



RAPHAELA MOREIRA COSTA

**VIABILIDADE DE INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE CROMO PROVENIENTE
DE CURTUME EM MATERIAIS CERÂMICOS, UTILIZANDO ARGILAS DISTINTAS**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

**Caçapava do Sul
2018**

RAPHAELA MOREIRA COSTA

**VIABILIDADE DE INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE CROMO PROVENIENTE
DE CURTUME EM MATERIAIS CERÂMICOS, UTILIZANDO ARGILAS DISTINTAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Tecnologia Mineral da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Mineral.

Orientadora: Caroline Wagner

Coorientadora: Tânia Regina de Souza

**Caçapava do Sul
2018**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

C837v Costa, Raphaela

VIABILIDADE DE INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE CROMO PROVENIENTE
DE CURTUME EM MATERIAIS CERÂMICOS, UTILIZANDO ARGILAS
DISTINTAS / Raphaela Costa.

103 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM TECNOLOGIA MINERAL, 2018.

"Orientação: Caroline Wagner".

1. Incorporação de resíduo em cerâmica. 2. Caracterização
do resíduo de Cr e das argilas. 3. Análises físico-químicas
das cerâmicas. I. Título.

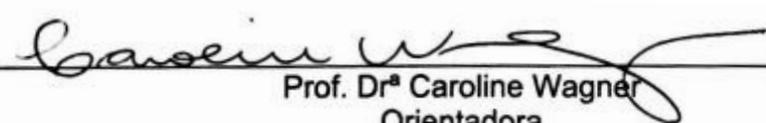
RAPHAELA MOREIRA COSTA

VIABILIDADE DE INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE CROMO PROVENIENTE DE CURTUME EM MATERIAIS CERÂMICOS, UTILIZANDO ARGILAS DISTINTAS

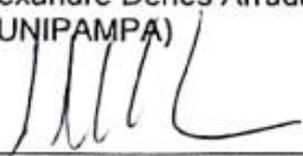
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto sensu em Tecnologia Mineral da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Mineral.

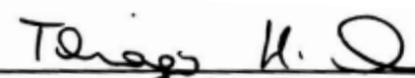
Dissertação defendida e aprovada em: 13/12/2018.

Banca examinadora:


Prof. Dr.^a Caroline Wagner
Orientadora
UNIPAMPA


Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda
(UNIPAMPA)


Prof. Me. Ronald Rolim de Moura
(URCAMP)


Prof. Dr. Thiago Henrique Lugokenski
(UNIPAMPA)

A Deus por cada dia vivido, por ter me dado saúde e perseverança para chegar até esta etapa.

A meus pais César e Regina, por sempre acreditar em meu potencial, e mesmo distante sempre poder contar com o apoio e carinho.

A meu irmão César Filho que sempre me ajudou e incentivou, com tudo em minha vida.

A meu namorado Armando, pelo amor, paciência e carinho que sempre tive.

AGRADECIMENTOS

A Prof. Dr^a Caroline Wagner e Prof. Dr^a Tânia Regina de Souza, pela oportunidade, incentivo e por dedicar seu tempo e paciência na orientação do trabalho.

Aos Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda, Prof. Me. Ronald Rolim de Moura e Prof. Dr. Thiago Henrique Lugokenski pela confiança e oportunidade em dividir suas experiências constituindo a banca avaliadora.

A URCAMP, principalmente ao Prof. Me. Ronald Rolim de Moura e ao Técnico Juarez pela ajuda e liberação do uso do Laboratório de Engenharia Civil.

Ao Luan Teixeira e ao Lucas Capello, pela grande ajuda e parceria na construção dos corpos de prova.

A todos os técnicos e estagiários do laboratório de química da UNIPAMPA em Caçapava do Sul, em especial ao Técnico Me. Guilherme Casanova.

A todos os técnicos dos laboratórios de engenharia de alimentos e produção da UNIPAMPA em Bagé, em especial aos Técnicos Mozer Cardoso e Técnico Me. Rui Rosa de Moraes Jr.

A todos os colegas que sempre me apoiaram e incentivaram a chegar até esta etapa, em especial a Bruna Nicaretta, Gabriela Cavalcanti, Ana Paula Castro, Amanda Scholant, Thais Marchesini, Micaelli Ciane e Roger Sousa pela amizade, parceria, companheirismo e apoio, especialmente nos momentos em que nada parecia dar certo.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistada do que parecia impossível”.

Charles Chaplin

RESUMO

A indústria da cerâmica abastece principalmente o setor da construção civil, um negócio que vem se destacando no Brasil devido à alta demanda por imóveis e reformas no país. Apesar da grande quantidade de reservas de argila espalhadas pelo país, existem obstáculos devido a preocupação com o meio ambiente, que por meio de leis restritivas e unidades de conservação dificultam na disponibilidade destes recursos minerais. Além disso, a cerâmica é muito estudada para encapsulamento de resíduos, visando custo benefício e sustentabilidade. Um desses resíduos é o de cromo proveniente do curtimento de couro, tem características poluentes e de alta periculosidade, por conter cromo (Cr)III. Este trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade da incorporação de resíduo de cromo proveniente de curtume em materiais cerâmicos, utilizando argilas distintas. Para isso, foi selecionada dois tipos de argila, coletadas em locais diferentes e moldados corpos cerâmicos, onde foram incorporados a massa da argila 0, 1 e 2% de resíduo de Cr e então extrusados. Em seguida foram secos e queimados nas temperaturas de 900°C e 1050°C, por fim foi possível realizar os ensaios para avaliar as características da cerâmica fabricada. A caracterização das matérias-primas mostrou através dos limites de Atterberg que a argila vermelha é mais plástica que a argila preta, as composições químicas das argilas foram semelhantes apresentando variações principalmente na quantidade de silício (Si), onde a argila preta contém 44,14% e a vermelha 38,79%, ferro (Fe) com 6,31% na argila preta e 5,39% na vermelha e potássio (K) com valores de 1,76% na argila preta e 0,51% na vermelha, o resíduo proveniente de curtume apresentou 8,03% de Cr e a argila preta possui maior quantidade de carbono que a argila vermelha, sendo de 0,86% para a argila vermelha e 2,92% para a argila preta. Em relação as propriedades físico-químicas da cerâmica, foi possível verificar a tendência de redução de absorção de água e porosidade quando aumentada a temperatura de 900°C para 1050°C, a argila vermelha aparenta maior massa específica aparente e retração linear que a argila preta e quanto a perda de massa ao fogo e tensão de ruptura, a tendência é de valores menores para a argila vermelha. Quanto a adição de cromo, associado a temperaturas de 1050°C pode-se dizer que as cerâmicas constituídas de argila vermelha tiveram suas características melhoradas, principalmente a tensão de ruptura, já a argila preta apesar da redução de tensão ainda podem ser utilizados em

todos os tipos de fabricação de tijolos. Desta forma, pode-se concluir que é possível a incorporação do resíduos com sais de cromo estudado em cerâmicas uma vez que o mesmo não altera os parâmetros de plasticidade e as propriedades físico-químicas das cerâmicas testadas.

Palavras-Chave: Cromo, Curtume, Resíduo, Reúso e Cerâmica.

ABSTRACT

The ceramic industry supplies mainly to the construction sector due to its growth in Brazil. Even though there are large clay reserves scattered around the country, it is still difficult to reach those mineral resources because of the restrictive laws and conservation units. Moreover, ceramics have been studied as a way of encapsulate residues aiming cost benefit and sustainability. As an example, there is the residue coming from the leather tanning which contains in its composition chromium (Cr) III. Due to this residue has pollutants characteristics and of high dangerousness. This research aims to study the feasibility of incorporating chromium residue coming from the tannery industry in ceramic materials using different clays. In order to achieve the goals of this research, two types of clay were collected in different places and molded into ceramic bodies, where it was incorporated 0, 1 and 2% of the chromium residue into the clay mass and then extruded. Afterwards they were dried and burned at temperatures of 900 °C and 1050 °C. Finally, it was evaluated the manufactured ceramics characteristics. The characterization of the raw materials, through limits of Atterberg shows that the red clay is more plastic than the black one. The chemical composition of both of them are similar, except by the quantities of silicon (Si), which the black one contains 44.14% and red 38.79%. For the other compounds, the results are following, for the iron (Fe) with 6.31% in black clay and 5.39% in red, potassium (K) with a content of 1.76% in black clay and 0.51% in red. The residue coming from tannery presented 8.03% of Cr, moreover the red clay has more carbon than the black one, with 0.86% and 2.92% respectively. Regarding the ceramics physicochemical properties, it was observed the tendency of reducing the porosity and the water absorption capacity when it is increased the burning temperature from 900 °C to 1050 °C. Besides, the bulk density and the linear retraction are greater in the red clay. Also for the red clay the tendency of mass loss and rupture tension are lower than in the black one. About the addition of chromium associated with a temperature of 1050 °C, it can be said that the ceramic characteristics from the red clay were improved, mainly the rupture tension. Even though the black clay has shown a reduction in the tension resistance, it still can be used to manufacture of different types of brick. Therefore, it can be concluded that it is feasible the incorporation of chromium salts in ceramics, due to its presence does not interfere on the plasticity parameters and the physical-chemical properties of the tested ceramics.

Keywords: Chromium, Tannery, Residue, Reuse and Ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Distribuição das principais bacias sedimentares brasileiras, portadoras de depósitos de argila para uso em cerâmica vermelha.	24
Figura 2- Evolução do crescimento das reservas de argilas comuns a partir de 1996.	25
Figura 3- Principais reservas estaduais de argilas comuns (DNPM, 2006).....	25
Figura 4- Destino das exportações brasileiras 2010.	27
Figura 5 - Fluxograma da cerâmica vermelha.	30
Figura 6- Misturador de massa cerâmica.	31
Figura 7- Extrusora de tijolos.....	31
Figura 8 -Empilhamento de tijolos para secagem.	32
Figura 9 -Queima da cerâmica.	33
Figura 10 -Fluxograma do processo de tratamento do couro.....	38
Figura 11 -Operação de carga de peles para processamento.	39
Figura 12 -Remoção de carnaça aderida a superfície interior ou inferior das peles..	40
Figura 13 -Máquina de seção de enxugadeira.	40
Figura 14- Clarificador (Sedimentador) e tratamento das Gerais.....	42
Figura 15- Reator biológico.	43
Figura 16- Tratamento de resíduo de cromo.	44
Figura 17- Filtro Prensa.....	44
Figura 18- Propriedades do cromo.	46
Figura 19-Resultado das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume.....	52
Figura 20-Resultado da resistência à flexão e absorção de água dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume.....	53
Figura 21- Estágios de sinterização.	57
Figura 22- Fluxograma da metodologia.....	67
Figura 23- Resíduo de Cromo antes da preparação.	68
Figura 24- Matérias-Primas após serem secas e moídas.	69
Figura 25- Ensaio de Limite de Liquidez (LL) e Limite de Plasticidade (LP).....	70
Figura 26- Análise FRX.	70
Figura 27- Extrusão e corte dos tijolos de cerâmica.....	71
Figura 28- Corpos de prova utilizando argila vermelha e preta.	72

Figura 29- Corpos de prova na mufla.....	72
Figura 30- Corpos de prova na mufla/ argila vermelha/ argila preta.....	73
Figura 31- Fervura dos tijolos de cerâmica.	74
Figura 32- Flexômetro.	75
Figura 33- Absorção de água dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.	80
Figura 34- Retração linear dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.	81
Figura 35- Porosidade aparente dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.	83
Figura 36- Massa específica aparente dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.	84
Figura 37- Perda de massa ao fogo dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.	85
Figura 38- Tensão de ruptura a flexão dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.	87
Figura 39- Cerâmica com coração negro.	88
Figura 40- Cor dos corpos de prova com adição de 0%, 1,0% e 2,0% queimados a 900°C e 1050 °C, nas duas argilas.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Exportações brasileiras por tipo de couro- Série Histórica.....	35
Tabela 2-Destinação dos resíduos gerados do setor do couro no RS.	48
Tabela 3- Fases da queima, reações e transformações associadas e observações relevantes.....	56
Tabela 4- Teor de matéria orgânica de solo RS e SC.....	59
Tabela 5- Limites de fabricação de cerâmica.....	64
Tabela 6- Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação.....	65
Tabela 7- Limite máximo de emissão de efluentes líquidos.	65
Tabela 8- Limites de Atterberg.	77
Tabela 9- Características das argilas.	77
Tabela 10- Composição química por FRX das diferentes matérias primas.....	78
Tabela 11- Teores de matéria orgânica e carbono nas argilas.	79
Tabela 12- Absorção de água dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.....	80
Tabela 13- Retração Linear dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.....	81
Tabela 14- Porosidade aparente dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.....	82
Tabela 15- Massa específica aparente dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.....	84
Tabela 16- Perda de massa ao fogo dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.....	85
Tabela 17- Tensão de ruptura a flexão dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.....	86
Tabela 18- Porcentagem de elementos químicos lixiviados nas argilas.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AA - Absorção de Água
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica
- ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmicas para. Revestimento
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CICB - Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DBO - Demanda Biológica de Oxigênio
- DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
- ETE - Estação de Tratamento de Efluentes
- FRX - Fluorescência de Raio-X
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IP - Índice de Plasticidade
- IPT/SP - Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo
- LL - Limite de Liquidez
- LP - Limite de Plasticidade
- MEA - Massa Específica Aparente
- MME - Ministério de Minas e Energia
- NBR - Normas Brasileiras
- PA - Porosidade Aparente
- PF - Perda de Massa ao Fogo
- RL - Retração Linear
- SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
- TRF - Tensão de Ruptura a Flexão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo Geral	21
2.2	Objetivos Específicos	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Mineração.....	22
3.2	Localização e distribuição de mineração de argilas	23
3.3	Argila	26
3.4	Industria da Cerâmica	27
3.5	Cerâmica	29
3.6	Utilização de massa cerâmica para encapsulamento de resíduos	33
3.7	A Indústria do Couro	34
3.8	Processo de Tratamento e Curtimento do Couro	37
3.9	Tratamento de Água e Resíduos Sólidos da Indústria do Curtume.....	41
3.10	Toxicologia do Cromo.....	45
3.11	Medidas para Combate à Poluição e Reciclagem dos Resíduos de Cromo	48
3.11.1	Aterro.....	48
3.11.2	Incineração.....	49
3.11.3	Disposição na agricultura.....	49
3.11.4	Solidificação/ Estabilização.....	50
3.12	Benefícios do Reúso dos Resíduos do Cromo	51
3.13	Relações entre o Cromo (Cr) e a Confecção de Cerâmicos	51
3.14	Propriedades específicas da cerâmica.....	54
3.15	Comportamento da Cerâmica em temperaturas diferentes.....	55
3.16	Composição química e mineralógica.....	58
3.17	Composição de matéria orgânica e carbono nas argilas.....	58
3.18	Propriedades Físicas.....	59
3.18.1	Índice de plasticidade (IP).....	60
3.18.2	Variação Linear Dimensional (RL).....	60
3.18.3	Perda de massa ao fogo (PF).....	61
3.18.4	Absorção de água (AA).....	61

3.18.5	Porosidade aparente (PA).....	62
3.18.6	Massa específica aparente (MEA)	63
3.18.7	Resistência de ruptura á flexão (TRF)	64
3.19	Lixiviação	64
4	MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1	Matérias-Primas	68
4.2	Preparação das Matérias-Primas	68
4.3	Caracterização das Matérias-Primas	69
4.3.1	Limites de Atterberg.....	69
4.3.2	Composição química por Fluorescência de Raio X.....	70
4.3.3	Composição de matéria orgânica e carbono nas argilas.....	71
4.4	Produção dos Corpos de Prova	71
4.5	Queima dos Corpos de Prova.....	72
4.6	Testes realizados na cerâmica	73
4.6.1	Perda de massa ao fogo (PF).....	73
4.6.2	Retração Linear (RL)	73
4.6.3	Massa específica aparente (MEA)	74
4.6.4	Absorção de água (AA)	74
4.6.5	Porosidade aparente (PA).....	74
4.6.6	Tensão de ruptura a flexão (TRF).....	75
4.6.7	Cor	75
4.6.8	Lixiviação	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
5.1	Caracterização das matérias-primas	77
5.1.1	Análise de limites de Atterberg	77
5.1.2	Composição química.....	78
5.1.3	Composição de matéria orgânica e carbono nas argilas.....	79
5.2	Propriedades físico-químicas.....	80
5.2.1	Absorção de água (AA)	80
5.2.2	Retração Linear (RL)	81
5.2.3	Porosidade aparente (PA).....	82
5.2.4	Massa específica aparente (MEA)	83
5.2.5	Perda de massa ao fogo (PF).....	85
5.2.6	Tensão de ruptura a flexão (TRF).....	86

5.2.7	Cor	88
5.2.8	Análise de Lixiviação	90
5.3	Análise das propriedades da cerâmica	91
6	CONCLUSÃO.....	93
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da indústria, que se iniciou na Revolução Industrial (1760), trouxe consigo um desenvolvimento de técnicas para a transformação de elementos naturais em produtos que dispuseram um maior conforto, bem estar e praticidade para os cidadãos. Com um consumo em alta, devido a grande procura por esses produtos e o crescimento da população, a indústria passou a utilizar máquinas para a fabricação desses materiais buscando alternativas para o aumento da produtividade e do lucro e o desenvolvimento de melhores mercadorias.

Porém com a produção em massa desses produtos, a indústria necessitou de volumes superiores de elementos naturais, algumas também começaram a gerar uma maior quantidade de resíduos industriais, trazendo como resultado os impactos ambientais.

Com o tempo os engenheiros e órgãos especializados vem desenvolvendo métodos para que a indústria cresça de forma que o meio ambiente tenha os menores impactos possíveis, tanto relacionado com a extração consciente, sem desperdícios e buscando alternativas sustentáveis e também a respeito dos resíduos gerados do beneficiamento, que os mesmos sejam tratados, se possível retornando a natureza, sem que a prejudique, descartando em locais especializados, sempre visando às responsabilidades ambientais, custos e competitividade com o mercado.

A indústria da cerâmica abastece principalmente o setor da construção civil. É um negócio que vem se destacando no Brasil, por estar relacionado à alta demanda por imóveis e reformas no país. Por isso a necessidade cada vez maior de matéria prima, apesar da grande quantidade de reservas de argila espalhados pelo país, existem obstáculos devido a preocupação com o meio ambiente, que por meio de leis restritivas e unidades de conservação dificultam na disponibilidade destes recursos minerais. Outra adversidade é a expansão urbana, o adensamento da ocupação agrícola e a demanda cada vez maior por recursos hídricos para abastecimento, irrigação e geração de energia (SEBRAE, 2012).

Segundo Kniess *et al* (2003), através da reciclagem é possível transformar custos em receita ou pelo menos reduzir as despesas, isto é, utilizando a

tecnologia é possível transformar alguns rejeitos ou resíduos de certas empresas, em produtos em outros empreendimentos. A incorporação de resíduos industriais na cerâmica, além de racionalizar o uso de jazidas de argila, minimizando os custos de extração, ajuda a diminuir os impactos ambientais e despesas pela disposição dos resíduos em aterros industriais.

A busca de materiais alternativos na produção de produtos cerâmicos é uma atividade constante. Para ampliar a relação custo benefício e sustentabilidade é importante o estudo de vários materiais na incorporação no corpo de prova, focando em fatores como resistência, o índice de absorção de água e a lixiviação.

Os resíduos de cromo, é considerado um metal perigoso, pois se enquadra na Classe 1 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), na NBR, Normas Brasileiras, 10004/2004, por isso vêm sendo muito estudados para que ocorra um descarte correto de modo a não gerar qualquer problema de ordem ambiental. O setor que mais libera este tipo de resíduo é o curtume, considerando especificamente a quantidade de resíduos perigosos de sais de cromo, utilizado no curtimento das peles. Esses resíduos são liberados nas aparas das peles, em pó (proveniente da rebaixadeira) e também em lodos (proveniente das ETE) (ABREU, 2006; NARDINO *et al*, 2015).

Na indústria do curtume, todo processo é realizado para coibir a putrefação do couro, com esse procedimento é gerado dois tipos de efluentes, sendo necessário o tratamento dos mesmos para posterior utilização ou descarte.

Um deles é gerado na primeira etapa do curtimento do couro, é rico em material orgânico uma vez que é nessa fase que são utilizados produtos químicos para a retirada de todas as carcaças, dos pelos e das gorduras que compõe o couro verde, em seguida esse efluente é tratado para remoção do excesso da água. É um ótimo fertilizante, pois além da matéria orgânica possui quantidades consideráveis de nitrogênio, cálcio, magnésio entre outros elementos químicos fundamentais para a agricultura.

O outro efluente é gerado através da última etapa da fabricação do couro *wet-blue*, é nessa etapa que ocorre o processo de curtimento através de tanantes minerais, sendo que os sais de cromo são os mais utilizados mundialmente. O efluente produzido nessa etapa também precisa ser tratado,

ocorrendo o desprendimento de água e do cromo. A água é tratada e retorna ao meio ambiente, já o cromo precisa ser descartado em locais especializados, gerando custos e possíveis problemas com órgãos ambientais para a empresa.

Muitos estudos como Peralta (2014) e Abreu (2006), envolvendo a reutilização do cromo vêm sendo efetuados para diversas aplicabilidades, por exemplo, a produção de sulfato básico de cromo, fabricação de pigmentos cerâmicos e vidrados, fabricação de tijolos, porcelanatos e refratários, entre outros. Visando minimizar custos de fabricação dos materiais além de incorporar o cromo nos produtos finais evitando danos ao meio ambiente.

Este trabalho tem por finalidade a aplicação do resíduo com sais de cromo pós tratamento na ETE (Estação de Tratamento de Efluente) proveniente da indústria do curtume, incorporando-o em cerâmicas, visando a redução nos custos na extração da argila e na disposição dos resíduos de cromo em aterros industriais e também em impactos ambientais pois há a diminuição da quantidade de argila utilizada e evita o descarte incorreto do resíduo de cromo em locais não legalizados. Será baseado em estudos como Abreu (2006), Keller (1997) e Oliveira (2008).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a viabilidade da incorporação de resíduo de cromo proveniente de curtume em materiais cerâmicos, utilizando argilas distintas.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as matérias-primas coletadas (argila vermelha, argila preta e resíduo de cromo);
- Estudar o comportamento das cerâmicas frente a incorporação de diferentes concentrações de resíduos de cromo (cor, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, perda de massa ao fogo, retração linear, tensão de ruptura a flexão e lixiviação);
- Explorar a viabilidade da incorporação do resíduo de cromo em materiais cerâmicos comerciais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mineração

De acordo com a prestadora de serviços, Ambiental Geologia, a mineração é um ramo muito importante economicamente para a sociedade, o resultado dessa operação é vista no dia a dia, nas construções, tecnologias, vestuários, entre as mais diversas necessidades básicas do ser humano e principalmente na qualidade de vida. Está presente em todos os setores, no transporte representado pelos combustíveis e derivados, agricultura responsável pelos adubos e calcários, alimentação onde é relacionada por exemplo com mineração de água mineral, entre outras dezenas de tipos de mineração.

A mineração da argila é de suma importância principalmente na fabricação da cerâmica, uma técnica milenar, que trouxe ao ser humano mais conforto e facilidades em sua rotina. A argila pode ser usada desde a construção civil e engenharia, até em itens de beleza e artesanatos. Portanto, é indispensável as atividades minerárias, para manter o desenvolvimento econômico e tecnológico da nação (JORGE, 2011).

O planejamento da lavra para a mineração é muito relevante, é necessário realizar modelamento da jazida, análises de reservas e recursos como georeferenciamento, definição de volume, quantificação e qualificação do minério, e também um plano de lavra que considere restrições físicas, geológicas, operacionais, ambientais, legais e econômicas.

O planejamento se dá também através do prazo de exploração podendo ser de longo, médio ou curto prazo, sempre levando em consideração o melhor aproveitamento das reservas, custos operacionais, despesas e planos de produtividade.

A prospecção e pesquisa mineral são fatores indispensáveis para a implantação de qualquer empreendimento. O planejamento de lavra é um investimento relativamente pequeno, levando em consideração o valor do investimento do empreendimento. Essas técnicas evitam que ocorra o abandono de instalações minerárias devido o término da reserva de minério, provocadas pela falta de estudos geológicos criteriosos, evitando que fossem implantadas.

Esses estudos também possibilitam o aproveitamento racional da jazida, proporcionando resultados mais lucrativos devido ao gerenciamento das operações, cenário econômico e distância do mercado consumidor.

A prospecção mineral se dá normalmente em três etapas. Primeiramente são selecionadas as regiões de maior interesse para um detalhamento posterior, nesta etapa são avaliadas as atividades preliminares do potencial das áreas, interpretação de fotografias aéreas e sensoriamento remoto, geoprocessamento e mapeamento geológico. Posteriormente nas áreas que foram selecionadas ocorre planejamento e execução de sondagens e caracterização tecnológicas de minérios, entre outros. Por fim, são realizados cálculos das reservas e o modelamento numérico, avaliando os depósitos minerais encontrados e detalhados.

As argilas cerâmicas, estão espalhadas pelo país e cada reserva possui um tipo de argila constituindo características específicas tanto físicas como químicas, por isso a necessidade do planejamento, pesquisa e prospecção mineral ser importante neste ramo.

3.2 Localização e distribuição de mineração de argilas

Os depósitos de argilas para fins cerâmicos possui ampla distribuição no território nacional, isso devido a composição do substrato geológico brasileiro que apresenta extensas coberturas sedimentares, esses depósitos são classificados geologicamente como argilas quaternárias e argilas de bacias sedimentares (COELHO, 2009).

As argilas quaternárias, que são preenchimentos de fundos de vales e planícies costeiras, formando depósitos lenticulares, que pode variar de pequenos metros a quilômetros.

As rochas para interesse cerâmico nas bacias sedimentares são os folhetos, argilitos, siltitos, ritmitos e outras de natureza pelíticas, que são denominadas no jargão cerâmico.

Apesar do grande potencial mineral, é difícil uma estimativa correta das reservas, pois as mesmas normalmente são mal avaliadas e pouco conhecidas. As principais jazidas brasileiras estão localizadas principalmente na região sudeste e sul, próximas aos polos produtores, visto que por se tratar

de uma matéria prima de baixo valor e necessitar de alto volume, as minas e unidades fabris precisam ser próximas, possibilitando a competitividade no segmento.

O Brasil possui grandes reservas de argilas para cerâmica vermelha, como pode-se observar na Figura 1.

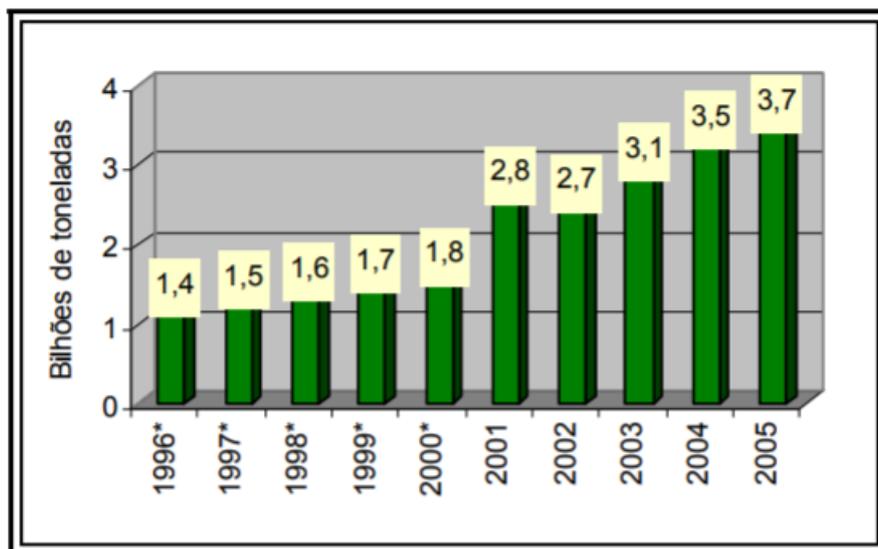
Figura 1- Distribuição das principais bacias sedimentares brasileiras, portadoras de depósitos de argila para uso em cerâmica vermelha.



Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME (COELHO, 2009).

É possível observar na Figura 2, o aumento de reservas de argilas a partir do ano de 2001, isso se deu com início da atuação de órgãos gestores de mineração e ambiental, que obrigou o empreendedor, que atuava de maneira informal, a regularizar sua situação no DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral).

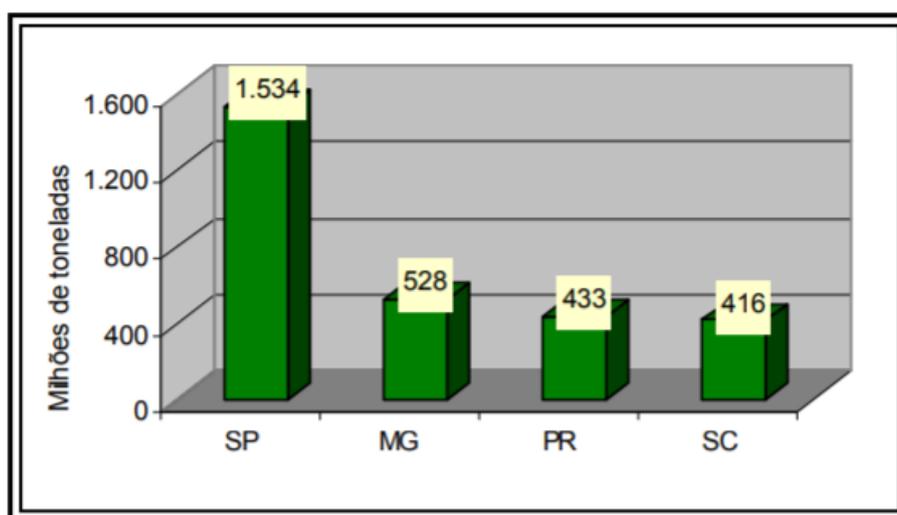
Figura 2- Evolução do crescimento das reservas de argilas comuns a partir de 1996.



Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME (COELHO, 2009).

Das várias reservas medidas, 70% estão localizadas em 4 estados brasileiros, onde também se encontram os mais importantes polos de cerâmica vermelha, Figura 3.

Figura 3- Principais reservas estaduais de argilas comuns (DNPM, 2006)



Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME (COELHO, 2009).

Existem algumas dificuldades nos acessos as reservas, uma delas é a preocupação com o meio ambiente, que por meio de leis restritivas e a criação de unidades de conservação dificultam a disponibilidade dos recursos minerais.

Outra adversidade é a competição geográfica com a mineração impedindo a utilização dos recursos minerais, como a expansão urbana, o adensamento da ocupação agrícola e a demanda cada vez maior por recursos hídricos para abastecimento, irrigação e geração de energia (COELHO, 2009).

A classificação adequada para a argila requer aspectos geológicos associados, é comum minas serem abertas apenas com base de características médias de parâmetros, proveniente de poucas pesquisas, fazendo com que ocorram surpresas desagradáveis durante a exploração ao longo da vida útil da jazida (STANGLER, 2001).

3.3 Argila

Segundo a ABCERAM (2016), a argila é um material natural com textura terrosa e granulometria fina, contendo principalmente argilominerais, também pode obter, matéria orgânica, impurezas, quartzo, mica, pirita, hematita, entre outros. Tais impurezas e alguns elementos podem alterar a estrutura da cerâmica, daí a necessidade do processo de beneficiamento, eliminando alguns elementos indesejáveis. Os argilominerais são basicamente compostos por silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, podendo conter porcentagens menores de ferro, potássio, lítio, entre outros elementos. O que diferencia os tipos de argilominerais são as estruturas e as substituições que podem ocorrer no processo.

A argila é utilizada em praticamente todos os segmentos da cerâmica constituindo total ou parcialmente a composição da massa. A argila em contato com água, constitui propriedades específicas como plasticidade, resistência mecânica, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensão aquosas que explicam a grande variabilidade de utilização da cerâmica (ABCERAM, 2016).

Para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha há uma vasta variedade de matérias-primas (argilas), pois as impurezas que podem conter são muito variáveis e modificam relativamente suas propriedades, aspecto vantajoso para esta indústria (MINEROPAR, 2002).

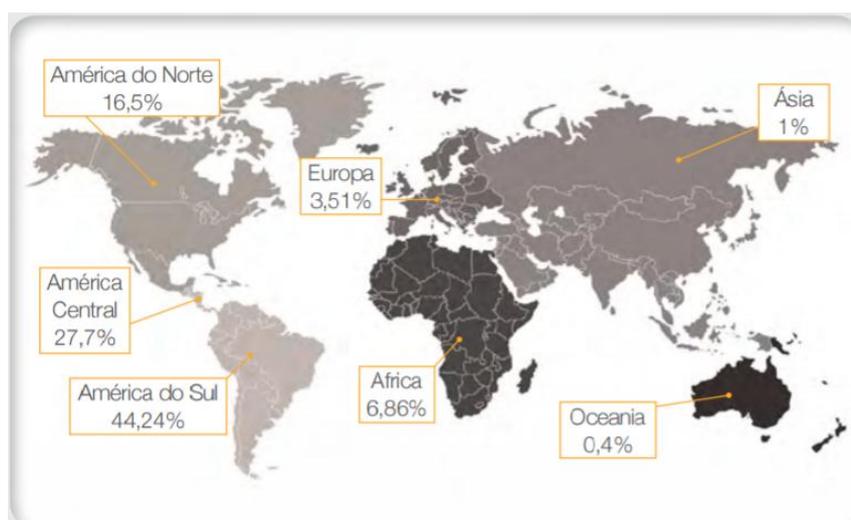
Para a fabricação da cerâmica são utilizados vários tipos de materiais, podendo ser materiais sintéticos, produtos químicos auxiliares e o mais utilizado, os materiais naturais, dentro destes o mais usado e abundante na natureza é a argila (ABCERAM, 2016). O segmento da cerâmica tem um grande potencial de desenvolvimento, levando em conta a perspectiva de crescimento sustentado pela construção civil.

3.4 Indústria da Cerâmica

Segundo o SEBRAE (2012), a indústria da cerâmica abastece principalmente o setor da construção civil. É um negócio que vem se destacando no Brasil, por estar relacionado à alta demanda por imóveis e reformas no país.

O setor da cerâmica faturou cerca de 18 bilhões de reais em 2010, correspondendo aproximadamente a 4,8% do faturamento da construção civil, que chegou à receita de 126 bilhões de reais, ou 7,3% do PIB brasileiro. No ano de 2010 o Brasil era considerado o 2º maior consumidor de materiais cerâmicos, perdendo apenas para a China (SEBRAE, 2012).

Figura 4- Destino das exportações brasileiras 2010.



Fonte: SEBRAE (2012)

Na Figura 4, pode-se observar as exportações em quantidade de fabricação de produtos cerâmicos do Brasil no ano de 2010, onde os principais compradores estão na América do Sul, Central e Norte. Para essa produção de

aproximadamente 400 milhões de peças cerâmicas revestidas foram utilizados cerca de 6 milhões de toneladas de matérias-primas, sendo de 40 a 50% de argilas comuns fundentes, de 15 a 20% de argilas plásticas, de 20 a 25% de fundentes feldspáticos e filito e de 5 a 10% de outros fundentes (carbonatos, talco etc).

Segundo o SEBRAE (2012) a distribuição de indústrias cerâmicas no Brasil indicou 25,23% em São Paulo, 12,85% em Minas Gerais, 11,44% no Rio Grande do Sul, 9,52% em Santa Catarina e 9,06% no Paraná.

Já em relação ao setor de revestimentos cerâmicos o Brasil possuía 94 empresas e 117 plantas industriais no ano de 2010. As instalações se espalhavam em 18 estados, mas se encontravam principalmente em São Paulo e Santa Catarina (ANFACER, 2010).

Em relação ao IBGE (2009) existem 1297 empresas no setor cerâmico, que se dividem em 61 empresas de cerâmicos refratários, 1147 no setor de cerâmica para construção e outras 61 empresas de refratários não especificados.

Segundo a Quintão (2016), com as crises econômicas que o país enfrenta, até o ano de 2013 o setor crescia cerca de 10% ao ano, a partir daí as vendas se estabilizaram e então começaram a cair. Desde então o posto de segundo maior fabricante de revestimentos cerâmicos pode se perder, visto que era prevista uma queda de 15% no ano de 2016 e mesmo com o aumento nas exportações não seria suficiente para compensar a retração total comercializado.

Ainda assim, segundo a ANFACER (2014), o Brasil continua sendo um dos principais protagonistas mundiais de revestimentos cerâmicos, fabricando produtos com a melhor tecnologia disponibilizada no mundo e gerando produtos com normas internacionais de qualidade. Com isso, as 93 empresas neste ramo geram 25 mil empregos diretos e 200 mil empregos indiretos, produzindo 63,3 milhões de metros quadrados em 2013 e ocupando a 6ª posição mundial de exportações de produtos de revestimentos cerâmicos.

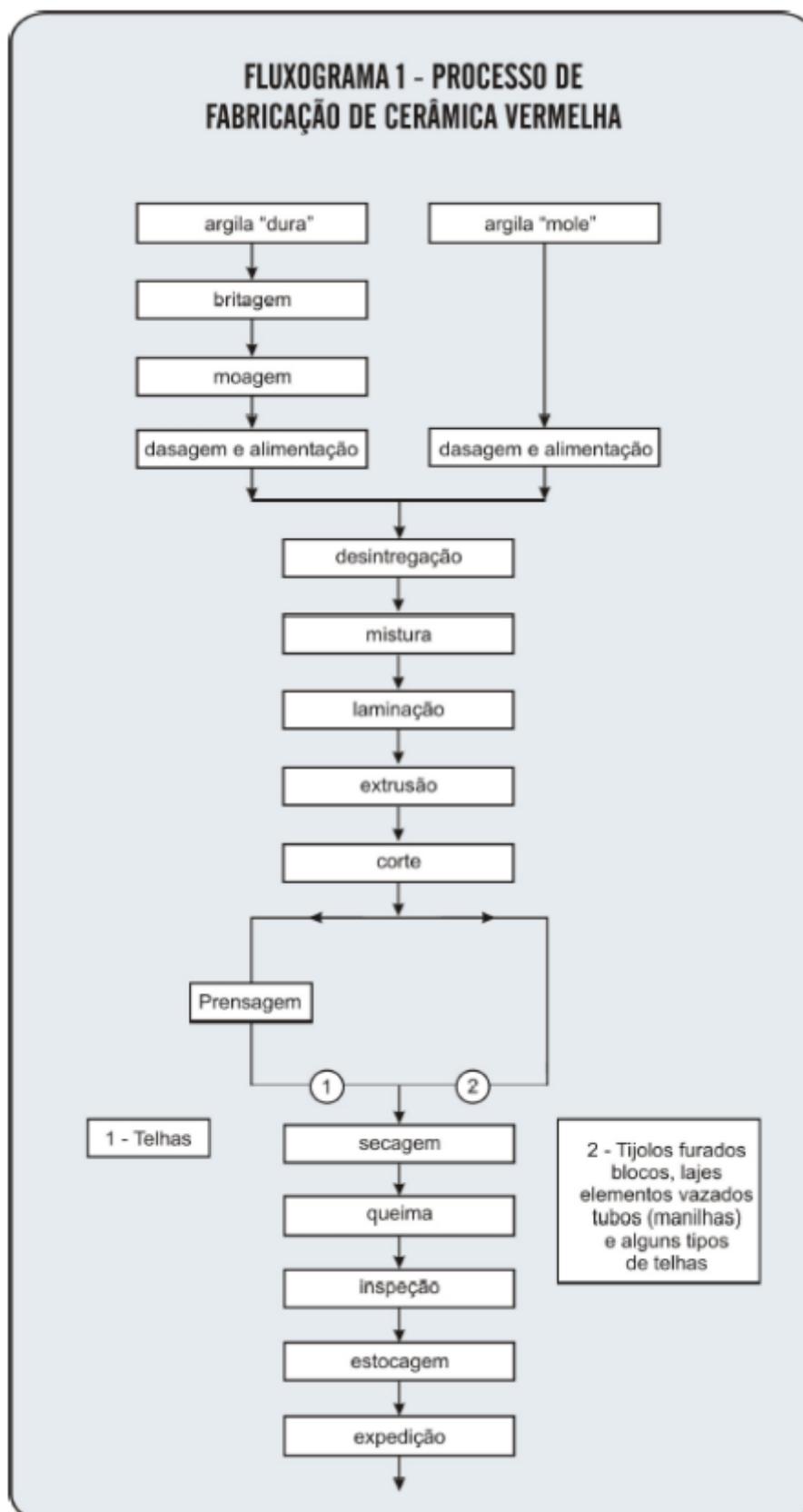
Para que a indústria do setor cerâmico tenha sucesso, é importante produzir cerâmica de qualidade, daí a necessidade de investimentos nos equipamentos, tecnologias e qualificação de mão de obra no processo de produção da cerâmica.

3.5 Cerâmica

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2016), a cerâmica é qualquer material inorgânico, não metálico, submetido a um procedimento térmico. Devido as várias atribuições que a cerâmica é envolvida, existem subdivisões que são utilizadas compreendendo diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Tais subdivisões são: a cerâmica vermelha; os materiais de revestimento (placas cerâmicas); a cerâmica branca; os materiais refratários; os isolantes térmicos; as fritas e corantes; os abrasivos; os vidros, cimento e cal; e as cerâmicas de alta tecnologia/ cerâmica avançada.

Para a fabricação das cerâmicas cada segmento é utilizado um processo específico. No caso da fabricação da cerâmica vermelha, que abrange materiais que após a queima apresentam coloração avermelhada e são empregadas na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, entre outros), possui um fluxograma apresentado na Figura 5, podendo variar de acordo com a empresa (ABCERAM, 2016).

Figura 5 - Fluxograma da cerâmica vermelha.



Fonte: Associação Brasileira de Cerâmica (2016).

De acordo com Jorge (2011), após a extração da argila, a mesma é estocada em pátios na planta de fabricação, por um período mínimo de seis meses, esse período é necessário para a melhoria da plasticidade, a lavagem dos sais solúveis, a decomposição da matéria orgânica e a diminuição das tensões causadas pelas quebras das ligações químicas. O processo de fabricação de tijolos, se dá basicamente por quatro etapas. Primeiramente à preparação da massa, onde ocorre a moagem e a mistura da massa com água, como representado na Figura 6.

Figura 6- Misturador de massa cerâmica.



Fonte: Autora (2018).

Em seguida a conformação das peças, ou seja, a extrusão, processo que pode ser observado na Figura 7.

Figura 7- Extrusora de tijolos.



Fonte: Autora (2018).

Posteriormente ocorre a secagem que se dá normalmente sem uso de equipamentos, colocados no ambiente, sem que o ar atinja diretamente o produto, é feito pilhas de corpos cerâmicos e então estocados para posteriormente serem queimados, observado na Figura 8.

Figura 8 -Empilhamento de tijolos para secagem.



Fonte: Autora (2018).

Por fim ocorre a queima que acontece em túneis, com aumento gradativo de temperatura. No túnel os primeiros metros possuem temperaturas mais baixas para que ocorra o processo de secagem da cerâmica, após alguns metros o túnel é dotado de docas, normalmente o aquecimento advém com auxílio de madeira, em altas temperaturas ocorre o processo de queima da cerâmica, em seguida o resfriamento e então a cerâmica está apta a ser comercializada como observado na Figura 9.

Figura 9 -Queima da cerâmica.



Fonte: Autora (2018).

As possibilidades de substituição das argilas por outros minerais, para a fabricação, avalia-se que são muito remotas a médio e longo prazo. No entanto, tendências tecnológicas importantes verificadas nos últimos anos é a incorporação de resíduos nas massas de cerâmica vermelha. O sucesso desse processo de agregação de resíduos pode resultar em ganhos, tanto de natureza ambiental, possibilitando o uso de materiais com problemas de destinação, como também econômicos, para os fornecedores de resíduos e a indústria cerâmica consumidora (COELHO,2009).

3.6 Utilização de massa cerâmica para encapsulamento de resíduos

Segundo o SEBRAE (2012) um importante problema do setor da cerâmica sempre foi ser reconhecido como grande degradador do meio ambiente. É por isso que empresários vêm procurando técnicas sustentáveis, optando por produção mais limpa, seja na hora da queima, buscando produtos de biomassa para o aquecimento de fornos ou mesmo na procura de métodos ecoeficientes, que possibilitam um diferencial em seu produto em relação à concorrência.

Outra alternativa é a utilização de resíduos industriais como matéria-prima para a confecção de novos produtos. Assim os rejeitos industriais se agregam a matéria-prima original sendo reaproveitados para a fabricação de novos materiais desde de que não saiam das especificações técnicas exigidas.

Tratando-se de novos materiais sustentáveis, a incorporação de resíduos evita má disposição no meio ambiente, evitando assim impactos ambientais, além disso traz rentabilidade econômica pois irá empregar resíduos que possivelmente são mais baratos que a matéria prima utilizada no material.

Um desses resíduos é o cromo proveniente da indústria de curtume. Estudos como Peralta (2014) e Abreu (2006), envolvendo a reutilização do cromo, são efetuados para diversas aplicabilidades. Por exemplo, a produção de sulfato básico de cromo, fabricação de pigmentos cerâmicos e vidrados, fabricação de tijolos, porcelanatos e refratários, entre outros. Visa minimizar custos de fabricação dos materiais além de incorporar o cromo nos produtos finais, evitando danos ao meio ambiente.

O curtume é uma indústria que se faz necessária para tratamento e acabamento do couro, uma indústria que gera milhões de reais para o país, além de uma grande carteira de trabalho.

3.7 A Indústria do Couro

Segundo pesquisas a Indústria do Couro vem se destacando como umas das opções de investimento altamente lucrativo, que ao longo dos anos veem observando um crescimento contínuo e acelerado (ABREU, 2006; PERALTA, 2014; MEDRADO, 2011; NARDINO *et al*, 2015).

Cavalcanti (2009), enfatiza que a indústria do couro tem agregado valor à produção, aumentando a receita do país, no âmbito das exportações tanto para o fornecimento de produtos acabados quanto para produtos in natura. Esta informação foi revelada pela CICB (Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil), que revelam índices percentuais de 29,21% em volume de couros acabados, e 42,77% em lucratividade, respectivos ao ano 2000. Comparando resultados com 2008 que tiveram uma porcentagem de 64,52% em volume, e 77,66% em lucratividade.

A indústria de couro atua como uma alavanca para a economia do país contribuindo com uma porcentagem significativa para a manutenção da balança comercial, em torno de 7%, o que garante ao país cerca de U\$ 1,88 bilhões anuais (CAVALCANTI, 2009).

Já segundo a CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, (2015) o Brasil é responsável por cerca de 11,2% da produção de couro bovino mundialmente, sendo o país com um dos maiores rebanhos bovinos. Na Tabela 1, pode-se observar as exportações brasileiras, em valores, por tipo de couro entre os anos de 2000 a 2014.

Tabela 1- Exportações brasileiras por tipo de couro- Série Histórica.

VALOR FOB US\$									
ANO	SALGADO (US\$)	SALG (%)	*WET BLUE (US\$)	WB (%)	CRUST (US\$)	CRUST (%)	ACABADO (US\$)	ACAB (%)	TOTAL (US\$)
2000	1.414.124	0,2%	424.759.397	57,0%	179.793.315	24,1%	138.754.194	18,6%	744.721.030
2001	5.342.160	0,6%	398.098.807	46,1%	245.493.070	28,4%	214.258.757	24,8%	863.192.794
2002	4.813.844	0,5%	395.553.526	42,5%	167.629.258	18,0%	362.242.425	38,9%	930.239.053
2003	2.498.900	0,2%	390.684.671	37,7%	173.934.143	16,8%	468.981.244	45,3%	1.036.098.958
2004	2.348.626	0,2%	455.367.541	36,7%	183.458.034	14,8%	600.016.219	48,3%	1.241.190.420
2005	5.250.718	0,4%	427.083.015	32,3%	239.413.838	18,1%	649.036.350	49,1%	1.320.783.921
2006	2.693.441	0,1%	639.639.158	35,3%	247.416.389	13,7%	920.272.468	50,8%	1.810.021.456
2007	992.118	0,0%	702.263.094	32,4%	381.325.684	17,6%	1.081.357.827	49,9%	2.165.938.723
2008	2.436.433	0,1%	412.017.570	22,2%	347.146.571	18,7%	1.093.323.279	58,9%	1.854.923.853
2009	1.557.860	0,1%	289.149.566	25,3%	173.464.737	15,2%	679.964.177	59,4%	1.144.136.340
2010	5.813.158	0,3%	479.305.172	27,7%	258.998.549	15,0%	985.788.590	57,0%	1.729.905.469
2011	960.548	0,0%	546.908.150	27,0%	324.320.939	16,0%	1.154.381.181	57,0%	2.026.570.818
2012	4.264.097	0,2%	666.473.685	32,3%	159.521.373	7,7%	1.232.495.664	59,7%	2.062.754.819
2013	13.822.469	0,6%	969.147.945	38,9%	136.975.586	5,5%	1.372.677.765	55,1%	2.492.623.765
2014	8.418.152	0,3%	1.148.458.013	39,1%	155.473.602	5,3%	1.623.824.292	55,3%	2.936.174.059

Fonte: SECEX/ Elaborado pelo CICB (CETESB, 2015 p.17)

Através da Tabela 1, percebe-se que houve um crescimento contínuo até o ano de 2007, sendo que no ano seguinte pode-se observar uma queda, no entanto aos poucos voltou a evoluir.

Ainda que os dados apontem uma queda, devido a crises econômicas que o país enfrenta, a indústria de couro, que tem em média 60 anos de atuação no mercado, vem recebendo um considerável aquecimento

empregando cerca de 50 mil trabalhadores, diretos e indiretos (ESCOBAR, 2014).

Ainda segundo a CETESB (2015) o Estado do Rio Grande do Sul é o que possui maior quantidade de Indústrias de Curtumes, com maior número de funcionários neste ramo no Brasil, é também o maior responsável pelas exportações de couros e peles em valores (em modo geral, in natura e acabados) com cerca de 20,5% da participação das exportações do País do ano de 2014 seguido de São Paulo com 18,5% e Goiás com 14,5%.

A indústria de couro apresenta no Brasil em média 800 plantas curtidoras; e 2,4 mil indústrias trabalhando no segmento de calçados, roupas, bolsas, carteiras, acessórios em geral, artigos para cozinha, para decoração entre outros; e também possui 120 fábricas voltadas a elaboração e produção de máquinas e equipamentos que abastecem os mercados de mão de obra para as indústrias relacionadas ao couro (ESCOBAR, 2014).

De forma contraditória, o setor passou a gerar um grave problema de ordem ambiental, considerando especificamente a quantidade de resíduos perigosos de sais de cromo, utilizado no curtimento das peles. Esses resíduos são liberados nas aparas das peles, em pó (proveniente da rebaixadeiras) e também em lodos (proveniente das ETE, Estação de Tratamento de Efluentes) (ABREU, 2006; NARDINO *et al*, 2015).

O agravante dá-se frente a fatores como o descarte inadequado dos resíduos, escassez de áreas de despejo, elevado custo de manutenção e controle de aterros (análises químicas de enxofre, garantia de impermeabilidade do solo) entre outros (COSTA, 2009).

Portanto, compreende-se que o couro é matéria prima de inestimável valor, dele derivam um número infindável de produtos, entretanto até que chegue a uma condição de uso ele deve ser trabalhado, o que é feito em diferentes etapas (remolho, depilação e caleação, descarnagem, piquelagem, curtimento, secagem e acabamento) em todas estas há escoamento de diferentes resíduos para a ETE (ABREU, 2006); o conjunto destas etapas denomina-se processo.

3.8 Processo de Tratamento e Curtimento do Couro

Para conseguir um couro de qualidade é necessário um bom manuseio, desde a criação do bovino, como cuidados com pragas e marcações a fogo além de precauções no transporte, conservação e armazenamento das peles. Este tipo de material orgânico tem facilidade de decomposição, por tanto, recomenda-se que a partir da retirada do couro, denominado esfola, inicie-se o mais breve possível seu tratamento (CETESB, 2015).

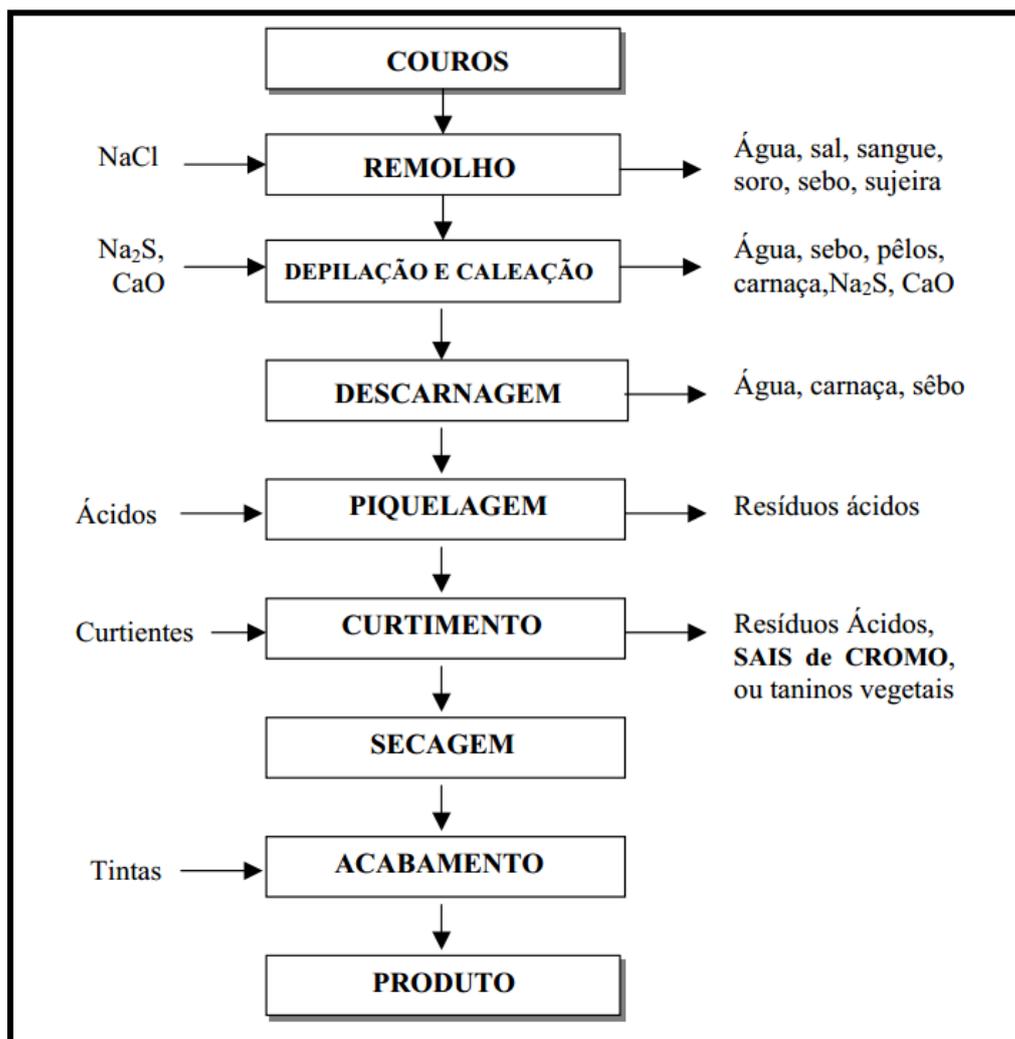
Ainda segundo a CETESB (2015), quando o processamento do couro ocorre em curto prazo, não é necessário nenhum pré tratamento sendo nomeado couro "verde", se o mesmo necessitar de um maior tempo para iniciar o tratamento, podendo ser devido ao estoque ou transporte, é intercalado entre cada couro uma camada de sal, procedimento denominado "cura" aumentando o tempo de prateleira devido a eliminação de água e proteínas solúveis.

Abreu (2006) revela que se utilizado a cura é necessário um pré-remolho para restaurar a água do couro, que foi desidratado devido a salga do mesmo, antes de ocorrer o processo de tratamento do couro.

Segundo Peralta (2014), em geral o processo de tratamento do couro e peles dos animais vai até o estado denominado *wet-blue* ou semi-acabado, realizando etapas de ribeira e curtimento, a partir desse produto normalmente o couro é enviado para outras empresas que trabalham com o acabamento.

Na Figura 10, observa-se um fluxograma do processo de tratamento do couro, segundo Abreu (2006), Peralta (2014) e CETESB (2015).

Figura 10 -Fluxograma do processo de tratamento do couro.



Fonte: Abreu (2006).

O conjunto de processos para a retirada de resíduos e a preparação da matriz proteica a ser mantida no couro é conhecido como ribeira. Portanto de acordo com a Figura 10, a ribeira envolve as fases de remolho; depilação e caleação; descarnagem e piquelagem.

O remolho ocorre para fins de retirar os vestígios sebo e epiderme que não foi retirada no pré-descarne. Nesta etapa do processo é utilizada solução de cloreto de sódio (NaCl), gerando como resíduos uma solução contendo água, sal, sangue, soro, sebo e sujeira.

Durante a etapa de depilação e caleação, utiliza-se os compostos de sulfeto de sódio (Na_2S) e óxido de cálcio (CaO) e os resíduos referem-se a água, sebo, pelos e carnaças. Na descarnagem, sobram água, carnaça e sebo,

e na piquelagem são utilizados ácidos onde logicamente obtém resíduos ácidos.

O processo de curtimento segundo Peralta (2014) e CETESB (2015), ocorre envolvendo as subdivisões de curtimento e secagem da Figura 10. O couro pode ser trabalhado com curtientes diferentes, restando resíduos ácidos ou sais de cromo ou taninos e vegetais.

Segundo o CETESB (2015), o curtimento pode ser feito com três curtientes diferentes obtendo Curtimento Mineral, Curtimento Vegetal ou Curtimento Sintético. O Curtimento mineral é o mais comum no mundo, sendo utilizado sulfato básico de cromo, por ser um processo de curtimento rápido e com boa qualidade, mas com seus contras, devido aos impactos ambientais que podem trazer.

Segundo a CETESB (2015) os processos envolvendo pré remolho, remolho, depilação/caleiro, lavagens, descalcinação/purga/píquel e curtimento são realizados em equipamentos especializados chamados fulões. Os fulões são equipamentos feitos de madeira, cilíndricos e horizontais, como pode ser observado na Figura 11. Estes são submetidos a rotação em determinada velocidade adicionando água e produtos químicos correspondente a cada fase.

Figura 11 -Operação de carga de peles para processamento.

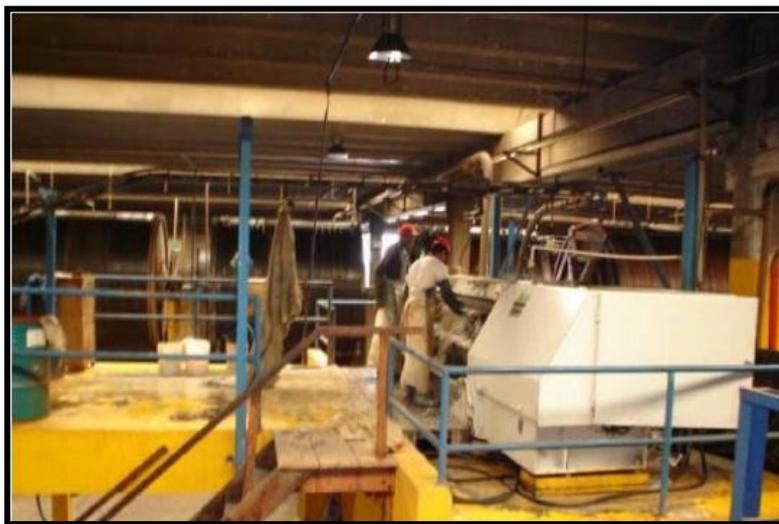


Fonte: CETESB (2015, p.26).

As etapas de pré-descarne e descarne também são utilizados equipamentos especializados chamados descarnadeiras, como pode ser

observado na Figura 12, são máquinas que retiram peles, gorduras e carnes, passando por lâminas, extraindo tais indesejáveis. Também pode-se retirar algumas laterais para acertar o couro manualmente (CETESB, 2015).

Figura 12 -Remoção de carnaça aderida a superfície interior ou inferior das peles.



Fonte: CETESB (2015, p. 27)

Para a secagem o couro já curtido chamado wet-blue, o mesmo é transcrito pelo equipamento especializado nomeado de enxugadeira, Figura 13, para retirada do excesso de água e dimensionado (CETESB, 2015).

Figura 13 -Máquina de seção de enxugadeira.



Fonte: CETESB (2015, p.29).

Por último ocorre o processo de acabamento onde há tingimentos ou engraxes, novas lavagens e secagens. O nivelamento é o lixamento do couro, e onde cabe também a qualificação do produto final ou controle de qualidade.

Em geral observa-se que em todo o processo há despejo de resíduos sólidos ou seja, orgânicos (pelos, gorduras, carnes) e químicos em forma de lodos, todos em quantidades redundantes e que devem ser descartados adequadamente (ABREU, 2006; PERALTA, 2014).

3.9 Tratamento de Água e Resíduos Sólidos da Indústria do Curtume

São classificados em três tipos de resíduos gerados em um curtume, tais como, resíduos não curtidos, aparas e carnaças; resíduos curtidos, aparas curtidas ao cromo, pó de lixadeira; e por último lodos que são tratados na ETE (OLIVEIRA, 2008).

Em relação as gorduras e carnaças são enviadas a graxarias que são reaproveitadas tanto para fabricação de sabões, colas, ração animal, entre outros. Já as aparas e raspas são materiais de alto valor, vendidos para fabricação de gelatinas de uso alimentício e farmacêutico (CETESB, 2015).

Segundo Silva *et al* (2005), que realizou estudos sobre o Efeito do Lodo de Estação de Tratamento de Despejos de Curtume na Fase de Crescimento do Milho, durante o processo de ribeira é gerado uma grande quantidade de efluente, rico em matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e micronutrientes, portanto este lodo é um ótimo fertilizante, podendo também agregar resistência a planta, diminuindo a quantidade de pesticidas utilizados. Além disso, devido a sua estruturação, confere ao solo maior resistência prevenindo erosão.

A etapa da Ribeira é onde o consumo de água tem maior proporção, sendo que se houver a utilização de peles pré-tratadas com sal (estocagem), o consumo de água aumenta consideravelmente, em cerca de 500 litros água/pele. Deste modo, quanto maior a quantidade de reúsos e ciclos deste efluente, menor o consumo de água e conseqüentemente menor a quantidade de efluente gerado. Logo esta etapa, é a responsável por um efluente denominado Gerais (CETESB, 2015).

O efluente das Gerais é tratado separadamente de qualquer outro resíduo gerado, mas em um processo contínuo, porém com os mesmos procedimentos

do efluente gerado pelos sais de Cromo, que também é tratado isoladamente em batelada.

Segundo Abreu (2006), os efluentes são tratados primeiramente com remoção grosseira de pelos, gorduras e carnaças com auxílio de filtros. Em seguida passa por etapas de sedimentação com utilização de produtos químicos que contribui acelerando o processo.

No efluente das Gerais, ocorre a adição de cal diluída, sulfato de alumínio e polímero com controle de pH em torno de 7, essa mistura é direcionada a um clarificador (sedimentador), Figura 14, onde ocorre a separação de lodo e água. O lodo é encaminhado a um tanque e pode ser levado a campo como fertilizante, já a água é direcionada ao tratamento biológico (CETESB, 2015).

Figura 14- Clarificador (Sedimentador) e tratamento das Gerais.



Fonte: Autora (2018).

No tratamento biológico, os efluentes pré tratados são destinados a tanques, ocorrendo a remoção da matéria orgânica ainda presente, com processo chamado lodo ativados. É necessário uma unidade de aeração (reator aeróbio) e uma de decantação. No reator, Figura 15, é cedido oxigênio através de aeradores ou insufladores de ar, este oxigênio é utilizado pelas bactérias aeróbias na decomposição da matéria orgânica reduzindo o DBO (demanda biológica de oxigênio). O floco produzido pelo crescimento das bactérias é chamado lodo ativado, esse lodo funciona como coagulante da matéria orgânica, logo este lodo é sedimentado e a água desprendida é direcionada para a saída final (rios e córregos) (MOTA, 2006).

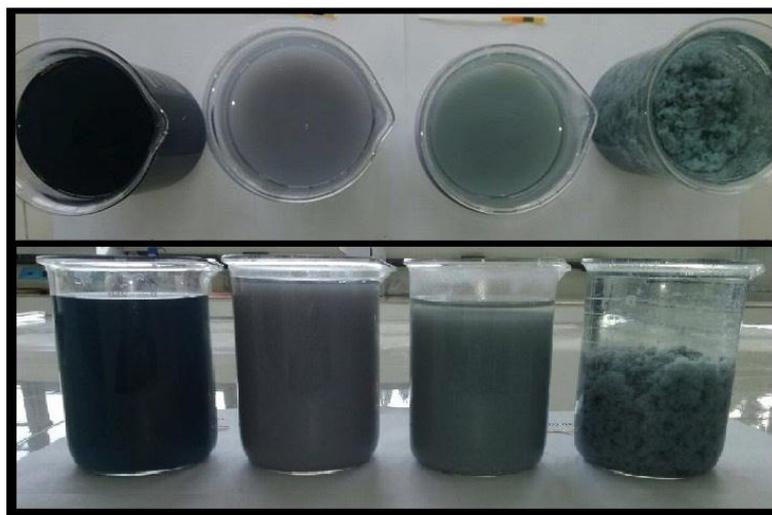
Figura 15- Reator biológico.



Fonte: Autora (2018).

Segundo Abreu (2006), o efluente de sais de cromo é tratado com adição de cal, seguida da adição de sulfato de alumínio. Esta combinação deve estar com pH em torno de 7,5, por último adiciona-se polieletrólitos, ocorrendo a decantação, como pode-se observar na Figura 16.

Figura 16- Tratamento de resíduo de cromo.



Fonte: Autora (2018).

Posteriormente o lodo de sais de cromo é direcionado ao filtro prensa, observada na Figura 17, com o objetivo de maior desidratação do resíduo de sais de cromo e sua redução de volume. Após o filtro prensa, o resíduo adquire a forma de blocos, que serão destinados à aterros industriais ou incineradores. A água proveniente da decantação e filtração é direcionada também para o tratamento biológico.

Figura 17- Filtro Prensa.



Fonte: Autora (2018)

Segundo Keller (1997) para cada tonelada de couro é utilizado cerca de 4 kg de sulfato básico de cromo formando cerca de 100 kg de resíduo líquido.

Dentre todos os resíduos gerados durante o processo de curtimento do couro, os sais de cromo são os considerados mais perigosos e dependendo da sua composição química poderá vir a ter potencial toxicológico.

3.10 Toxicologia do Cromo

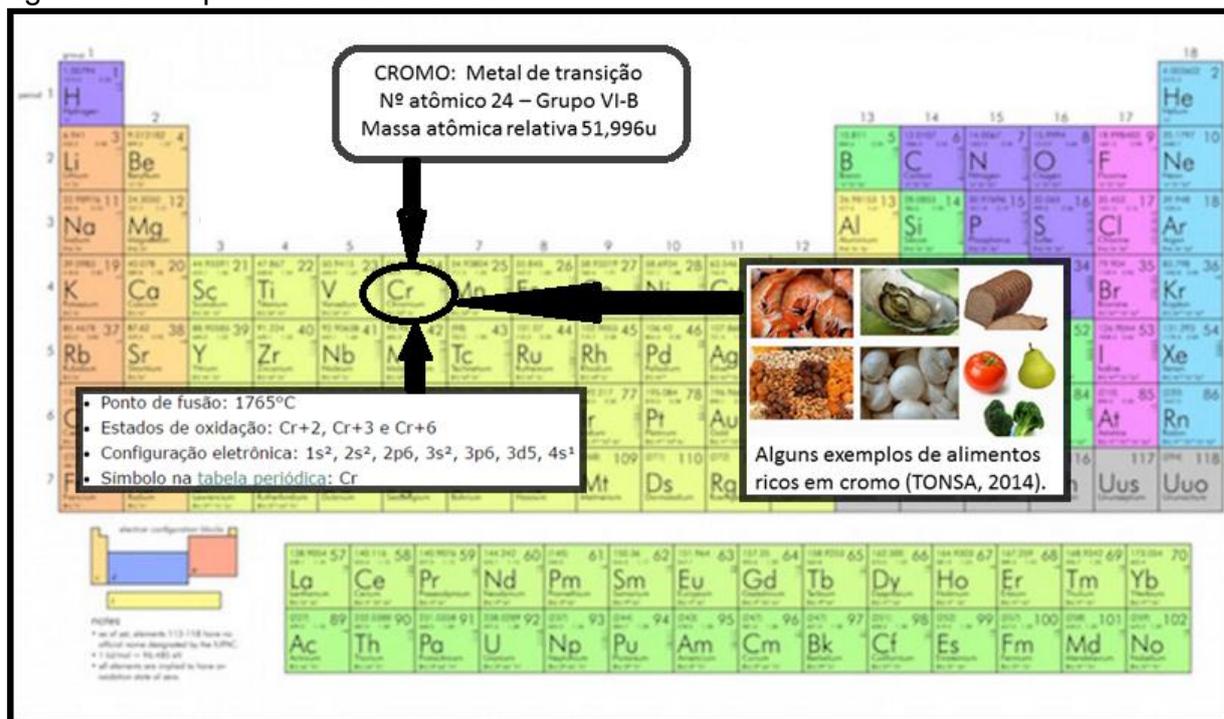
O cromo é um elemento químico que faz parte do organismo humano, e inclusive são utilizados como suplementos para tratamentos de saúde, tais como diabetes, obesidade entre outros (GOMES *et al*, 2005).

De acordo com Gomes *et al* (2005), a deficiência de cromo altera principalmente a produção de insulina. O cromo é essencial também na influência do metabolismo protéico, promovendo maior estímulo na captação de aminoácidos, além de diminuir a concentração plasmática do colesterol.

O cromo está presente em alguns alimentos (oleaginosas, aspargo, cerveja, cogumelo, ameixa, cereais integrais, carnes, vísceras, leguminosas e vegetais). A ingestão diária e segura de cromo em adultos está estimada entre 50 e 200µg/dia, se ingerida em altas quantidades e concentrações torna-se prejudicial ao organismo humano (GOMES *et al*, 2005).

O cromo é um elemento químico tido por metal pesado, e de transição, conforme Figura 18, e seu nível de toxicidade depende da natureza química em que é encontrado (ABREU, 2006; GIANNETTI, *et al* 2016). Especificadamente no meio ambiente, estudos referem que há três tipos de oxidação do elemento sendo estes: o “cromo 0, cromo III e cromo VI. O cromo III tem ocorrência natural no meio ambiente, enquanto cromo VI e cromo 0 são geralmente produzidos por processos industriais” (GIANNETTI, *et al* 2016, p.1).

Figura 18- Propriedades do cromo.



Fonte: Adaptado, MSPC

Segundo a NR-9, item 9.1.5 é considerado riscos ambientais os agentes físicos, químicos e biológicos presentes nos ambientes de trabalho que, em função de sua natureza, concentração ou intensidade e tempo de exposição, são capazes de causar danos à saúde do trabalhador. O cromo é considerado um agente biológico que se enquadra no item 9.1.5.2 da NR-9 sendo substâncias, compostos ou produtos que possam penetrar no organismo pela via respiratória, nas formas de poeiras, fumos, névoas, neblinas, gases ou vapores, ou que, pela natureza da atividade de exposição possam ter contato ou ser absorvidos pelo organismo através da pele ou por ingestão. Em relação as questões ambientais, os riscos estão relacionados aos impactos ambientais negativos provocados por resíduos industriais.

Resíduos contendo cromo enquadram-se em elementos da Classe I da ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, na NBR, Normas Brasileiras, 10004/2004, altamente perigoso, que apresenta riscos à saúde pública, devido a sua “contribuição ou colaboração com o aumento de mortalidade ou incidência de doenças, apresentando efeitos adversos ao meio ambiente, durante seu manuseio ou disposição de forma incorreta” (ABREU, 2006, p. 41; PERON, 2008).

Segundo Silva *et al* (2008), o cromo VI, é tóxico principalmente devido ao seu comportamento oxidante e raramente é encontrado naturalmente, sendo encontrado por fontes antropogênicas, estes penetram através das membranas biológicas e são reduzidas a cromo III, causando danos a estrutura celular. O cromo é um composto geralmente irritante e corrosivo, na saúde humana, em altas quantidades, causam danos principalmente na pele, sistema respiratório, podendo causar ulcerações e até perfuração no septo nasal, a intoxicação se torna grave quando há adsorção pelo trato intestinal. No meio ambiente o cromo III e IV acumulam-se em muitas espécies aquáticas, especialmente em peixes.

De acordo com estudos de Abreu (2006), no ano de 1930, foram diagnosticados casos de câncer, entre grupos de trabalhadores que desempenhavam suas funções na indústria de cromatos.

Segundo Oliveira (2008), o cromo é um elemento químico que devido sua toxicidade torna-se necessário tratamento e disposição adequados destes detritos, impedindo assim qualquer forma de agressão ao meio ambiente.

De acordo com Oliveira (2008), o Cromo decorrente da industrialização do couro, se apresenta em sua forma trivalente, cromo III, sendo relativamente não tóxico comparado com o hexavalente (cromo VI) que é considerado cancerígeno se ingerido. Freitas (2006) fez o monitoramento de três curtumes no Estado de Mato Grosso do Sul, retirando amostras em todas as etapas, seja nos curtimentos ou nas estações de tratamento de resíduos, sendo que não foram encontrados quaisquer vestígios de cromo hexavalente. Ainda foi ressaltado que devido ao pH ácido ou neutro, que é submetido esse elemento, existe uma alta estabilidade em permanecer em estado de oxidação de cromo III.

Ludwing Knapp, químico, alemão, descobriu que o cromo apresenta-se como um elemento eficaz para tratar o couro e indispensável no processamento da transformação da pele em couro. Dados relatam que 90% das indústrias de couro se utilizam do elemento para estes fins (PERALTA, 2014). Logo são gerados incalculáveis toneladas de resíduo de cromo, que tem potencial para reúso, sendo que uma das alternativas amplamente estudada é a incorporação do resíduo de cromo com o objetivo de encapsulá-lo, diminuindo assim os danos ao meio ambiente e a saúde pública.

3.11 Medidas para Combate à Poluição e Reciclagem dos Resíduos de Cromo

De acordo com o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), Resolução n.º 313, de 29 de outubro de 2002, existem várias maneiras para tratamento, reutilização, reciclagem ou recuperação de resíduos sólidos industriais. O lodo da estação de tratamento dos sais de cromo proveniente do curtume, são muito utilizados como, reciclagem do banho de curtimento, utilização do resíduo como adubo, incineração do resíduo, disposição do resíduo em aterros sanitários, entre outros, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2-Destinação dos resíduos gerados do setor do couro no RS.

Destino	Quantidade (ton/ano)
Central de resíduo	58424
Aterro industrial próprio	38940
Outras formas de destino	12229
Reaproveitamento/ Reciclagem	4016
Enviado para outros estados	2931
Aterro industrial de terceiros	1715

Fonte: Oliveira (2008)

Pode-se observar pela Tabela 2, que a grande maioria dos resíduos do curtume no estado do Rio Grande do Sul, são direcionados a aterros industriais e centrais de resíduos.

Após o tratamento do efluente contendo sais de cromo, a disposição dos resíduos de cromo pode ter destinos diferentes, que não seja o descarte direto, utilizando indiretamente o mesmo, como por exemplo, empregar as cinzas do cromo proveniente dos incineradores, ou ainda a incorporação do resíduo em aço-inoxidável ou ferro-ligas ou cerâmicas (CETESB, 2015).

3.11.1 Aterro

Dentre as medidas de combate à poluição do cromo, que é parte do lixo industrial, está a destinação final em aterros sanitários. Segundo dados do IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, há apenas um percentual

de 27,7% de cidades com aterros sanitários instaurados, sendo que 22,5 % delas constitui aterros controlados, contudo, 50,8 % dos municípios descartam os resíduos em lixões.

Para um dos acondicionamentos dos resíduos se utiliza o aterro, porém o aterro comum é inadequado pois o cromo pode contaminar o lençol freático, portanto é necessário a utilização dos aterros industriais onde é realizado um preparo para impermeabilização do solo (KELLER, 1997).

O lodo é colocado em valas preparadas para receber esse tipo de resíduo classe 1, após certas quantidade são intercaladas camadas de materiais (argilas, bentonitas, etc), além de serem realizadas com frequência análises químicas para controle do choro, verificando a eficácia do aterro (ABREU, 2006).

3.11.2 Incineração

Segundo Peralta (2014), a incineração é um método muito utilizado no Brasil, e também muito eficaz, sendo um bom método para a indústria química visando o reaproveitamento do cromo, pois as cinzas provenientes deste resíduo possui alto teor de óxido de cromo. O único inconveniente da incineração é seu alto custo.

Para a utilização das cinzas proveniente da incineração do resíduo do cromo, primeiramente, não seria possível a mistura na queima de outros tipos de lixos industriais, pois assim a porcentagem de cromo seria insuficiente para o aproveitamento em outros processos (KELLER, 1997).

Ainda de acordo com Keller (1997), a incineração deve-se ocorrer em incineradores centrais para vários curtumes da região, podendo ser queimados qualquer tipo de lixo que contenha cromo.

A queima desses resíduos além de diminuir o volume, destrói a matéria orgânica conseguindo cinzas com moléculas estáveis e alto teor de compostos inorgânicos (OLIVEIRA, 2008).

3.11.3 Disposição na agricultura

Segundo Abreu (2006), o resíduo de sais de cromo, só pode ser disponibilizado na natureza em solos alcalinos. De acordo com as leis de cada

país, as quantidades deste resíduo variam para que seja incorporado à terra. Este resíduo possui teores elevados de matéria orgânica, sendo assim utilizados como fertilizantes.

De acordo com Oliveira (2008), a utilização do cromo para a agricultura é eficiente como fonte de micro e macro nutrientes para a adubação de culturas de grãos, disponibilizando cromo para as raízes, além de nitrogênio e carbono para o crescimento da planta.

3.11.4 Solidificação/ Estabilização

Segundo Oliveira (2008) a solidificação e estabilização de resíduos são utilizadas para nomear as várias técnicas empregadas na utilização de produtos químicos ou processos físicos para diminuir qualquer dano que estes possam trazer ao meio ambiente.

No projeto Eureka, referente a fabricação de granulados ou agregados leves de cerâmica utilizando lodo da ETE e outros resíduos sólidos de curtumes, particularmente os resíduos cromados, após curtimento, apontou que na Europa tais resíduos não estão sendo aceitos com frequência, devido a altos teores de matéria orgânica e água. Os granulados cerâmicos são considerados inertes, devido à formação de uma massa vítrea, podendo ser empregados em argamassas e cimentos leves (CETESB, 2005).

Peralta (2014) pesquisou a possibilidade de utilizar o cromo das cinzas da incineração de aparas de couro na produção de sulfato básico de cromo. Os resultados foram satisfatórios, pois os sais de cromo produzido por técnicas envolvidas no estudo obteve características próximas ao de sais de cromo comercial.

Keller (1997), estudou o cromo nos resíduos sólidos de curtumes - imobilização em materiais cerâmicos, o produto sucedido aumentou sua porosidade e sua resistência mecânica permanecendo dentro das normas exigidas.

Basegio *et al* (2000;2002) incorporou lodo de curtume em cerâmica, os resultados foram satisfatórios para uma porcentagem de até 10% desse resíduo para testes de inertização e nas propriedades físico-mecânicas.

3.12 Benefícios do Reúso dos Resíduos do Cromo

O reaproveitamento de resíduos do cromo minimiza gastos financeiros, pois especialmente nas indústrias de couro, há um elevado custo “na disposição de lodo do cromo em aterros industriais” (ABREU, 2006 p.20), calculável em moeda e incalculável na perspectiva que envolve a sustentabilidade, pois os aterros não tratados degradam o meio ambiente (alteram as propriedades físicas e químicas do solo) necessitando de monitoramento contínuo de entidades específicas de controle ao meio ambiente.

Segundo a CETESB (2015), em uma entrevista de César Barros, da Associação de Curtumes de Franca, para a Revista Couro Business, relatou que para cada tonelada de resíduos sólidos é cobrado um valor de 250 a 400 reais para o armazenamento do mesmo.

Segundo Oliveira (2008), as técnicas envolvendo o incorporamento de resíduos da construção civil, principalmente cerâmicas, é muito promissora, pois além de evitar que tais resíduos poluam o meio ambiente, são capazes de transformar suas complexas composições químicas em produtos de valor econômico.

3.13 Relações entre o Cromo (Cr) e a Confecção de Cerâmicos

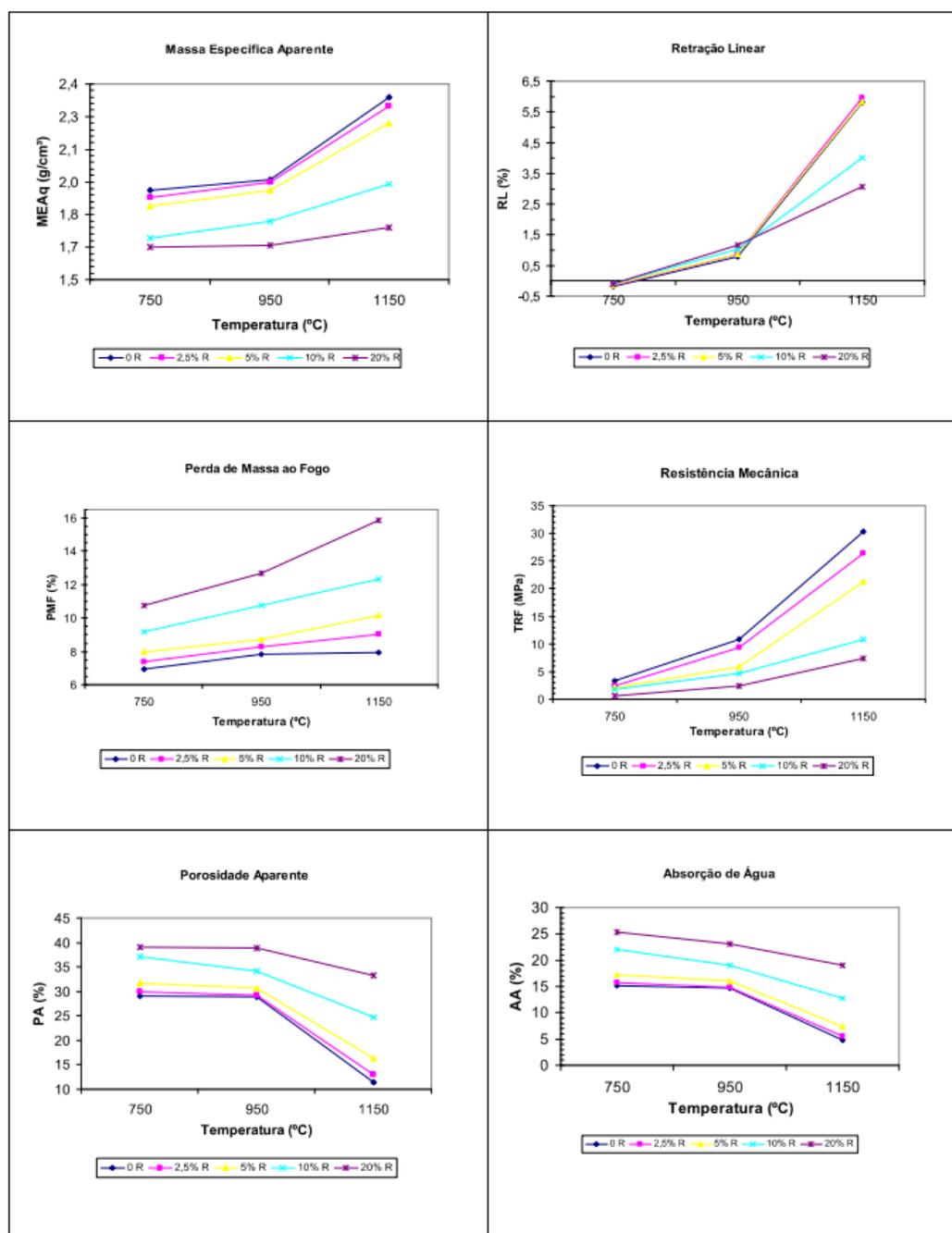
A técnica envolvendo a transformação da argila, se dá pela fusão da sílica com os resíduos e outros materiais formando o material cerâmico, obtém-se um produto final seguro, tornando resíduos perigosos em manufaturas com menor toxicidade e com valor agregado (OLIVEIRA, 2008).

A utilização de resíduos industriais como pigmentos para a indústria de revestimentos cerâmicos (pisos, azulejos, etc.) pode produzir materiais atraentes e de baixo custo" (ABREU, 2006 p.15), o processo aponta-se como uma estratégia de minimização de custos de produção de cerâmicas e de impactos ambientais.

Segundo Oliveira (2008), a incorporação de metais pesados na argila em condições favoráveis de temperatura e reagentes fazem com que a toxicidade do produto final diminua em relação ao resíduo original.

A pesquisa de Oliveira (2008), teve como resultado propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume, onde foram adicionados 0%, 2,5%, 5%, 10% e 20% de resíduo em cerâmicas utilizando temperaturas de queima de 750°C, 950°C e 1150°C, os resultados encontrados estão descritos nos gráficos da Figura 19.

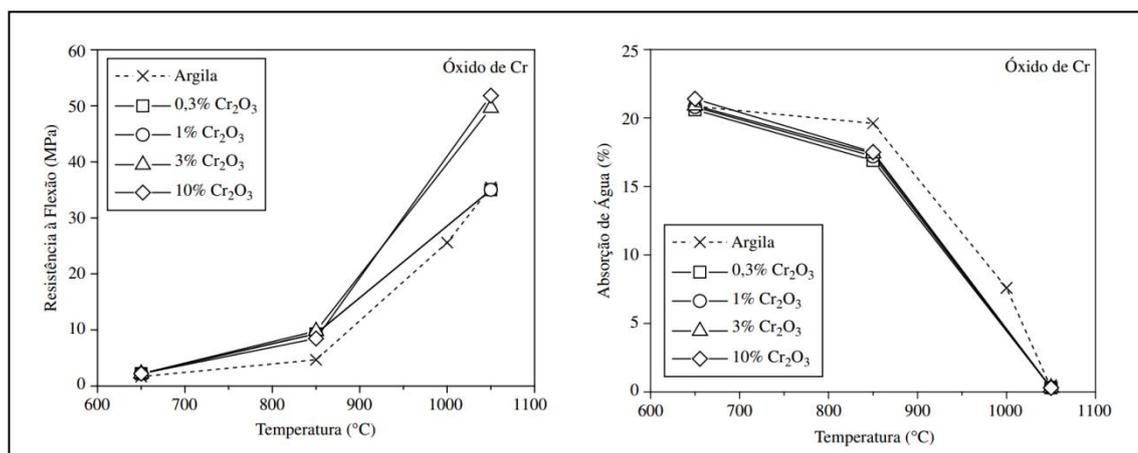
Figura 19-Resultado das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume.



Fonte: Oliveira (2008)

Camargo (2005), estudou a adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante, em relação ao cromo foi adicionado 0,3%, 1%, 3% e 10% de óxido de Cr e teve como resultados os gráficos de resistência à flexão e absorção de água, nas temperaturas de 600°C, 850°C e 1000°C, como observado na Figura 20.

Figura 20-Resultado da resistência à flexão e absorção de água dos corpos de prova moldados com adição de resíduo de curtume.



Fonte: Camargo (2005)

Os limites estabelecido para a cerâmica segundo Santos (1989), são apenas em relação a resistência mecânica e a absorção de água, já em relação a incorporação de resíduos os limites de lixiviação estabelecidos devem obedecer a NBR 10.004.

Segundo Keller (1997), a utilização do cromo dentro do corpo cerâmico, constrói um ambiente redutor, evitando a oxidação do cromo III em cromo VI, logo o cromo é estabilizado dentro do material cerâmico.

Para um curtume com produção de 2700 peles por dia a quantidade de lodo de cromo descartado será de 4500 kg/mês. Esse lodo poderia ser incorporado em uma olaria com produção de 47000 blocos cerâmicos mensais, apenas em 4 dias de produção, se utilizado 1% de resíduo de cromo em cada bloco (OLIVEIRA, 2008).

É importante lembrar que materiais cerâmicos são utilizados na construção civil, e caso venha a necessidade de serem descartados, ou futuramente vir a ser um resíduo de construção civil, tem destinação correta. Conforme o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), a Lei n^o 10.257, de 10 de julho de 2001, considerando a política urbana, a disposição de

resíduos da construção civil tem destinação correta. De acordo com a Lei os resíduos deverão ser classificados de acordo com sua classe e prioritariamente ser reutilizados ou reciclados, ou serem descartados do modo correto em aterros industriais. Sendo proibido os resíduos de construção civil serem descartados em aterros de resíduos domiciliares, em áreas de bota fora, em encostas, corpos d'água, lotes vagos, ou áreas protegidas por lei.

Com a adição do resíduo de cromo na argila, a cerâmica constitui propriedades específicas sendo necessário uma caracterização da cerâmica, podendo conhecer as propriedades químicas, físicas e mineralógicas do produto que a ser produzido.

3.14 Propriedades específicas da cerâmica

As propriedades de cada cerâmica depende das condições que o corpo foi submetido e também das matérias primas que foram utilizadas. A área de interesse do presente trabalho compreende a cerâmica vermelha, que também é um ramo de grande relevância para a indústria, devido a possibilidade do uso de produtos alternativos, com alto teor de impurezas e a simplicidade do processo de fabricação (OLIVEIRA, 2008).

Como já dito anteriormente, a cerâmica vermelha são materiais empregados da construção civil, que após serem submetidos a temperatura admitem coloração avermelhada. No caso, a argila mais abundante e utilizada para fabricação de produtos cerâmicos, é a chamada argila comum e pode ser dividida em duas classes (GEOMUSEU, 2010).

Pottery clay são argilas para olarias para cerâmicas ornamentais, é uma argila plástica, que pode ser moldada facilmente, com variações de cores cinzento, cinzento esverdeado, castanho ou castanho avermelhado, em sua composição podem conter quartzo, feldspato, mica, óxidos e hidróxidos de ferro, pirite, carbonatos (calcite e dolomite, geralmente em baixos teores), caulinite, ilite, montmorilonite (pouco abundante), clorite (pouco abundante), vermiculite e interestratificados. A argila de olaria possui teores baixos em Al_2O_3 (15-25%), teores baixos e médios em Fe_2O_3 (<10 %). Quando são submetidos a queima os corpos cerâmicos podem ter cores desde o cinzento ao amarelo-ocre, castanho ou vermelho, dependendo dos minerais presentes

portadores de ferro, titânio e outros. Na queima desta argila verifica-se uma região de vitrificação entre 1000 e 1100°C, e uma fusão acentuada entre 1150 e 1330°C (GEOMUSEU, 2010).

Brick clay são argilas utilizadas principalmente para fabricação de tijolo, sua plasticidade é menor, porém suficiente para a moldagem dos corpos cerâmicos, suas cores variam entre preto, cinzento, vermelho, castanho, amarelo ou verde. Na sua composição podem conter quartzo, mica, fragmentos de rocha, carbonatos (calcite, dolomite) em grão ou concreções, sulfatos (gesso), sulfuretos (pirite, marcassite), óxidos e hidróxidos de ferro (hematite, goethite e limonite), matéria carbonácea, caulinite (rara), illite, montmorilonite, clorite e interestratificados. Nesse tipo de argila a investigação mineralógica da matéria prima pode fornecer explicações para efeitos adversos de impurezas, tais como: carbonatos, sulfatos e sulfuretos, causadores de empolamento e de eflorescências nos produtos acabados. Por exemplo caso a matéria-prima utilizada contenha matéria carbonácea, ou seja uma substância rica em carbono, particularmente os hidrocarbonetos de grande massa molecular, pode ocorrer o chamado "coração negro", acontece quando a queima é rápida e a atmosfera não é suficientemente oxidante. Porém a matéria carbonácea tem suas vantagens se bem distribuídas e com pouca quantidade pode atuar como fundente natural economizando energia na queima, mas se o calcário for abundante pode ocasionar a deformação dos corpos cerâmicos quando queimados a temperatura elevada. Os teores em SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO e $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ são elevados. O ferro e os metais alcalinos e calco-alcalinos promovem a vitrificação, sua queima deve ocorrer em temperatura próximas a 950° C, e os corpos cerâmicos queimados apresentam cor vermelhada, caso a argila for calcária, a cor vermelha que naturalmente seria devida ao ferro é atenuada fortemente por efeito do CaO , resultando uma cor acastanhada (GEOMUSEU, 2010).

3.15 Comportamento da Cerâmica em temperaturas diferentes.

É importante verificar as mudanças das reações químicas provocadas pela temperatura de acordo com a matéria prima utilizada. A temperatura permite que o material passe de uma mistura granular não coesa para um

sólido com alta resistência. Durante a elevação da temperatura o corpo sofre uma série de perdas e transformações químicas, essas transições estão diretamente ligadas ao teor de impurezas presentes, ao grau de cristalinidade e a composição química da argila, além da velocidade de aquecimento (BOGAS, 2013).

A Tabela 3, apresenta as principais reações que ocorrem durante a queima do produto cerâmico.

Tabela 3- Fases da queima, reações e transformações associadas e observações relevantes.

Fase da queima	Reações, transformações e observações importantes
Esquente	<ul style="list-style-type: none"> • Acima de 100 °C: elimina-se água residual; • A 200 °C : elimina-se água adsorvida; • De 100 °C a 350 °C: perda de água da matéria orgânica; • Entre 350 °C e 650 °C: queima da matéria orgânica e dissociação de compostos sulfurosos presente na massa; • A 573 °C: transformação de fase de quartzo • Entre 450 °C e 650 °C: eliminação de água de constituição;
Fogo Forte	<ul style="list-style-type: none"> • Entre 600 e 700°C : há uma pequena sinterização da argila; • A partir de 700°C: reação química da sílica e alumina com os fundentes, formando alumino-silicatos complexos; • Acima de 770°C: começa a haver formação de líquido nas argilas, mas na maioria das argilas pouco líquido se forma a temperatura inferior a 1000°C; • Entre 700 e 950°C: quando há presença de carbonatos no material, estes se dissociam, eliminando gás carbono; Acima de 1000°C: sinterização do material, consolidando a sinterização do produto. Prosseguindo-se o aquecimento chegar-se-ia a completa fusão do corpo cerâmico.

Fonte: Adaptado Oliveira (2008)

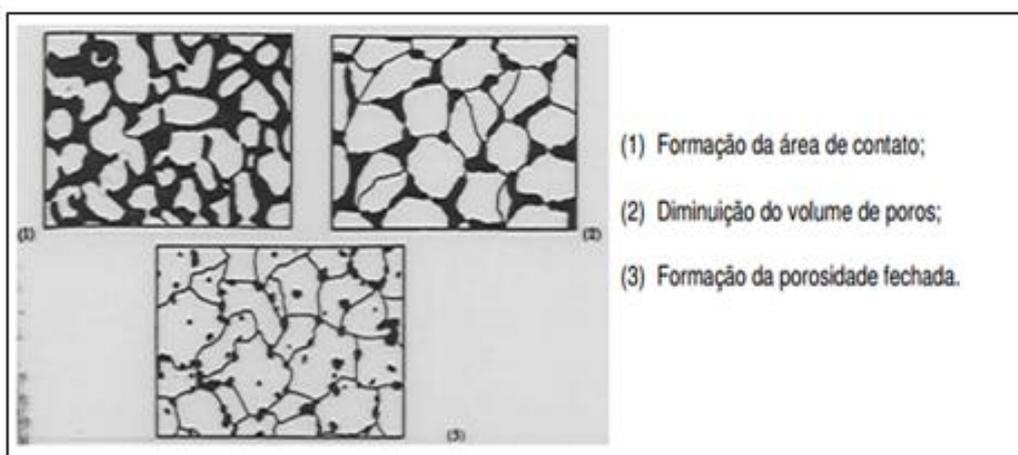
É possível observar que no primeiro momento ocorre a desidratação, que consiste na perda de umidade existente no corpo cerâmico na forma de água livre ou de plasticidade, não eliminada na secagem ao ar livre, esta água é a

aquela que está presente entre as moléculas e que conferem ao corpo cerâmico plasticidade característica, de acordo com Oliveira (2008), é eliminada acima de 100 °C. A água adsorvida que se encontra aderida superficialmente aos argilominerais, é eliminada em temperaturas abaixo de 200 °C. Já a água de constituição que participa diretamente da composição dos argilominerais dentro do cristal, ligada a sílica e ao alumínio é eliminada entre 350 a 650 °C.

Em seguida ocorre o processo de calcinação, quando parte da massa presente no corpo cerâmico é eliminado em forma de gases o que afeta diretamente a estrutura cristalina e a composição do produto (OLIVEIRA, 2008).

A partir de 700°C ocorre o início das reações de sinterização onde as partículas da cerâmica se aglomeram formando uma massa coerente que modifica significativamente algumas propriedades do produto cerâmico, objetivando o aumento da densificação e conseqüentemente a redução da porosidade do material, o que influencia na retração do material e na resistência final do produto. Através da Figura 21, observa-se os estágios de sinterização.

Figura 21- Estágios de sinterização.



Fonte: Adaptado Silva (2005)

Na etapa inicial ocorre a formação da área de contato, na qual as partículas interagem entre si, unindo-se, não acontece nessa etapa o crescimento das partículas, conseqüentemente sua retração é imperceptível.

Em seguida ocorre a diminuição do volume dos poros, nesta etapa a retração e a diminuição dos poros do corpo cerâmico manifestam maior velocidade que na última etapa, isso se dá devido a difusão dos poros vazios que existem dentro da matriz e são extintos nos poros maiores, vale ressaltar que estes poros ainda são grandes e existe bastante contorno de grão. Por fim ocorre a formação de porosidade fechada, na qual os poros adquirem formato que tendem a se aproximar de uma esfera. Nesta etapa, quando comparada com a anterior a retração da cerâmica diminui consideravelmente bem como a velocidade de sinterização, por isso é difícil determinar exatamente o momento em que ocorre término do processo de sinterização (SILVA, 2005).

3.16 Composição química e mineralógica

A análise química apesar de não conseguir uma avaliação completa, fornece dados fundamentais que quando relacionados com outros dados fornecem informações importantes, como por exemplo quando comparado o comportamento dos materiais com o gradiente de temperatura pode-se verificar que a composição química pode influenciar na resistência mecânica e no lixiviado dos resíduos cerâmicos (OLIVEIRA, 2008).

Para a caracterização da argila é muito utilizado a espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX) é uma importante técnica quantitativa e qualitativa, que consiste na irradiação da amostra com fótons de alta energia de raio-X, ocorrendo a projeção dos átomos na forma de fotoelétrons, causando vazios entre os orbitais. O comprimento de onda dos fótons é característico para cada tipo de transição e a intensidade de emissão desses fótons é proporcional a concentração de cada elemento, possibilitando a determinação da concentração dessa amostra. A FRX pode ser empregada em sólidos, pós ou líquidos.

3.17 Composição de matéria orgânica e carbono nas argilas

Durante a queima da cerâmica a quantidade de matéria orgânica e conseqüentemente a quantidade de carbono, influencia da qualidade final da cerâmica.

Conforme Benaci (2010), a determinação de matéria orgânica consiste na oxidação completa do carbono por processo físico ou químico, recuperando e determinando a quantidade de dióxido de carbono (CO₂).

Ainda segundo Benaci (2010), um dos métodos é por oxidação via seca, que pode ser conforme o Laboratório de Referência Vegetal (LANARV, 1988), este método ocorre através da incineração da matéria prima em mufla a 550°C, e com utilização das Equações 3.1 e 3.2 é possível quantificar a porcentagem de matéria orgânica e consequentemente a de carbono total na amostra.

$$(\%)M.O. = \left(\frac{(P_1 - P_2) * 100}{M} \right) \quad (3.1)$$

$$(\%)C.Total = \left(\frac{(P_1 - P_2) * 100}{M} \right) / 1,72 \quad (3.2)$$

Onde $(\%)M.O.$ é a quantidade de matéria orgânica dada em porcentagem, $(\%)C.Total$ é a quantidade de carbono em porcentagem na amostra, P_1 é o peso da amostra seca após a estufa, P_2 peso da amostra queimada a 550°C e M a massa inicial.

Segundo Braga (2012), os teores de matéria orgânica de solo em Rio Grande do Sul e Santa Catarina estão disponíveis na Tabela 4.

Tabela 4- Teor de matéria orgânica de solo RS e SC.

Faixas de Interpretação	Matéria Orgânica (%)
baixa	<2,5
média	2,6 a 5,0
alta	> 5,0

Fonte: Adaptado Braga (2012).

3.18 Propriedades Físicas

Para obter uma boa cerâmica é necessário que a mesma se enquadre em vários parâmetros podendo assim ser empregada na construção civil. As principais propriedades físicas que são analisadas são: índice de plasticidade,

variação linear dimensional, massa específica aparente, absorção de água, perda de massa ao fogo, porosidade aparente e resistência mecânica.

3.18.1 Índice de plasticidade (IP)

O índice de plasticidade (IP) caracteriza o solo a partir do comportamento plástico, suas propriedades e seu tipo, quando misturado a uma determinada quantidade de água, está relacionado à possibilidade de aplicação de grandes deformações permanentes sem sofrer ruptura, fissura ou variação de volume apreciável (MEDEIROS, 2010).

Segundo Pinto (2006) os limites de Atterberg ou índices de consistência podem ser definidos pelos vários estados intermediários de consistência e teores de umidade, normalmente quando mais plástica é a argila, maior será sua tolerância a água até atingir a fluidez. As mudanças de estado são definidas como, Limite de Liquidez (LL) e Limite de Plasticidade (LP) dos solos.

O índice de plasticidade de um solo é dado pela diferença entre os (LP) e (LL), fornecendo informações sobre a amplitude da faixa de plasticidade do solo, representado pela Eq. (1) (FIORI, 2009).

$$IP (\%) = LL - LP \quad (3.3)$$

De acordo com Oliveira (2008), (*apud* Caputo, 1988) classificou os solos em função do índice de plasticidade, em: fracamente plástico: ($1 < IP < 7$); medianamente plástico: ($7 < IP < 15$) e altamente plástico ($IP > 15$).

3.18.2 Variação Linear Dimensional (RL)

A variação linear dimensional, consiste nas mudanças de dimensões no corpo de prova, que ocorrem devido aos processos que o mesmo é submetido, como secagem e queima ocasionando as reações físico-químicas. Caso ocorra aumento das dimensões é chamado expansão linear, se ocorrer diminuição em suas medidas é chamada retração linear (OLIVEIRA, 2008).

A retração linear (RL) fornece a variação percentual das dimensões lineares do corpo de prova após a secagem em estufa e após a queima em mufla.

$$RL(\%) = \left(\frac{C_s - C_q}{C_s} \right) * 100 \quad (3.4)$$

Em que $RL(\%)$ é a retração linear dada em porcentagem, C_s (mm) é o comprimento do corpo de prova seco na estufa e C_q (mm) é o comprimento do corpo de prova queimado na mufla.

3.18.3 Perda de massa ao fogo (PF)

Perda de massa ao fogo (PF) é a relação entre a diminuição da massa do corpo de prova queimado em relação à massa do corpo de prova seco em estufa de maneira percentual (OLIVEIRA, 2008).

$$PF(\%) = \left(\frac{m_s - m_q}{m_s} \right) * 100 \quad (3.5)$$

Em que $PF(\%)$ é a perda de massa ao fogo percentualmente, m_s (g) é a massa do corpo de prova seco na estufa e m_q (g) é a massa de corpo de prova queimado na mufla.

3.18.4 Absorção de água (AA)

Absorção de água (AA) são testes realizados na cerâmica após a queima, onde são relacionados percentualmente a diminuição de água no corpo de prova saturado e sem excesso superficial de água.

$$AA(\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) * 100 \quad (3.6)$$

Em que $AA(\%)$ é a absorção de água em porcentagem, m_u (g) é a massa do corpo de prova úmido e m_s (g) é a massa de corpo de prova seco.

3.18.5 Porosidade aparente (PA)

Porosidade aparente (PA) corresponde a relação entre o volume de poros abertos e seu volume aparente percentualmente.

$$PA (\%) = \frac{V_v}{V_A} \quad (3.7)$$

Em que $PA (\%)$ é a porosidade aparente em porcentagem, V_v (cm^3) é o volume dos poros e V_A (cm^3) é o volume aparente.

É necessário uma série de equações para definir o volume aparente (V_A). Primeiramente o empuxo é definido por:

$$E = P_u - P_i \quad (3.8)$$

Em que P_u (g.cm/s^2) é peso úmido, P_i (g.cm/s^2) é peso imerso e E (g.cm/s^2) é o empuxo. O empuxo também é definido por:

$$E = \mu \cdot V_A \cdot g \quad (3.9)$$

Sendo μ é a massa específica da água considerada 1g/cm^3 , g (cm/s^2) é a aceleração da gravidade e V_A (cm^3) volume aparente. Logo:

$$P_u - P_i = V_A \cdot g \quad (3.10)$$

Em que P_u (g.cm/s^2) é peso úmido, P_i (g.cm/s^2) é peso imerso, g (cm/s^2) é a aceleração da gravidade e V_A (cm^3) volume aparente. Para os pesos, é possível defini-los pela equação 3.11.

$$P = m \cdot g \quad (3.11)$$

Em que P (g.cm/s^2) é o peso úmido e imerso, g (cm/s^2) é a aceleração da gravidade e m (g) é a massa do corpo. Por fim o volume aparente é definido pela equação 3.12.

$$V_A = m_u - m_i \quad (3.12)$$

Em que V_A (cm³) é o volume aparente, m_u (g) é a massa do corpo de prova úmido e m_i (g) é a massa do corpo de prova imerso em água.

Para o volume de poros V_v , define-se primeiramente o volume geral pelas seguintes equações:

$$V = \frac{m}{\mu} \quad (3.13)$$

Em que V (cm³) é o volume, m (g) é a massa do corpo μ é a massa específica da água considerada 1g/cm³, assim:

$$V = m \quad (3.14)$$

Em que V (cm³) é o volume e m (g) é a massa do corpo. Logo:

$$V_V = m_u - m_s \quad (3.15)$$

Sendo V_v (cm³) é o volume de poros, m_u (g) é a massa do corpo de prova úmido e m_s (g) é a massa de corpo de prova seco. Portanto:

$$PA(\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) * 100 \quad (3.16)$$

Em que $PA(\%)$ é a porosidade aparente dada em porcentagem, m_u (g) é a massa do corpo de prova úmido, m_s (g) é a massa de corpo de prova seco, m_i (g) é a massa do corpo de prova imerso em água.

3.18.6 Massa específica aparente (MEA)

Massa específica aparente (MEA) relaciona massa por unidade de volume aparente (inclui todos os vazios do corpo de prova).

$$MEA = \frac{m_s}{V_A} \quad (3.17)$$

Em que MEA (g/cm^3) é a massa específica aparente, m_s (g) é a massa seca da amostra e V_A (cm^3) é o volume aparente da amostra.

3.18.7 Resistência de ruptura á flexão (TRF)

Resistência de ruptura á flexão (TRF) tem por objetivo avaliar a tensão de ruptura dos corpos de prova retangular quando submetidos a uma carga concentrada no meio do material.

$$\sigma = \frac{3.P.L}{2.b.h^2} \quad (3.18)$$

Em que σ é a resistência de ruptura á flexão (N/mm^2), P é a carga no momento de ruptura (kgf), L é a distancia entre os apoios (mm), b e h são as dimensões dos corpos de prova na base e na altura respectivamente (mm).

Para avaliar os corpos moldados é usada a Tabela 5, onde são disponíveis as resistências mecânicas e a absorção de água para cada tipo de cerâmica especificado por Santos (1989) e pelo Laboratório de Cerâmica do IPT/SP, Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo.

Tabela 5- Limites de fabricação de cerâmica

Massa Cerâmica (manual extrusada, prensada)	Tijolos de alvenaria	Tijolos furados	Telha
Tensão de ruptura da massa seca a 110 °C (mínima)	15 kgf/cm ² ou 1,5 Mpa	25 kgf/cm ² ou 2,5 Mpa	30 kgf/cm ² ou 3 Mpa
Tensão de massa pós a queima (mínimo)	20 kgf/cm ² ou 2 Mpa	55 kgf/cm ² ou 5,5 Mpa	65 kgf/cm ² ou 6,5 Mpa
Absorção de água da massa após a queima (máxima)	sem especificações	25,00%	20,00%

Fonte: Adaptado Santos (1989)

3.19 Lixiviação

Quando se trabalha com um resíduo perigoso uma importante técnica a ser realizada é a lixiviação, ela é capaz de avaliar a estabilidade química dos compostos incorporados na matriz utilizada. Segundo Oliveira (2008), frente a as condições que esse material é submetido desde o pátio de estocagem até

como entulho é importante aferir que o material encapsulado, não traga prejuízo tanto ao homem quanto ao meio ambiente.

A NBR 10.005, é uma técnica que determina a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas no devido sólido. Na Tabela 6, com referência da NBR 10.004, determina limites máximos lixiviados que fornece as quantidades permitidas de cada elemento químico, porém não especifica os máximos de cobre, ferro, manganês, níquel e zinco.

Tabela 6- Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação.

Elementos Inorgânicos	Concentração (mg.L ⁻¹)
Arsênio	1,0
Bário	70,0
Cádmio	0,5
Chumbo	1,0
Cromo Total	5,0
Fluoreto	150,0
Mercúrio	0,1
Prata	5,0
Selênio	1,0

Fonte: Adaptado ABNT (2004)

Já em relação a Secretaria de Saúde e do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul, norma técnica SSMA Nº 01/89, referente a critério e padrões de emissão de efluente líquido é permitido uma concentração máxima que pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7- Limite máximo de emissão de efluentes líquidos.

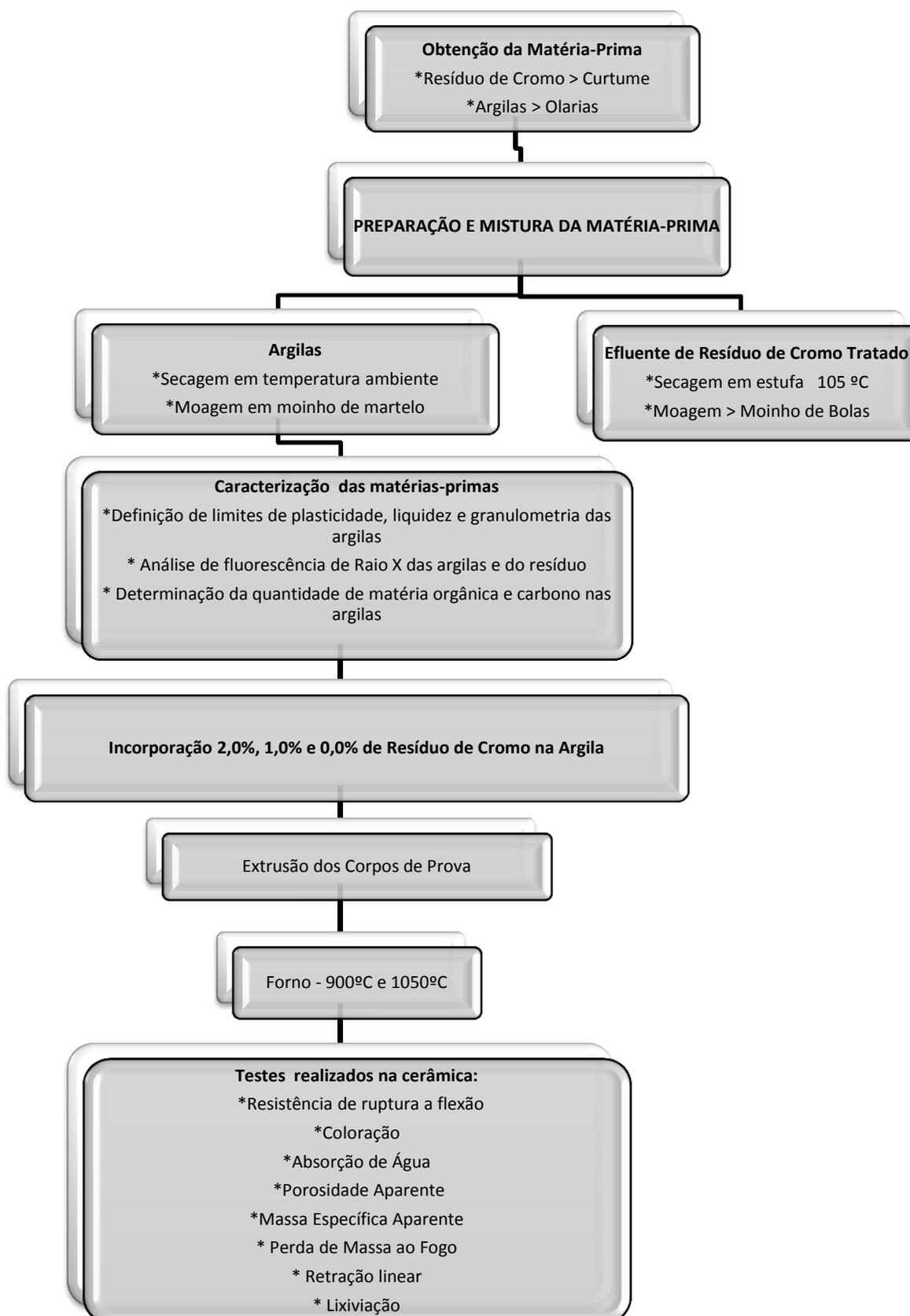
Elementos Inorgânicos	Concentração (mg.L ⁻¹)
Alumínio	10,0
Bário	5,0
Cobre	0,5
Chumbo	0,5
Cromo (IV)	0,1
Cromo Total	0,5
Ferro	10
Manganês	2,0
Mercúrio	0,01
Níquel	1,0
Prata	0,1
Selênio	0,05
Zinco	1,0

Fonte: Adaptado Secretaria da saúde e do meio ambiente (1989).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa refere-se a incorporação de resíduos de cromo em dois tipos diferentes de argila, originando os materiais cerâmicos. A metodologia usada foi seguida de acordo com a Figura 22 e explicada ao longo deste capítulo, retratando coleta e preparação das amostras, a fabricação dos corpos de prova, os equipamentos utilizados nos procedimentos, além de exibir os testes realizados. Para a metodologia utilizada foi usado como referência Oliveira (2008).

Figura 22- Fluxograma da metodologia.



Fonte: Autora (2018).

4.1 Matérias-Primas

Foram utilizados argilas e resíduo de cromo para a fabricação dos blocos cerâmicos. O lodo de cromo é proveniente de um curtume do Rio Grande do Sul, sendo possível ser observado o resíduo de cromo antes de qualquer procedimento na Figura 23, e as argilas foram coletadas em Olarias diferentes da região sul do Rio Grande do Sul, uma delas com coloração escura aproximando da cor preta, foi coletada na região de Caçapava do sul, local com extensas jazidas de minérios de cobre, cal e caulim, a outra argila com coloração avermelhada, foi coletada na região de Bagé, que apresenta um solo voltado para a agricultura e pecuária.

Figura 23- Resíduo de Cromo antes da preparação.



Fonte: Autora (2018).

4.2 Preparação das Matérias-Primas

As argilas foram submetidas a um procedimento de secagem por 4 dias com sol intenso para abaixar sua umidade, em seguida foram destorroadas e pulverizadas em moinho de martelos. Já o resíduo de cromo primeiramente foi seco em estufa por 5 horas em temperatura de 105 °C e em seguida foi utilizado moinho de bolas para a diminuição granulométrica. É possível observar as matérias primas já preparadas na Figura 24.

Figura 24- Matérias-Primas após serem secas e moídas.



Fonte: Autora (2018).

4.3 Caracterização das Matérias-Primas

4.3.1 Limites de Atterberg

As análises de limites de Atterberg para as duas argilas foram realizadas da mesma maneira. Primeiramente foram separadas porções de 200g da amostras e passadas em peneira 0,42 mm. Para o limite de liquidez (LL) foi usado uma porção da amostra peneirada, umedecida com água destilada e misturados até obter uma mistura homogênea. Utilizou-se do aparelho Casagrande (Marca Solotest), no qual a massa foi colocada no aparelho, feito uma rachadura padrão e iniciou-se o processo girando a manivela para que ocorressem os golpes (1/s) até fechar o sulco. Retirou-se uma fração da amostra e armazenou-se em cápsulas metálicas previamente pesadas e identificadas, e posteriormente foi determinado o seus pesos com auxílio da balança. Esse processo foi repetido 5 vezes com diferentes teores de umidade na amostra homogeneizada. Depois de finalizado as cápsulas foram levadas à estufa (105°C) durante 24 horas e pesadas novamente. No limite de plasticidade (LP) foi utilizado aproximadamente 5g da amostra umedecida e homogeneizada. Com auxílio de uma placa de vidro fosco, foi feito cilindros na argila de forma manual, comparando-o com um gabarito de aproximadamente 3 mm, até que não se conseguisse chegar ao diâmetro sem que ela fissurasse. Neste ponto a argila também foi armazenada em capsulas previamente pesadas e identificadas, em seguida foram pesadas para identificação da massa da amostra. Esse processo foi repetido 5 vezes e levado para a estufa a 105°C durante 24 horas e pesado novamente. A Figura 25, apresenta os ensaios do (LL) e (LP).

Figura 25- Ensaio de Limite de Liquidez (LL) e Limite de Plasticidade (LP).



Fonte: Autora (2018).

Com os limites de liquidez e plasticidade já definidos foi possível calcular o índice de plasticidade através da Equação (3.3). A granulometria foi realizada por sedimentação com auxílio de um densímetro, utilizando a NBR 7181/84.

4.3.2 Composição química por Fluorescência de Raio X

Para a caracterização da composição química das matérias primas foi utilizado o S1 TURBOSD, que é baseado em tecnologia dispersiva de energia fluorescência de raio X e usa um tubo de raios X1 como fonte de excitação. As amostras foram colocadas em saquinhos e pesados em balança analítica, com quantidade aproximada de 10g cada. Em seguida as amostras foram colocadas no aparelho para leitura, como pode ser visualizado na Figura 26.

Figura 26- Análise FRX.



Fonte: Autora (2018).

4.3.3 Composição de matéria orgânica e carbono nas argilas.

Com base em Benaci (2010), foi pesado 1g de cada argila e colocado em estufa a 105°C por 3h e então pesados. Posteriormente foi levado a mufla por 2 horas em temperatura de 550°C e pesados novamente. Para a quantificação em porcentagem de matéria orgânica e carbono foi utilizadas as equações (3.1) e (3.2), respectivamente.

4.4 Produção dos Corpos de Prova

Primeiramente, para proceder a mistura das matérias primas foi necessário realizar a determinação da umidade de cada uma das argilas, as amostras foram pesadas antes e depois de serem colocadas na estufa, obtendo umidades de aproximadamente 10%, as duas misturas foram realizadas da mesma forma. Em seguida procedeu uma mistura homogênea, com incorporação de resíduos de cromo e (1,0 % e 2,0%) nas argilas, em seguida foi adicionado água, ajustando a taxa de umidade para próximo de 27%, foi utilizado um grupo controle, sem a adição de cromo. Os corpos de prova foram moldados por extrusora obtendo cerca de 100 corpos de prova de cada exemplar, sendo todos identificados manualmente. Observa-se na Figura 27 a extrusão dos corpos de prova e na Figura 28 os dois tipos de corpos de prova moldados.

Figura 27- Extrusão e corte dos tijolos de cerâmica.



Fonte: Autora (2018)

Figura 28- Corpos de prova utilizando argila vermelha e preta.



Fonte: Autora (2018)

4.5 Queima dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram secos naturalmente por 5 dias e em seguida levados a estufa por 24 horas a uma temperatura de 110°C.

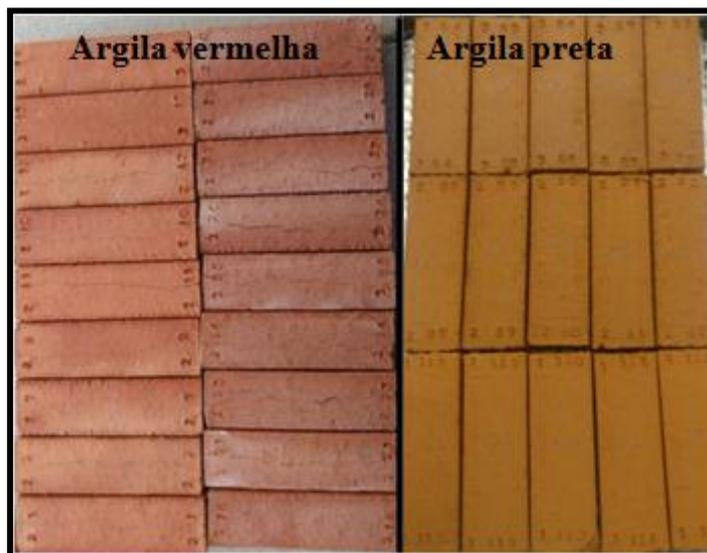
Os corpos de prova foram então para a mufla, como pode ser observado na Figura 29, com temperaturas de 900°C e 1050°C. A taxa de aquecimento foi regulada manualmente, houve um acréscimo de 50°C à cada 20 minutos até uma temperatura de 550°C em seguida passou para um aumento de 100°C a cada 30 minutos, até a temperatura desejada. Na Figura 30, pode-se observar os corpos de prova pós queima.

Figura 29- Corpos de prova na mufla.



Fonte: Autora (2018).

Figura 30- Corpos de prova na mufla/ argila vermelha/ argila preta.



Fonte: Autora (2018).

4.6 Testes realizados na cerâmica

4.6.1 Perda de massa ao fogo (PF)

Para as análises de perda de massa ao fogo foi utilizada balança eletrônica, com leitura digital. As massas foram pesadas após permanecerem em estufa por 24 horas e resfriadas obtendo assim sua massa seca. Da mesma forma foram pesadas após queima em mufla com temperaturas de 900°C e 1050°C determinando a massa de queima. Assim foi utilizada a Equação 3.5 para determinar a PF.

4.6.2 Retração Linear (RL)

Para as análises de retração linear foi utilizado um paquímetro digital. O comprimento dos corpos de prova foram feitos depois da extrusão, após permanecerem em estufa por 24 horas e depois da queima em mufla com temperaturas de 900°C e 1050°C determinando a porcentagem de retração do corpo de prova. Foi utilizada a Equação 3.4 para determinar a RL.

4.6.3 Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente foi obtida em triplicatas, primeiramente os corpos de prova foram colocados em água, com observado na Figura 31 e submetidos a aquecimento até a água entrar em ebulição por 1 hora, e então ficaram imersas por 24 horas no mesmo recipiente. Posteriormente foi determinado o peso imerso (m_i) em balança hidrostática. Na sequência, utilizando a balança eletrônica, foi registrado o peso úmido (m_u). Por fim os corpos de prova permaneceram em estufa, a 105°C por 24 horas, e após resfriados foram pesados novamente, obtendo assim sua massa seca (m_s). Assim determinou-se a MEA pela Equação 3.17.

Figura 31- Fervura dos tijolos de cerâmica.



Fonte: Autora (2018).

4.6.4 Absorção de água (AA)

Absorção de água foi determinada utilizando as massas úmidas e as massas secas encontradas na massa específica aparente, e empregando a Equação 3.6.

4.6.5 Porosidade aparente (PA)

Para determinar a porosidade aparente foram usadas as massas úmidas e as massas imersas, encontradas na massa específica aparente, e aplicada na Equação 3.16.

4.6.6 Tensão de ruptura a flexão (TRF)

Para determinar a resistência a flexão foram separadas 5 cerâmicas de cada modelo, com os corpos de prova já queimados, e através do flexômetro observado na Figura 32, foi determinada a tensão de ruptura a flexão. Foi necessário fornecer para o software a largura e altura dos corpos de prova e também a distância utilizada entre os apoios, sendo de 80mm. Usando o *software* do próprio equipamento foi determinado a tensões de ruptura, onde o mesmo usa os parâmetros da equação 3.18.

Figura 32- Flexômetro.



Fonte: Autora (2018).

4.6.7 Cor

As observações de coloração foram feitas a olho nu para observar discrepâncias grosseiras na coloração tanto entre as temperaturas de queima, quanto nas diferentes proporções do resíduo entre as duas argilas.

4.6.8 Lixiviação

A lixiviação foi realizada em duplicata, baseada na NBR 10005, na qual, primeiramente, foi moído 100 g de cada cerâmica com auxílio de um pistilo,

até o triturado obedecer a regra de passante em malha 9,5mm. Em seguida foi feita a solução nº 1 com adição de 5,7 ml de ácido acético glacial a água destilada e adicionado 64,3 ml de NaOH 1,0N e completou-se o volume até 1L, o pH foi verificado entre $4,93 \pm 0,05$. Utilizou-se um agitador orbital, com velocidade de 50rpm, por 24h. Cessada a rotação, os frascos foram retirados do equipamento e as amostras foram centrifugadas e filtradas á vácuo. O filtrado foi submetido a FRX em duplicatas para quantificar os elementos químicos que foram lixiviados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das matérias-primas

5.1.1 Análise de limites de Atterberg

Os resultados dos limites de Atterberg para as amostras das duas argilas, nomeadas como argila vermelha e argila preta, são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8- Limites de Atterberg.

	Argila Vermelha	Argila Preta
LL(%)	43	40,5
LP(%)	16,3	19,3
IP(%)	26,7	21,2

Fonte: Autora (2018).

O índice de plasticidade (IP), das diferentes argilas apresentaram valores de 26,7% e 21,2%, para a argila vermelha e preta respectivamente, segundo Medeiros (2010), quando o $IP > 15\%$ as argilas são consideradas altamente plásticas, portanto a argila vermelha é mais plástica que a argila preta. Já os valores de limites de liquidez (LL) demonstraram valores de 43% para a argila vermelha e 40,5% para a argila preta. Com relação ao limite de plasticidade (LP), que indica a quantidade mínima de umidade que a argila deve conter para ser conformada, os valores ficaram entre 16,3% para a argila vermelha e 19,3% para a argila preta. De acordo com Medeiros (2010), os valores para o LL devem estar dentro do intervalo de 30% a 60%, LP entre 15% a 30% e IP 10% a 30%, mostrando que os resultados estão dentro da faixa citada.

Tabela 9- Características das argilas.

	Argila Vermelha	Argila Preta
Mea (g/cm ³)	2,677	2,598
Argila (%)	40	32
Silte (%)	25	30
Areia (%)	31	38

Fonte: Autora (2018).

Como pode-se observar na Tabela 9, as massas específicas aparentes são de 2,677 g/cm³ para a argila vermelha e 2,598 g/cm³ para a argila preta. De acordo com Vieira *et al* (2000), os compostos da argila são classificados de acordo com sua granulometria, sendo de < 2 µm argila, entre 2 e 20 µm silte e > 20 µm areia. Portanto a argila vermelha é composta por 40 % (fração argila), 25% (silte) e 31% (areia), o restante dos 4% são pedregulhos, em relação a argila preta os valores são de 32 % (fração argila), 30% (silte) e 38% (areia).

5.1.2 Composição química

A composição química foi realizada por Fluorescência de Raio X (FRX), foram feitas análises das argilas vermelha e preta e também do resíduo de cromo proveniente de curtume, a Tabela 10 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 10- Composição química por FRX das diferentes matérias primas.

Elemento	Argila Vermelha	Argila Preta	Resíduo de Cr
Mg (%)	2,64	3,00	21,50
Al (%)	22,47	22,25	18,66
Si (%)	38,79	44,14	0,82
P (%)	-	-	2,52
S (%)	-	-	17,30
Cl (%)	0,07	0,07	2,86
K (%)	0,51	1,76	0,04
Ca (%)	0,05	0,35	27,10
Ti (%)	0,79	1,01	-
Cr (%)	-	-	8,03
Mn (%)	0,05	0,08	0,06
Fe (%)	5,39	6,31	0,19
Co (%)	0,26	0,34	
Zn (%)	-	-	0,01
Rh (%)	0,31	0,25	0,05
Cd (%)	0,13	0,10	-
Sr (%)	0,00	0,00	0,04

Fonte: Autora (2018).

Em relação as argilas, são basicamente compostas pelos mesmos elementos químicos, com variações principalmente na quantidade de silício (Si), onde a argila preta contém 44,14% e a vermelha 38,79%, ferro (Fe) com

6,31% na argila preta e 5,39% na vermelha e potássio (K) com valores de 1,76% na argila preta e 0,51% na vermelha.

É possível verificar que o resíduo proveniente de curtume possui cerca de 8,03% de cromo (Cr), o que se esperava devido ao tanante utilizado ser os sais de cromo, também é possível observar 18,66% de alumínio (Al) e 17,3% de enxofre (S) devido ao sulfato de alumínio usado para abaixar o pH, verifica-se 27,10% de cálcio (Ca) devido a cal adicionada no tratamento, percebe-se 21,50% de magnésio (Mg) talvez devido aos argilominerais que podem ser um composto de magnésio hidratado.

5.1.3 Composição de matéria orgânica e carbono nas argilas

A Tabela 11, apresenta os teores de matéria orgânica e carbono nas diferentes argilas.

Tabela 11- Teores de matéria orgânica e carbono nas argilas.

Tipos de Argilas	(%) Carbono Total	(%) Massa Orgânica	Massa Orgânica (g/kg de solo)
Argila Vermelha	0,86 ± 0,14	1,48± 0,23	14,79 ± 2,34
Argila Preta	2,92± 0,14	5,02± 0,25	50,15± 2,49

Fonte: Autora (2018).

Pode-se observar na Tabela 11, que a porcentagem de carbono variou de 0,86% e 2,92% para a argila vermelha e preta respectivamente, a massa orgânica foi de 14,79 g/kg para a argila vermelha e 50,15 g/kg para a argila preta. De acordo com Braga (2012), Tabela 3, a argila vermelha é caracterizada como baixa quantidade de matéria orgânica estando abaixo de 2,5%, já a argila preta contém alto teor de matéria orgânica com valor superior a 5%.

5.2 Propriedades físico-químicas

5.2.1 Absorção de água (AA)

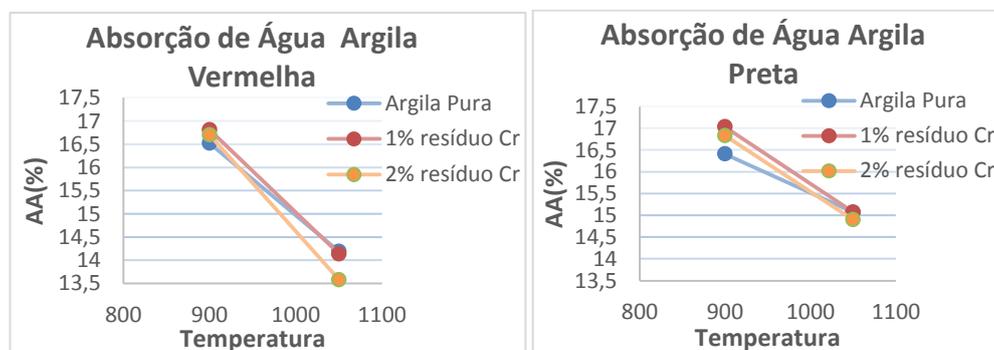
A Figura 33 juntamente com a Tabela 12, representa a absorção de água nas diferentes temperaturas nas quais os corpos de prova foram queimados e também com as proporções de resíduos de cromo incorporados nas diferentes argilas.

Tabela 12- Absorção de água dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.

Temp. Queima (°C)	% de Resíduo	AA (%) Argila Vermelha	AA (%) Argila Preta
900	0	16,52 ± 0,14	16,41 ± 0,37
	1	16,81 ± 0,33	17,03 ± 0,30
	2	16,70 ± 0,11	16,83 ± 0,11
1050	0	14,19 ± 0,14	15,07 ± 0,52
	1	14,14 ± 0,38	15,07 ± 0,56
	2	13,58 ± 0,21	14,90 ± 0,33

Fonte: Autora (2018).

Figura 33- Absorção de água dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.



Fonte: Autora (2018).

Comparando os dois tipos de argila na mesma temperatura e porcentagem, não é possível verificar o aumento ou queda na absorção de água dos corpos de prova devido aos valores do desvio padrão.

Pode-se observar também que não houve um gradiente entre a absorção de água com o aumento da adição de resíduo na mesma temperatura em nenhum dos casos. Já em relação a cada argila, na mesma proporção e

temperatura diferentes, sugere-se uma menor absorção de água quando aumentada a temperatura de 900°C para 1050°C, este comportamento foi parecido para os corpos de prova fabricados com as duas argilas, resultados também encontrados por Oliveira (2008) e Camargo (2005).

Comparando os limites especificados em Santos (1989) e pelo Laboratório de Cerâmica do ITP/SP, representado na Tabela 5, é possível observar que não houve restrição para nenhuma temperatura na absorção de água.

5.2.2 Retração Linear (RL)

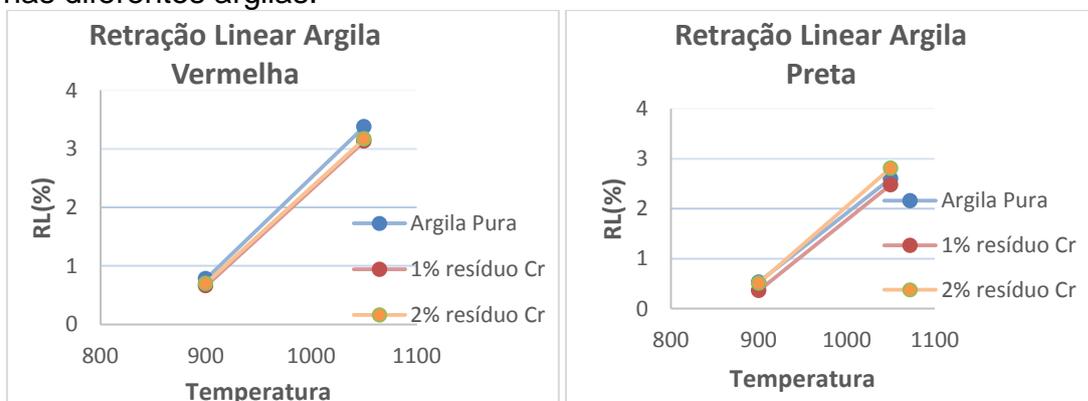
A Figura 34 e a Tabela 13, representam a retração linear nas diferentes temperaturas que os corpos de prova foram queimados e também com as proporções de resíduos de cromo incorporados nas diferentes argilas.

Tabela 13- Retração Linear dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.

Temp. Queima (°C)	% de Resíduo	RL (%) Argila Vermelha	RL (%) Argila Preta
900	0	0,78± 0,11	0,53± 0,12
	1	0,66± 0,23	0,36± 0,06
	2	0,70± 0,09	0,51± 0,13
1050	0	3,38± 0,34	2,60± 0,17
	1	3,13± 0,29	2,48± 0,19
	2	3,17 ±0,17	2,81 ±0,16

Fonte: Autora (2018).

Figura 34- Retração linear dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.



Fonte: Autora (2018).

Relacionando os dois tipos de argila, na mesma temperatura e porcentagem de resíduo, é possível verificar uma tendência dos corpos de prova da argila vermelha ter retração linear maior que os corpos de prova fabricados com argila preta.

Em relação a cada argila, na mesma temperatura e proporção de resíduo de cromo diferentes, não é possível identificar maior ou menor valores para a retração linear dos corpos de prova devido aos desvios padrões

Constata-se também que a retração linear sugere aumento a medida que eleva a temperatura em ambas as argilas, quando na mesma temperatura e adição de resíduo, comparando com Oliveira (2008), é possível perceber um comportamento parecido com os resultados aqui adquiridos.

5.2.3 Porosidade aparente (PA)

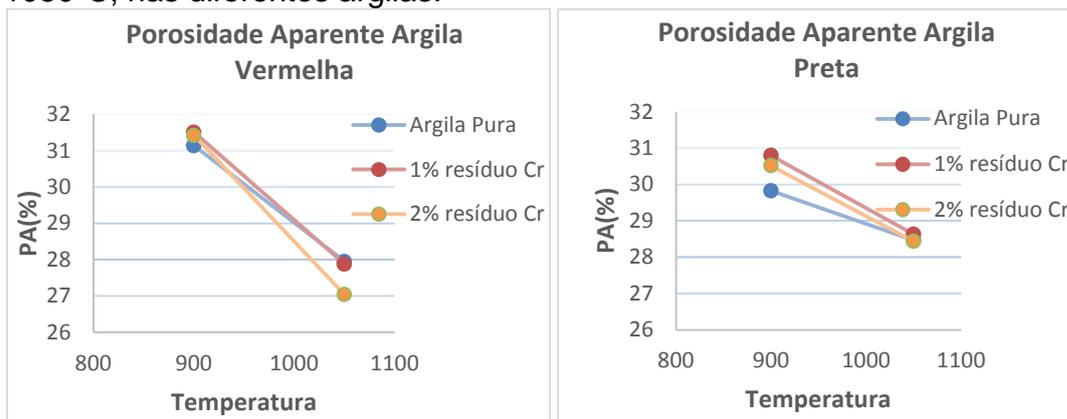
A Figura 35 e a Tabela 14, representam os dados de porosidade aparente nas diferentes temperaturas que os corpos de prova foram queimados e também com as proporções de resíduos de cromo incorporados nas diferentes argilas.

Tabela 14- Porosidade aparente dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.

Temp. Queima (°C)	% de Resíduo	PA (%) Argila Vermelha	PA (%) Argila Preta
900	0	31,14± 0,22	29,83± 0,64
	1	31,51± 0,43	30,80± 0,21
	2	31,42± 0,16	30,52± 0,18
1050	0	27,95± 0,22	28,47± 0,29
	1	27,88± 0,48	28,63± 0,17
	2	27,04± 0,30	28,44± 0,46

Fonte: Autora (2018).

Figura 35- Porosidade aparente dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.



Fonte: Autora (2018).

Comparando as argilas na mesma temperatura e quantidade de resíduo, pode-se dizer que na temperatura de 900°C os corpos de prova feitos com argila vermelha aparenta maior porosidade aparente que os corpos de prova feitos com argila preta em todas as porcentagens. Já na temperatura de 1050°C, os corpos de prova feitos com argila vermelha aparenta possuir menor porosidade aparente que os corpos de prova fabricados com argila preta. Pode-se observar também que os corpos de prova feitos de argila vermelha aparenta maior porcentagem de redução de porosidade aparente que os corpos de prova feitos com argila preta.

Relacionando cada argila na mesma temperatura e diferentes proporções de resíduo, é possível verificar que os valores de porosidade aparente dos corpos de prova estão todos dentro da mesma faixa devido aos desvios padrões.

Nota-se também que os corpos de prova das duas argilas, a porosidade aparente teve tendência de diminuir com o aumento da temperatura, comparado com a mesma porcentagem de resíduo, resultados estes também encontrado por Oliveira (2008).

5.2.4 Massa específica aparente (MEA)

A Figura 36 juntamente com a Tabela 15, representa as massas específicas aparente nas diferentes temperaturas que os corpos de prova

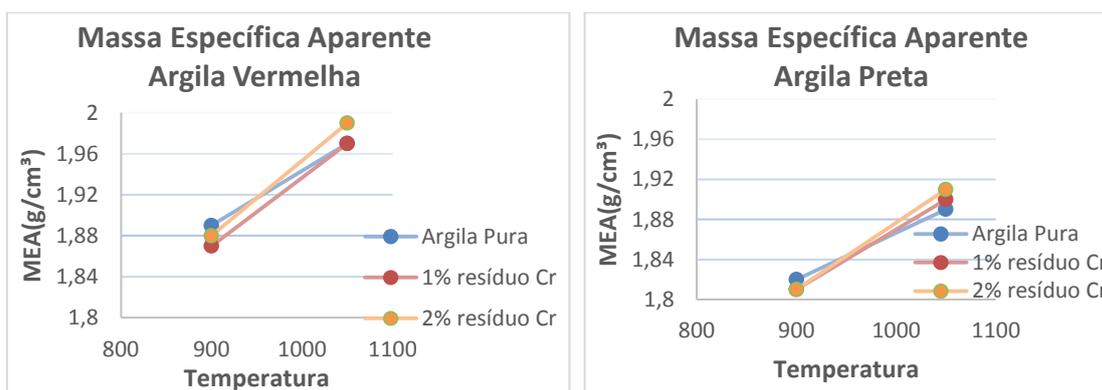
foram queimados e também com as proporções de resíduos de cromo incorporados nas diferentes argilas.

Tabela 15- Massa específica aparente dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.

Temp. Queima (°C)	% de Resíduo	MEA (g/cm ³)	
		Argila Vermelha	Argila Preta
900	0	1,89± 0,003	1,82± 0,002
	1	1,87± 0,012	1,81± 0,006
	2	1,88± 0,003	1,81± 0,002
1050	0	1,97± 0,005	1,89± 0,020
	1	1,97± 0,015	1,90± 0,019
	2	1,99± 0,008	1,91± 0,011

Fonte: Autora (2018).

Figura 36- Massa específica aparente dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.



Fonte: Autora (2018).

Comparando os corpos de prova feitos com os dois tipos de argila, na mesma temperatura e porcentagem de resíduo observa-se que a argila vermelha aparenta maior massa específica aparente que a argila preta.

Com relação a mesma argila e temperatura, as massa específica aparente nas diferentes proporções de resíduo se encontraram na mesma faixa de valores em consequência aos desvios padrões, para os corpos de prova.

Nota-se que a massa específica aparente, tem tendência de aumento a medida que se eleva a temperatura em ambas as argilas, relacionando a mesma argila com a mesma adição de resíduo, confrontando os resultados

com Oliveira (2008), observa-se um comportamento igual para as massas específicas aparente.

5.2.5 Perda de massa ao fogo (PF)

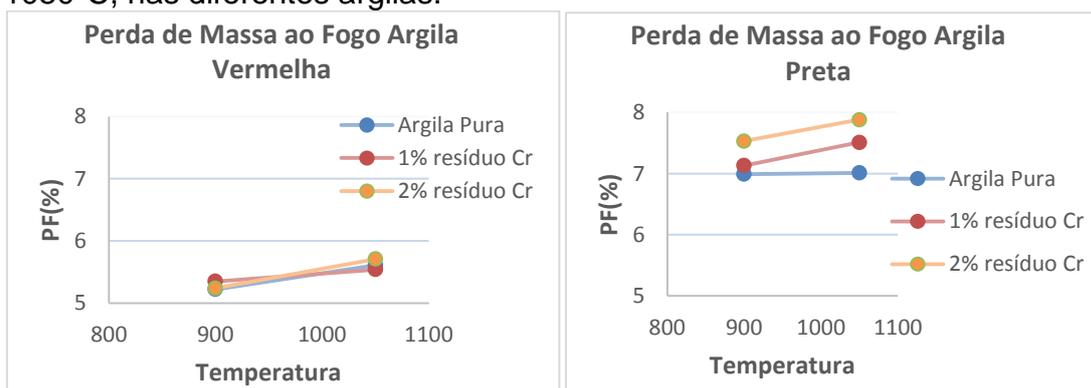
A Figura 37 juntamente com a Tabela 16, representa a perda de massa ao fogo nas diferentes temperaturas que os corpos de prova foram queimados e também com as proporções de resíduos de cromo incorporados nas diferentes argilas.

Tabela 16- Perda de massa ao fogo dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.

Temp. Queima (°C)	% de Resíduo	PF (%) Argila Vermelha	PF (%) Argila Preta
900	0	5,22± 0,12	6,99± 0,23
	1	5,35± 0,12	7,13± 0,14
	2	5,24± 0,11	7,53± 0,10
1050	0	5,61± 0,28	7,01± 0,07
	1	5,54± 0,17	7,51± 0,15
	2	5,71± 0,19	7,88± 0,16

Fonte: Autora (2018).

Figura 37- Perda de massa ao fogo dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.



Fonte: Autora (2018).

É possível verificar que os corpos de prova feitos com a argila vermelha aparenta uma perda de massa ao fogo menor que os corpos de prova feitos com argila preta, comparando a mesma proporção de resíduo com a mesma temperatura.

Relacionando a mesma argila e temperatura, com diferentes quantidades percentuais de resíduo é possível dizer que em virtude dos desvios padrões não é possível identificar aumento ou queda na perda de massa ao fogo.

Comparando a mesma quantidade de resíduo de cromo verifica-se que quando aumentada a temperatura de 900°C para 1050°C houve uma tendência maior de perda de massa ao fogo nos corpos de prova em ambas as argilas, porém é necessário se atentar ao desvio padrão, resultados também encontrados por Oliveira (2008).

5.2.6 Tensão de ruptura a flexão (TRF)

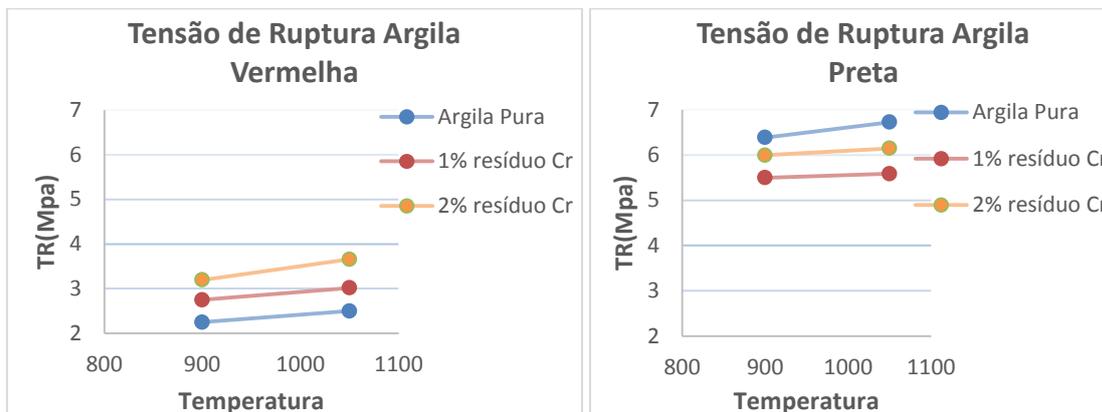
A Figura 38 juntamente com a Tabela 17, representa as tensões de ruptura a flexão nas diferentes temperaturas que os corpos de prova foram queimados e também com as proporções de resíduos de cromo incorporados nas diferentes argilas.

Tabela 17- Tensão de ruptura a flexão dos corpos de prova nas diferentes temperaturas de queima, proporções de resíduo de cromo e tipos de argila.

Temp. Queima (°C)	% de Resíduo	TR(MPa) Argila Vermelha	TR(MPa) Argila Preta
900	0	2,25± 0,18	6,39± 0,29
	1	2,75± 0,29	5,50± 0,19
	2	3,20± 0,17	6,00± 0,40
1050	0	2,50± 0,27	6,73± 0,39
	1	3,02± 0,16	5,59± 0,39
	2	3,66± 0,19	6,15± 0,46

Fonte: Autora (2018).

Figura 38- Tensão de ruptura a flexão dos corpos de prova queimados a 900°C e 1050°C, nas diferentes argilas.



Fonte: Autora (2018).

É possível observar que os corpos de prova feitos com argila vermelha aparenta tensão de ruptura menor que os corpos de prova fabricados com argila preta em todos os casos, relacionando a mesma adição de resíduo e a mesma temperatura.

Nos corpos de prova de argila vermelha pode-se verificar que houve tendência de aumento de tensão de ruptura tanto em relação ao aumento de resíduo na mesma temperatura quanto a mesma quantidade de resíduo com a elevação de temperatura. Já nos corpos de prova de argila preta observa-se que quando há o aumento de temperatura existe a tendência de aumento de tensão de ruptura comparado com a mesma quantidade de resíduo, porém com relação a mesma temperatura com adição de resíduo diferente, a maior tensão de ruptura se apresenta quando não há adição de resíduo.

Agora, comparando o aquecimento com as mesmas porcentagens de resíduo, nos corpos de prova das duas argilas, percebe-se que todas as 3 proporções aparentou aumento na tensão de ruptura a flexão. Portanto, quando utilizado uma temperatura de 1050°C a qualidade dos tijolos obtidos é superior do que quando submetidos a temperatura de queima de 900°C.

Os resultados de Oliveira (2008) e Camargo (2005) para tensão de ruptura a flexão aumentou tanto relacionando com a mesma porcentagem de resíduo, quanto comparando com diferentes quantidades percentual de resíduo. Defrontando com os resultados obtidos neste trabalho, observa-se que o mesmo comportamento ocorreu com os corpos de prova da argila vermelha. Já em relação aos corpos de prova da argila preta apenas

relacionando a temperatura com a mesma quantidade de resíduo, obteve os mesmos resultados.

Comparando os limites especificados em Santos (1989) e pelo Laboratório de Cerâmica do ITP/SP representado na Tabela 5, é possível observar que a argila preta pode ser usada em qualquer ocasião. Já a argila vermelha pode ser usado apenas para fabricação de tijolos de alvenaria, os valores para a argila sem adição de resíduo ficaram muito próximos dos limites, sendo importante se atentar no desvio padrão, para a adição de 1 e 2% obteve-se tendência de aumento na tensão de ruptura.

Os corpos de prova feitos com argila preta quando adicionado resíduo de cromo aparentou ter sua resistência reduzida, isso pode ser explicado talvez devido a formação do chamado coração negro, onde pode ser observado através da Figura 39.

Figura 39- Cerâmica com coração negro.

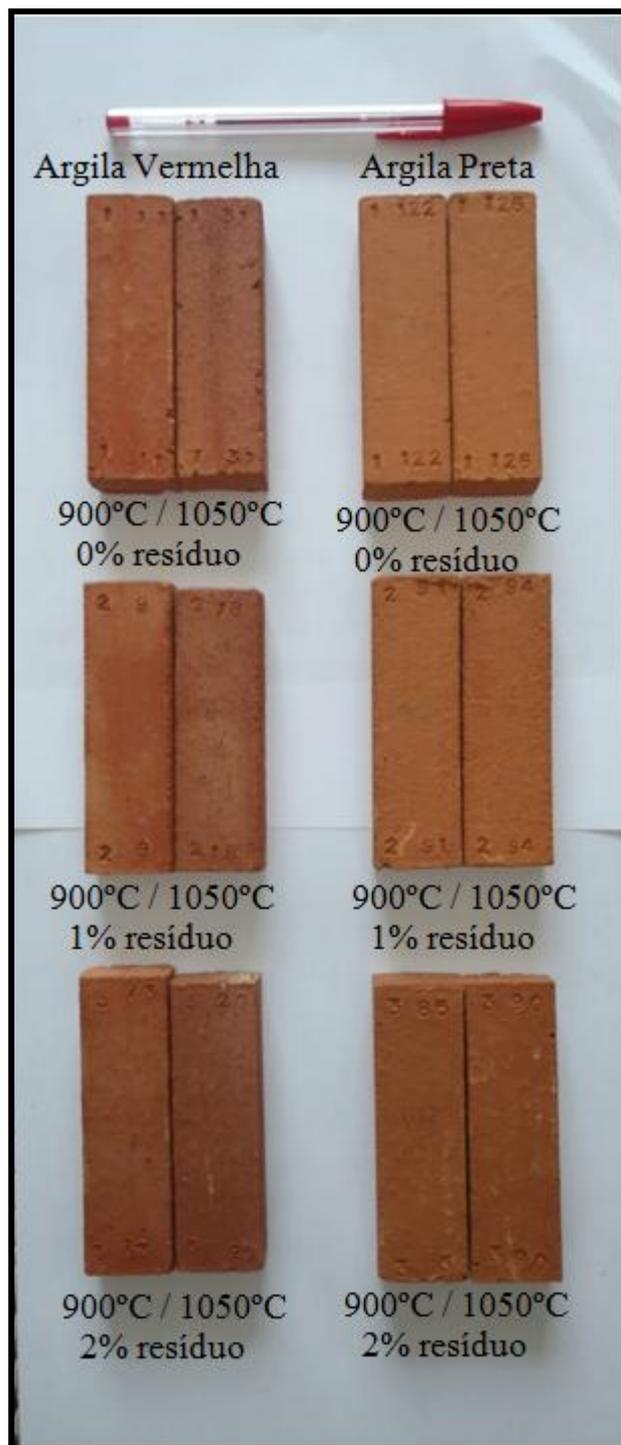


Fonte: Autora (2018).

5.2.7 Cor

A Figura 40, apresenta visualmente a cor dos corpos de prova com diferentes quantidades de resíduo incorporado a cerâmica, queimadas nas duas temperaturas, 900°C e 1050°C, respectivamente nas diferentes argilas.

Figura 40- Cor dos corpos de prova com adição de 0%, 1,0% e 2,0% queimados a 900°C e 1050 °C, nas duas argilas.



Fonte: Autora (2018).

Os corpos de prova da argila vermelha queimados a uma temperatura mais elevada apresentaram um vermelho mais escuro, já comparado com as diferentes proporções de resíduo de cromo, não é possível visualizar a olho nu

qualquer diferença de cor. Em relação a argila preta não é possível verificar qualquer mudança de cor em nenhum aspecto a olho nu.

5.2.8 Análise de Lixiviação

As análises realizadas através da NBR 10005, com utilização de FRX, pode-se verificar os elementos químicos que foram lixiviados, através da Tabela 18.

Tabela 18- Porcentagem de elementos químicos lixiviados nas argilas.

Elemento	Argila Vermelha (%)	Argila Preta(%)
Al	4,288±0,161	4,208±0,385
K	0,140±0,000	0,118±0,011
Cr	-	-
Mn	-	-
Fe	0,005±0,004	0,008±0,004
Ni	-	-
Cu	0,005±0,00	0,010±0,000
Zn	-	-
Se	-	-
Hg	-	-
Pb	-	-
Ag	-	-

Fonte: Autora (2018).

Pode-se observar na Tabela 18, que os elementos lixiviados foram, alumínio que apresentaram valores de 4,288% e 4,208% para os corpos de prova fabricados com argila vermelha e argila preta respectivamente, observa-se 0,140% de potássio para os corpos de prova fabricados com argila vermelha e 0,118% para a argila preta, a porcentagem de ferro para os corpos de prova fabricados com argila vermelha foi de 0,005% e 0,008% para os corpos de prova feitos com argila preta e por fim o cobre apresentou 0,005% para os corpos de prova fabricados com argila vermelha e 0,010% para a argila preta.

Em relação aos limites máximos lixiviados tanto da NBR 10004 quanto da Secretaria da saúde e do meio ambiente (1989), Tabelas 6 e 7 respectivamente, pode-se dizer que nenhum dos elementos ultrapassaram os limites de lixiviados.

5.3 Análise das propriedades da cerâmica

Pode-se notar que a argila vermelha possui maior plasticidade, conseqüentemente maior retração linear o que já se esperava de acordo com Jorge (2011).

Conforme Oliveira (2008), caso exista uma porcentagem considerável de matéria orgânica ocorre o aumento de limite de plasticidade (LP), sem elevar simultaneamente o limite de liquidez (LL), afirmação esta que pode explicar o maior valor de LP da argila preta, pois a mesma tem maior quantidade de matéria orgânica.

É possível verificar que quando se eleva a temperatura a retração linear aumenta, diminuindo assim o volume da peça, ou seja aumenta a massa específica aparente, portanto segundo Oliveira (2008), quando há elevação de temperatura a uma tendência maior de ocorrer retração linear, sugerindo o início da vitrificação.

Outro ponto a se observar é que com o aumento da temperatura existe a diminuição da porosidade aparente, e por consequência o aumento da resistência do material, resultado este corroborado por Medeiros (2010), pois quando aumenta a porosidade, aumenta a fragilidade do material.

Os valores de absorção de água e a porosidade aparente diminuem com a elevação da temperatura. É possível observar também que existe uma coerência com a absorção de água e a porosidade, se mantendo sempre próximas, ou seja caso a absorção de água aumente a porosidade também aumenta, de acordo com Oliveira (2008), isso era de se esperar pois a água preenche os poros abertos deixados na queima.

Formou-se dentro da cerâmica, constituído de argila preta o coração negro, isso ocorre devido a matéria carbonácea, comum em argilas para tijolos, que advém da queima rápida em atmosfera não suficientemente oxidante, segundo o GEOMUSEU (2010). O coração negro formado na cerâmica, pode ser explicado devido a quantidade de carbono presente nesta argila, cerca de 2,06 % a mais de carbono que na argila vermelha, isso é considerado um valor alto de acordo com limites dados por Braga (2012).

Por fim, de acordo com Silva (2005), com o aumento da temperatura, ocorre o processo de sinterização onde as partículas se unem em um contato

mais próximo, afim de chegar na sua máxima densificação, que reduz sua porosidade, conseqüentemente ocorre a retração linear que por sua vez aumenta sua resistência mecânica. Portanto pode-se verificar que os resultados obtidos nas diferentes cerâmicas, as que apresentaram melhor sinterização foram nas temperaturas de 1050 °C.

6 CONCLUSÃO

- A caracterização das matérias-primas apresentou informações importantes para a construção dos corpos de prova. Com a análise de limites de Atterberg pode-se verificar que a argila vermelha é mais plástica que a argila preta. Os limites de liquidez e os limites de plasticidade apresentaram valores dentro dos limites aceitáveis pela literatura. A argila vermelha é composta por uma porcentagem maior de argila, já a argila preta possui porcentagem maior de silte e areia. As argilas apresentam composições químicas semelhantes, apresentando variações principalmente na quantidade de silício (Si), ferro (Fe) e potássio (K). O resíduo proveniente de curtume apresentou 8,03% de cromo (Cr). A porcentagem de carbono mostrou que argila preta possui maior quantidade de matéria orgânica e carbono, consequentemente maior quantidade de matéria carbonácea.
- Em relação as propriedades físico-químicas da cerâmica, de modo geral não pode-se constatar variação na absorção de água entre as duas argilas devido ao desvio padrão encontrado, além disso em relação a cada argila, na mesma proporção e temperatura diferentes, sugere-se uma menor absorção de água quando aumentada a temperatura. Comparando os valores com os limites especificados pela literatura não houve restrição para nenhuma temperatura na absorção de água. Em relação a retração linear, porosidade aparente, massa específica aparente e perda de massa ao fogo, os resultados foram satisfatórios tomando como base a literatura.

Os corpos de prova fabricados com argila vermelha apresentaram tensão de ruptura menor que a argila preta em todos os casos, relacionando a mesma adição de resíduo e a mesma temperatura. Na argila vermelha a cerâmica apresentou tendência de aumento de tensão de ruptura quando adicionado resíduo de cromo. Nos corpos de prova fabricados com argila preta a maior tensão de ruptura se apresenta quando não há adição de resíduo, ou seja sugere-se que a adição de resíduo de cromo reduziu a resistência da cerâmica. Em ambas as argilas o aumento da temperatura proporcionou tendência de aumento na tensão de ruptura quando na mesma porcentagem de resíduo adicionado. Comparando os resultados com os limites especificados pela literatura, a argila preta pode ser usada em qualquer ocasião. Já a argila

vermelha pode ser usado apenas para fabricação de tijolos de alvenaria, os valores para a argila sem adição de resíduo ficaram muito próximos dos limites, sendo importante se atentar no desvio padrão, para a adição de 1 e 2% obteve-se tendência de aumento na tensão de ruptura.

Os corpos de prova da argila vermelha queimados a uma temperatura mais elevada apresentaram um vermelho mais escuro, já comparado com as diferentes proporções de resíduo de cromo, não é possível visualizar a olho nu qualquer diferença de cor. Em relação a argila preta não é possível verificar qualquer mudança de cor em nenhum aspecto a olho nu.

Em relação aos limites máximos lixiviados tanto da NBR 10004 quanto da Secretaria da saúde e do meio ambiente, pode-se dizer que nenhum dos elementos ultrapassaram os limites de lixiviados.

Devido o aumento da temperatura, a retração linear aumenta e o produto apresenta maior massa específica aparente, o que sugere o início da vitrificação. Também com o aumento da temperatura o produto cerâmico adquire menor porosidade conseqüentemente o aumento da resistência do material. Com o aumento da temperatura ocorreu uma maior sinterização da cerâmica, logo se conclui que na temperatura de 1050°C a argila tem melhor qualidade devido sua melhor resistência.

Formou-se dentro da cerâmica, constituído de argila preta o coração negro, isso ocorre devido a matéria carbonácea, comum em argilas para tijolos, que advém da queima rápida em atmosfera não suficientemente oxidante, isso pode ser explicado devido a quantidade de carbono presente na argila preta.

- Por fim, conclui-se que é possível incorporação de resíduos com sais de cromo pós tratamento na Estação de Tratamento de Efluentes proveniente da indústria de curtume em cerâmicas. Visto que nos corpos de prova fabricados com argila vermelha houve tendência de aumento da resistência do material, não chegando aos limites mínimos exigidos para todos os materiais, mas para o tijolo de alvenaria os valores se enquadram para o uso.

Na argila preta, apesar de ter aparentado redução na resistência do produto final, a resistência do produto encontra-se dentro dos limites legais para todas as aplicações encontradas na literatura e o uso do resíduo se justifica devido a redução de argila aplicada na fabricação e a redução da disposição de resíduo de cromo em aterros industriais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A caracterização das argilas utilizando análises termogravimétricas, análises para quantificar a quantidade de cromo hexavalente e trivalente do resíduo de cromo, assim é possível conhecer todos os constituintes das matérias-primas.
- Análises mais aprofundadas em relação a temperatura, buscando identificar as causas e buscar métodos para amenizar o "coração negro" formado na cerâmica constituído com argila preta.
- Análise de viabilidade do processo economicamente, em escala real. Pois Segundo Oliveira (2008), em um curtume que descarta 4500 kg/mês de lodo, em uma olaria com produção de 47000 blocos cerâmicos mensais, esse lodo poderia ser incorporado em apenas 4 dias de produção, se utilizado 1% de resíduo de cromo em cada bloco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABCERAM - **Associação Brasileira de Cerâmica**. Disponível em :
<<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=1>> Acesso em: 13 jun. 2018.
- ABREU, Míriam. A. **Reciclagem do resíduo do cromo da indústria de curtume como pigmentos cerâmicos**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Tese de doutorado apresentada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, São Paulo – SP, 2006. Disponível em:
<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-16092010-111529/pt-br.php>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
- Ambiental Geologia. Disponível em:
<http://www.ambientalgeologia.com.br/serv_mineracao.php>. Acesso em: 30 mai. 2018.
- ANFACER, Associação Nacional dos Fabricantes de cerâmica para revestimentos, louças sanitárias e congêneres. Disponível em :
<<http://www.anfacer.org.br/principais-resultados>> Acesso em: 30 jul. 2018.
- BASEGIO, T.; BERUTTI, F.; BERNARDES, A.; BERGMANN, C. P. **Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products**. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n.13, p. 2251-2259, 2002.
- BASEGIO, T.M.; BERUTTI, F.A.; BERGMANN, C.P. **Inertização de resíduos de curtume através do processo de ceramização**. In: Anais do 14^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. São Pedro, SP: CBECIMAT, 2000
- CAVALCANTI, M. Site da. **Couro: cresce venda de produtos com valor agregado**. Coluna Giro do Boi, matéria postada por equipe BeefPointem 07/04/2009. Disponível em: <<http://www.beefpoint.com.br/cadeia-produtiva/giro-do-boi/couro-cresce-venda-de-produtos-com-valor-agregado-52867/>>. Acesso em: 13 mai. 2018.
- BENACI, V. **Avaliação de métodos de análise para carbono orgânico em amostra de interesse agrônômico**. Dissertação de mestrado, Campinas, SP, 2010.
- BOGAS, J. A. **Materiais Cerâmicos**. Técnico Lisboa, 2013.
- BRAGA, G. N. M, **Argila e matéria orgânica no solo**. Porto Alegre RS, 2012 Disponível em: <<https://agronomiacomgismonti.blogspot.com/2012/06/argila-e-materia-organica-na-analise-do.html>> Acesso em: 10 ago, 2018.
- CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S.; YOSHIMURA, H. N. **Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de suas Estabilidades Frente a Agente Lixiviante**. Cerâmica Industrial, 10(2) Março/ Abril, 2005.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia Técnico Ambiental de Curtumes**. São Paulo, 2005.

COELHO, J. M. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Setembro 2009. Disponível em:
<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P23_RT32_Perfil_da_Argila.pdf/b6fc71dc-3c0a-4eb1-b2a5-df62b2c3bec0> Acesso em: 30 jul. 2018.

CONAMA -**Conselho Nacional de Meio Ambiente**, a Lei n^o 10.257, de 10 de julho de 2001.

CONAMA - **Conselho Nacional de Meio Ambiente**, Resolução n^o 313, de 29 de outubro de 2002.

COSTA, Maria G. C. **Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos**: processamento e desenvolvimento de cor. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de Aveiro. 2009. Disponível em:
<<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/2321/1/2010000235.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2018.

ESCOBAR, Natália. **Exportação de couro cresce**. Revista Pecuária Brasil, postagem 27/04/2014. Disponível em:
<<http://www.revistapecuariabrasil.com.br/noticia/60-exportao-de-couro-cresce> > Acesso em: 27 mai. 2018.

FIORI, A. P.; CARMIGNAMI, L. **Fundamentos de Mecânica dos Solos e das Rochas Aplicações na Estabilidade de Taludes**. 49-59 p. 2^a edição. Curitiba, 2009.

FREITAS, Tânia. C. M. **O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso do Sul, Brasil**: Aspectos Ecológicos. Tese de Doutorado, apresentada ao Programa Multiinstitucional de Pós-Graduação em Ciências da Saúde, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Ciências da Saúde. Campo Grande, MS, 2006. Disponível em:
<<http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/2545/1/Tania%20Christina%20Marchesi%20de%20Freitas%2c%20tese%2c%20r-10.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2018.

GEOMUSEU - **Classificação e tipos de argila**, 2010. Disponível em:
<<http://geomuseu.ist.utl.pt/RG2008/Argilas/Argilas%20Portuguesas/>> Acesso em: 10 ago, 2018.

GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V.B.; BONILLA S.H.; VENDRAMETO O. **Nosso Cromo de cada dia**: benefícios e riscos. Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista R. Dr. Bacelar, 1212, CEP 04026-002, São Paulo, Brasil. Disponível em:
<<http://www.hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>>. Acesso em: 05 mai. 2018.
IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

GOMES, M. R.; ROGERO M. M.; TIRAPEGU J. **Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico**. Sociedade Brasileira de Medicina do esporte, Vol 11, Nº 5, Set/Out, 2005.

JORGE, L. H. A. **Argila-Propriedades e utilização**. Dossiê Técnico, SENAI. Agosto, 2011.

KELLER, Wilfrid; CHERNICHARO, Carlos A; LAUFFER, Jacson; MOREIRA, Rivânia. **O cromo nos resíduos sólidos de curtumes** – imobilização em materiais cerâmicos. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, 1997. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes97/ceramicos.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2018.

MEDEIROS, E. N. M. **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA**. Tese de Doutorado em Estrutura e Construção Civil da Universidade de Brasília, 2010.

MEDRADO, Lais C. L. **Absorção de Íons Cromo (VI) proveniente de efluentes de curtumes em bucha vegetal (*Iuffacylindrica*) modificada com ácido cítrico**. Trabalho de Conclusão de Curso requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial. Anápolis, julho de 2011. Disponível em: <http://www.unucet.ueg.br/biblioteca/arquivos/monografias/ADSOR____.PDF>. Acesso em: 24 abr. 2018.

MINEROPAR, PROJETO RIQUEZAS MINERAIS- 2002. Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/40_relatorios_concluidos.pdf> Acesso em: 30 mai. 2018.

MOTA, Suetônio. **Introdução à engenharia ambiental**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental- ABES; 4ª Edição. Rio de Janeiro, 2006.

MSPC. **Cromo**. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_024.shtml> Acesso em: 27 mai. 2018.

NARDINO, D. A.; PAIVA, V. B.; NUNES, F.; SGORLON, J. G.; GOMES M. C. S.; MENEZES M. L. **Reutilização de resíduos de Curtume na fabricação de blocos de concreto para a pavimentação**: avaliação das características do resíduo. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (CBEQIC) de 19 A 22 de julho de 2015. UNICAMP – Campinas, São Paulo – SP. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2015/418-34036-261579.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2018.

NBR 10.004. Resíduos Sólidos- Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

NBR 10.005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduo sólido. Rio de Janeiro, 2004.

NBR 7.181. Análise granulométrica do solo. 1984

NR 9 - Norma Regulamentadora 9. Programa de Prevenção de Riscos Ambientais

OLIVEIRA, Lisandra T. **Incorporação de Resíduos de Curtume em Artefatos Cerâmicos - Uma alternativa para Redução de Passivo Ambiental.**

Obtenção de mestrado na área de Saneamento Ambiental e recursos Hídricos pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul 2008.

PERALTA, Marvin M. C. **Uso de um lodo de cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sócio-cálcicos.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Tese de doutorado apresentada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, São Paulo – SP, 2014. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-24042015-153102/pt-br.php>>. Acesso em: 25 abr. 2018.

PERON, Aurea Beatriz. **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 de mestrado, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

Disponível em:

<http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/88489/peron_ab_me_bauru.pdf?sequence=1> Acesso em: 27 mai. 2018.

PINTO, C. de S. **Curso de Mecânica dos Solos em 16 aulas.** 3ª edição, São Paulo: Oficina de Textos, 2006. 24-69 p.

QUINTÃO, C. **País pode perder posto de segundo produtor de cerâmica,** 10 Junho de 2016. Disponível em: <<https://www.pressreader.com/brazil/valor-econ%C3%B4mico/20160610/281895887515473>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

SANTOS, P. S. **Ciências e Tecnologia de argilas.** 2.ed. São Paulo: Editora Blucher, 1989.

SEBRAE, Serviço Brasileiro de Apoio as Micro e Pequenas Empresas. Indústria de Cerâmica, 2012.

SSMA, Secretaria da saúde e do meio ambiente , 1989. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/leg0000000019.doc>> Acesso em: 10 ago, 2018.

SILVA, Cicera J. C. da; LIMA, Maria G. S.; CARVALHO, Clayton M.; ELOI, Waleska M.; PEDROZA, Marcelo M.; DA SILVA, Cicero J. C. **Efeito do Lodo de Estação de tratamento de despejos de curtume na fase inicial do crescimento do Milho.** Revista de Biologia e Ciência da Terra Volume5 (2005). Disponível em:

<https://www.researchgate.net/profile/Waleska_Eloi/publication/237035883_Efeito_do_lodo_de_estao_de_tratamento_de_despejos_de_curtume_na_fase_inicial_do_crescimento_do_milho/links/0deec53ac5a0f6d699000000.pdf> Acesso em: 01 jun. 2018.

SILVA, E; FRANÇA, L. P.; NASCIMENTO, M. M. G. S.; ZOPELARO, R. M.; NETO, O. C.; SOARES, R. A. R.; GENESTRA M. **Proposta à prevenção de Riscos Ambientais relacionados ao Tratamento de Superfície com Cromatos.** Pós-Graduação, Cadernos UniFOA, ed. especial, maio, 2008.

SILVA, J. R. R. **Caracterização física-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais dos revestimentos cerâmicos.** Dissertação de mestrado, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

STANGLER, R.L. **Abordagem probabilística na avaliação de depósitos de argila cerâmica,** Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2001.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA J. N. F.; PINATTI, D. G. **Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes - RJ.** Cerâmica vol.46 n.297 São Paulo Jan./Feb./Mar . 2000.