utilização do resíduo sem a necessidade de processá-lo, manipulando-o o mínimo necessário. Dessa forma, justifica-se a simples adição das fibras naturais à argamassa.

Diante da necessidade de imobilização do elemento tóxico (cromo) com a adição do resíduo em argamassas de cimento portland, optou-se por utilizar apenas um traço de argamassa, variando-se apenas o teor do resíduo de couro adicionado na mesma. Dessa maneira, neste estudo, foi utilizada uma argamassa 1:3, de grande capacidade de suporte, muito indicada para execução de chapiscos, revestimento de pisos e assentamento de blocos estruturais, ou seja, tem-se um traço caracterizado da seguinte maneira: 1 parte de cimento, 3 partes de areia, 0,48 partes de água e adição de farelo de couro, todos em massa (1:3:0,48:farelo couro).

Com essa definição, partindo-se de um volume mínimo para moldagem de quatro corpos-de-prova por variação, pode-se expor a mistura de um traço com 1,5% de adição a título de exemplificação: 500 g de cimento, 1500 g de areia média, 240 g de água e 7,5 g de raspa de couro.

Foram preparadas quatro amostras de argamassas com adições de 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,5% de farelo de couro em relação à massa de cimento. Além dessas amostras, como amostras de controle, foram preparadas amostras sem adição de resíduo. Todas as variações foram dosadas na mesma seqüência e misturadas em argamassadeira por 1,5 minutos na rotação baixa e 1 minuto na rotação alta.

Após a mistura, fez-se a caracterização da argamassa no estado fresco por meio do ensaio de consistência com o uso do equipamento flow table. Com a argamassa preparada moldou-se quatro corpos-de-prova por traço e reservou-se para período de cura, submetendo-os ao ensaio de resistência à compressão aos 7 e 28 dias.

2.2.4 Verificação da imobilização do cromo nas argamassas

Percentuais de cromo obtidos em ensaios de lixiviação do clínquer cimentício produzido com raspas de couro foram semelhantes aos obtidos em raspas de couro in natura, indicando grande quantidade de cromo solubilizável. Isso pode explicar a oxidação de Cr (III) em Cr (VI) durante a clínquerização, efetuado em forno elétrico, cuja atmosfera considera-se oxidante (TREZZA e SCIAN, 2007).

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do farelo de couro e determinação dos teores de óxido crômico e cloretos

Após secagem do material, uma pequena parte foi utilizada para ensaio de lixiviação e solubilização. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela 1.

Pode-se verificar que o farelo de couro, submetido à lixiviação, apresenta grande concentração de cromo, comprovando os resultados obtidos por TREZZA e SCIAN (2007), justificando a necessidade do encapsulamento deste resíduo.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para argamassa no estado fresco, com auxílio da flow table.

Analisando-se a Tabela 2, evidencia-se que a adição de raspas de couro à argamassa prejudica a trabalhabilidade da mesma. Isto é explicado pela capacidade de absorção de água das fibras naturais, reduzindo a água disponível para amassamento da matriz de cimento Portland. Entretanto, pode-se considerá-la como agregado leve, o que normalmente gera menores resistências mecânicas.

Todo processo de dosagem e mistura é apresentado na Figura 1.

Aos sete e aos vinte e oito dias de cura, efetuou-se ensaio de resistência à compressão dos corpos de prova de argamassa conforme recomendado pela norma de concreto NBR 5739/1994, obtendo-se os valores da Tabela 3.

A partir da análise da Tabela 3, pode-se verificar que a resistência à compressão aos sete dias é diretamente influenciada pela adição do farelo de couro, vindo a reduzir a resistência conforme o nível de adição deste resíduo é aumentado. Entretanto, essa implicação não se repete na idade de controle de 28 dias, sendo que as resistências de todos os corpos-de-prova estão praticamente em um mesmo patamar, havendo uma certa compensação da deficiência inicialmente apresentada, até o nível de 2,5% de adição, desconsiderando-se a repetição da moldagem de 2,5% por ter apresentado resultados díspares. Este comportamento pode ser mais bem verificado por meio do gráfico apresentado na Figura 2.

Aplicando-se a análise de variância (ANOVA) para as resistências em função dos teores de raspa utilizados, Tabela 4, pode-se afirmar que, as variações de adição de farelo de couro não são significativas para 7 ou 28 dias, ou seja, não se pode afirmar que um percentual de adição resulta melhor resistência que outro. Por outro lado, o fator idade de controle é significativo, conforme esperado para argamassas de cimento Portland.

Tabela 1 – Caracterização do farelo de couro *wet blue*.

Farelos de Rebaixadeira					
Descrição	Resultados	Unidade	Especificação		Normas
			Mínimo	Máximo	
Teor de Óxido de Cromo	2,02	%	3,5		NBR 11029
Teor de voláteis	45,33	%			
Obs.: Teores obtidos por meio de titulometria.					

Tabela 2 – Consistência das argamassas em estado fresco.

QUANT. FARELO DE COURO	0,00%	0,50%	1,50%	2,50%
Espalhamento (diâm. em cm)	22,05	19,00	14,50	13,50



Figura 1 – Sequência da preparação dos corpos-de-prova de argamassa: a) dosagem; b) mistura; c)flow table; d) espalhamento; e) moldagem corpos de prova; f) cura. Fonte: autor.

Tabela 3 – Resistência à compressão de corpos-de-prova adicionados de farelo de couro.

QUANT. FARELO DE COURO	0,00%	0,50%	1,50%	2,50%	2,50% REPET.
RESISTENCIA 7 DIAS	31,22	29,78	30,18	28,88	24,25
RESISTENCIA 28 DIAS	36,05	38,80	37,95	37,15	33,90

Para as duas idades de controle, o desvio padrão fica muito próximo de 1 MPa, considerado aceitável pela norma de concreto NBR 7212/1984 que preconiza desvio de 1,5 MPa para concretos dosados em laboratório. Portanto, de acordo com os ensaios executados, não há contra-indicações para adição do farelo de couro em argamassas, considerando-se apenas os efeitos gerados na resistência à compressão.

3.2 Verificação da imobilização do cromo incrustado nas argamassas

Para verificação da capacidade do compósito encapsular os resíduos de cromo presentes no farelo de couro wet blue, utilizou-se do ensaio de lixiviação através do procedimento descrito na NBR 10005/2004, sendo que os limites de material lixiviado tolerado estão descritos na NBR 10004/2004. Esses ensaios foram realizados na central analítica da Universidade Feevale e foram compilados na Tabela 5.

Para o cromo a legislação brasileira por meio da NBR 10004/2004, estabelece como limite máximo, 5 mg/L para lixiviação e 0,05 mg/L para o ensaio de solubilização. Para o cloreto é estabelecido limite de 250 mg/L no ensaio de solubilização.

Percebe-se que aos sete dias o resíduo tóxico presente no farelo de couro adicionado à argamassa já está encapsulado de forma muito eficiente, sendo que os valores obtidos nos ensaios de lixiviação encontram-se próximos de 1% do limite que a NBR 10004/2004 preconiza como aceitável. No caso da solubilização, nem sequer foi possível detectar a presença de cromo, pois a limitação do ensaio é de 0,005mg/L. Entretanto, mesmo que fosse percebida esta concentração mínima para detecção do ensaio, ainda seria considerado aceitável pelos limites estabelecidos em norma. Para a solubilização dos cloretos, a situação é muito semelhante, atingindo aproximadamente 2% do limite tolerável (250 mg/L).

Portanto, com os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização, pode-se afirmar que, para as argamassas produzidas em todos os níveis de adição apresentados, existe grande capacidade de retenção do cromo impregnado às fibras de couro adicionadas à mistura já aos sete dias. Pode-se afirmar ainda, de acordo com os ensaios de lixiviação, que houve total encapsulamento do cromo presente nas amostras com idade de controle de 28 dias, quando as reações do cimento já se tornam extremamente reduzidas.

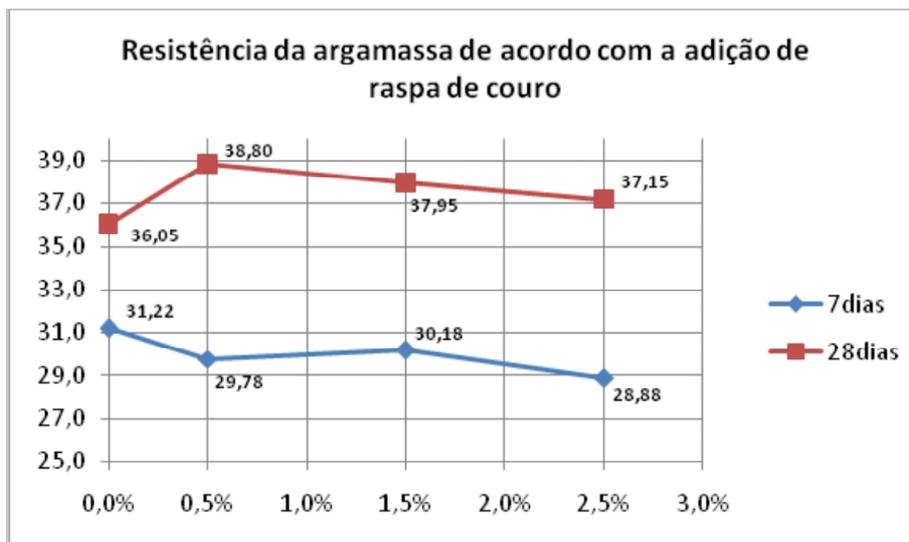


Figura 2 – Resistência de argamassas adicionadas de farelo de couro wet blue. Fonte: autor.

Tabela 4 – ANOVA: análise de variância para resistência x adição de raspa.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas (idade)	111,788628	1	111,789	66,222099	0,0038801 ¹	10,128
Colunas (teores)	1,88738438	3	0,62913	0,3726871	0,7804625 ²	9,27663
Erro	5,06425937	3	1,68809			
Total	118,740272	7				

¹ P<0,01: considera-se significativo o fator idade de controle;

² P>0,01: considera-se que não existe diferença significativa entre os teores de raspa.

Tabela 5 – Ensaios de lixiviação, solubilização e resistência à compressão de argamassas (1:3:0,48) adicionadas de farelo de couro *wet blue*; para solubilização foram efetuadas três repetições (A, B e C).

QUANTIDADE COURO	0,00%		0,00% REPET.		0,50%		1,50%		2,50%		2,50% REPET.	
ELEMENTO QUÍMICO	Cloretos	Cromo	Cloretos	Cromo	Cloretos	Cromo	Cloretos	Cromo	Cloretos	Cromo	Cloretos	Cromo
CONCENTRAÇÃO	mg L-1	mg L-1	mg L-1	mg L-1	mg L-1	mg L-1	mg L-1	mg L-1	mg L-1	mg L-1	mg L-1	mg L-1
LIXIVIADO 7 DIAS	5,5	0,041	6,3	0,021	5,9	0,058	5,1	0,063	7,2	0,039	6,3	n.d.
LIXIVIADO 28 DIAS	8,5	n.d.	13,5	n.d.	7,3	n.d.	15,5	n.d.	13,3	n.d.	-	-
METODOLOGIA	Titulom.	FAAS	Titulom.	EAAC	Titulom.	FAAS	Titulom.	FAAS	Titulom.	FAAS	Titulom.	EAAC
SOLUBILIZADO 7 DIAS	20,5	n.d.	5,1	n.d.	9,3	n.d.	12,0	n.d.	17,0	n.d.	6,5	n.d.
SOLUBILIZADO 28 DIAS	5,5	n.d.	4,8	n.d.	5,3	n.d.	6,9	n.d.	8,2	n.d.		
METODOLOGIA	Titulom.	EAAC	Titulom.	EAAC	Titulom.	EAAC	Titulom.	EAAC	Titulom.	EAAC	Titulom.	EAAC
RESISTENCIA 7 DIAS	31,22				29,78		30,18		28,88		24,25	
RESISTENCIA 28 DIAS	36,05				38,80		37,95		37,15		33,90	

Limites NBR10004/2004: para o cromo 5mg/L na lixiviação e 0,05mg/L para solubilização; quanto aos cloretos, 250 mg/L na solubilização.

4 Conclusões

A adição da raspa de couro até 2,5% em relação à massa de cimento não influenciou de forma negativa na resistência à compressão da argamassa. Além disso, não houve desprendimento do cromo por lixiviação ou solubilização da argamassa no estado endurecido, especialmente para idades de controle acima de 28 dias.

Monstrou-se com os, através dos ensaios que há possibilidade de evitar a destinação do farelo de couro para depósitos de resíduos perigosos, incorporando-o, de maneira muito simples à processos corriqueiros da construção civil. Essa incorporação é eficiente para encapsular o cromo retido no farelo e pode ser uma oportunidade de negócio àqueles que se sujeitem a utilizá-lo na composição de argamassas.

Por outro lado, considerando-se que não foram feitos ensaios de longa duração, recomenda-se a continuidade desta avaliação verificando-se à capacidade da manutenção do encapsulamento do cromo em longo prazo.

5 Referencias

PACHECO, José Wagner Faria. Curtumes. São Paulo : CETESB, 2005. 76 p. (1 CD) : il. ; 30 cm. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acessado em: 25/03/2011

SILVA, Djalma Ribeiro. Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade. Tese (Doutorado), UFRN, Natal, RN, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: Concreto - Ensaio de compressão decorpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto – Procedimento. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: Lixiviação de resíduos – Procedimento. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7212: Execução de concreto dosado em central. Rio de Janeiro, 1984.

SERRA, José Roberto; OLIVEIRA, Otávio José de. Um estudo inicial sobre a oportunidade de aproveitamento de resíduos de raspas de couro na produção de pisos. XIII SIMPEP. Bauru, SP, Brasil, 2006.

ABREU, M. A.; TOFFOLI, S.M.. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potencial use in ceramics. *Ceramics International* 35 (2009) 2225-2234. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/ceramint>

DETTMER, A.; NUNES, K. G. P.; GUTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R.. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 710-714. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhazmat>

TREZZA, M.A.; SCIAN, A.N.. Waste with chrome in the Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 188-196. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhazmat>