

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO CALÇADO EM PRODUTOS CERÂMICOS DE CONSTRUÇÃO

A. R. VALENTE¹, M. J. PIRES², J. L. AGUIAR³, T. TAVARES⁴ e M. J. FERREIRA⁵

¹ Ph.D. em Ciências Aplicadas ao Ambiente, Director da Unidade de Tecnologias do Ambiente do IDITE-Minho (*Av. Dr. Francisco Pires Gonçalves, 4700 - BRAGA. tel: 053-619470*).

² Eng^a Biológica, Unidade de Tecnologias do Ambiente do IDITE-Minho.

³ Professor Associado do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.

⁴ Professora Associada do Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho.

⁵ Licenciada em Química, Directora da UTM do Centro Tecnológico do Calçado.

RESUMO

Desenvolveu-se um estudo de incorporação de resíduos de couro do sector do calçado em produtos cerâmicos de construção. Resíduos de couro curtido ao crómio de diversas indústrias do calçado foram triturados e incorporados até 5% em peso, na argila de produção de tijolo. Quer os provetes de controlo quer os provetes com incorporação foram submetidos a processos de secagem e cozedura idênticos aos do fabrico de tijolo, efectuando-se ensaios de resistência mecânica (flexão e compressão), eflorescência, determinação do teor em crómio no material ao longo do processo de incorporação e ensaios de lixiviação para análise de crómio nos eluatos. Nos resultados obtidos não se verificaram perdas de crómio por volatilização durante a cozedura e as concentrações de crómio nos eluatos dos ensaios de lixiviação aos provetes incorporados com resíduos são desprezáveis, indicando um processo de estabilização/retenção pelo material cerâmico do constituinte principal que confere perigosidade ao resíduo. Verificou-se uma redução generalizada nas propriedades mecânicas dos provetes-teste, resultante da carbonização do resíduo durante a cozedura, que conduz a um aumento significativo da porosidade do material, sem alterar a sua elasticidade e sem o aparecimento de eflorescências. O decréscimo da massa volúmica dos provetes-teste confere ao material vantagens em termos de isolamento térmico e acústico.

PALAVRAS CHAVE: Resíduos; Couro; Crómio; Incorporação; Cerâmica estrutural.

1 - INTRODUÇÃO

A indústria do calçado origina resíduos de couro curtido ao crómio em larga escala, para os quais não existem ainda soluções económica e ambientalmente consistentes com capacidade para absorver as quantidades nacionais produzidas, estimadas em cerca de 8 850

ton/ano [Ferreira, M. J. 1996]. Soluções de incineração podem conduzir à oxidação de crómio (III) presente nos resíduos a crómio (VI) durante o processo de incineração, havendo a possibilidade de poderem ocorrer perdas de crómio por volatilização e produção de cinzas com teores elevados deste constituinte [Lollar, R. M. 1989]. Soluções de destino final por deposição em aterro requerem o desenvolvimento de sistemas controlados para gestão de lixiviados com teores elevados em crómio, constituindo de igual modo uma solução que não contempla a possibilidade de valorização deste tipo de resíduo. Têm sido apresentadas alternativas de reciclagem e valorização de resíduos contendo crómio resultantes do curtume e do fabrico de couro e seus artigos [Almeida, M. F. e Ferreira, M. J. 1996], das quais são exemplos a produção de aglomerados, produção de colagénio para cosméticos, agentes de curtimenta, fertilizantes e rações, obtenção de energia por biometanização ou ainda obtenção de energia e crómio através de combustão controlada.

Na indústria cerâmica, com produção de uma gama muito variada de materiais, o sector da cerâmica estrutural (telhas e tijolos) poderá reunir condições aceitáveis para a implementação de sistemas de valorização dos resíduos em análise, atendendo aos tipos de processos utilizados e características dos métodos de produção [Robinson, G. C. 1991; Kim, C. *et al.*, 1992; Cotton, J. W. 1993; Janeway, P. A. 1993; Jones, J. T. e Berard, M. F. 1993; Hall, A. 1994; Jones, J. T. 1994; Principi, P. *et al.* 1995]. O estudo desenvolvido pretendeu contribuir para a verificação da viabilidade técnica de incorporação de resíduos de couro curtido ao crómio provenientes da indústria do calçado em materiais cerâmicos de construção estrutural (tijolos) a partir de argila. A estratégia adoptada para os trabalhos experimentais teve como objectivo a avaliação da capacidade da argila de produção de tijolos em incorporar na sua estrutura cristalina espécies metálicas, nomeadamente o crómio, presentes nos resíduos de couro, dando origem a um produto estável, através de um processo tecnicamente viável e economicamente aceitável.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Utilizou-se argila proveniente da região de Braga, pré-preparada (“vermelha” e “preta” numa mistura de cerca de 50% em peso) para produção de tijolos, cedida por uma empresa cerâmica local, para a preparação de provetes em laboratório [Pires, M. J. 1997]. Procedeu-se à determinação da humidade (por secagem a 103-105 °C até peso constante) e peso específico da argila utilizada [NP-83, 1965]. Os provetes controlo foram preparados a partir da secagem prévia da argila, trituração e passagem por peneiro de malha quadrada de 1,12 mm de abertura para evitar a incorporação de partículas de maiores dimensões, nomeadamente areias, ou outras impurezas. Os provetes teste foram preparados de um modo idêntico aos provetes controlo a que se incorporaram, através de um misturador mecânico, os resíduos de couro previamente triturados, provenientes de diversas empresas do sector do calçado, cedidos pelo Centro Tecnológico do Calçado. As taxas de incorporação mássica variaram de 1 a 5% (p/p), conduzindo a pequenas variações das respectivas percentagens de água, de 26% para os provetes controlo a 30% para os provetes testes com 5% (p/p) de

incorporação de resíduo. Todos os provetes são prismáticos, preparados em moldes com dimensões de 16x4x4 cm³.

Os provetes preparados foram submetidos a um processo de secagem e cozedura em mufla com gradiente de temperatura, idêntico à produção industrial de tijolos na região. A secagem caracteriza-se genericamente por cinco etapas durante 48 horas, com um programa de temperatura de 30 a 100°C, seguido pelo processo de cozedura durante um período de cerca de 13 horas, com um programa de temperatura que atinge 1000 °C.

Nos provetes após cozedura efectuaram-se ensaios de resistência à flexão de acordo com o método da carga a meio vão, ensaios de resistência à compressão com uma velocidade de carga de 2400N/s até rotura, ensaios de eflorescência e ensaios de avaliação da retracção hidráulica ao longo do processo de secagem e após a cozedura. Todos os ensaios indicados foram realizados com base na ASTM, 1993 a. Nos provetes efectuaram-se também ensaios de lixiviação [EPA, 1986].

O parâmetro de controlo analítico para a realização deste estudo foi o teor em crómio (Cr total e Cr VI). Nos provetes e nos resíduos de couro, a determinação envolveu uma digestão prévia apropriada do material [BS-1309, 1974; NP-1765, 1985; Watson, C. 1994]. O crómio VI foi analisado por espectrofotometria de absorção molecular [APHA SM, 1995], e o crómio total foi analisado por espectrofotometria de absorção atómica [ASTM, 1993 b].

3 - RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os provetes controlo apresentam uma cor uniforme com as faces homogéneas, com algumas imperfeições devidas à desmoldagem. Os provetes teste têm uma cor uniforme, apresentando poros nas faces e no interior, o que lhes confere características tipicamente alveolares [Principi, P. *et al.* 1995], especialmente nas incorporações de 3 e 5% (p/p), resultantes da carbonização dos resíduos durante a cozedura. O grau de trituração, distribuição granulométrica dos resíduos e eficácia da mistura pode conduzir à ocorrência de coloração mais acentuada em determinadas zonas do provete, devido à carbonização das fibras, cujas cinzas ficam incorporadas na massa de argila.

Os resultados dos ensaios mecânicos apresentam-se nas figuras 1 e 2. Como se pode observar, uma taxa de incorporação de 1% (p/p) representa aproximadamente uma diminuição em 30% na resistência à flexão e de 22% na resistência à compressão, por comparação com os provetes controlo. A diminuição da resistência à flexão apresenta valores relativamente constantes com o aumento da taxa de incorporação, em cerca de 25%. A variabilidade dos resultados obtidos nos ensaios de resistência à flexão enquadra-se no coeficiente de variação do método de ensaio aplicado, fortemente dependente das características dos provetes produzidos (homogeneidade da argila, grau de compactação, distribuição granulométrica dos resíduos e da argila e uniformização da incorporação). A

diminuição da resistência à compressão é mais significativa para taxas de incorporação de 3% e 5% (p/p), com decréscimos relativos aproximadamente de 41 a 46% respectivamente.

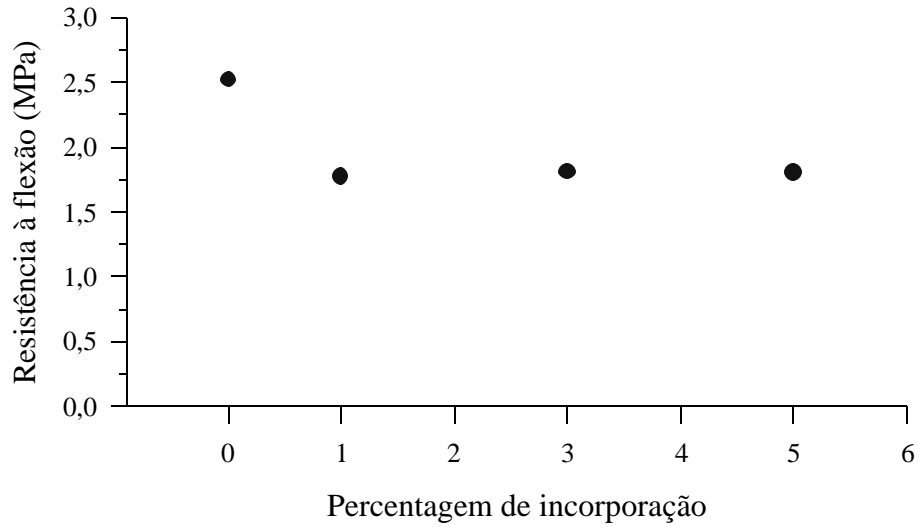


Fig. 1 – Variação dos valores médios do módulo de flexão em função da taxa de incorporação.

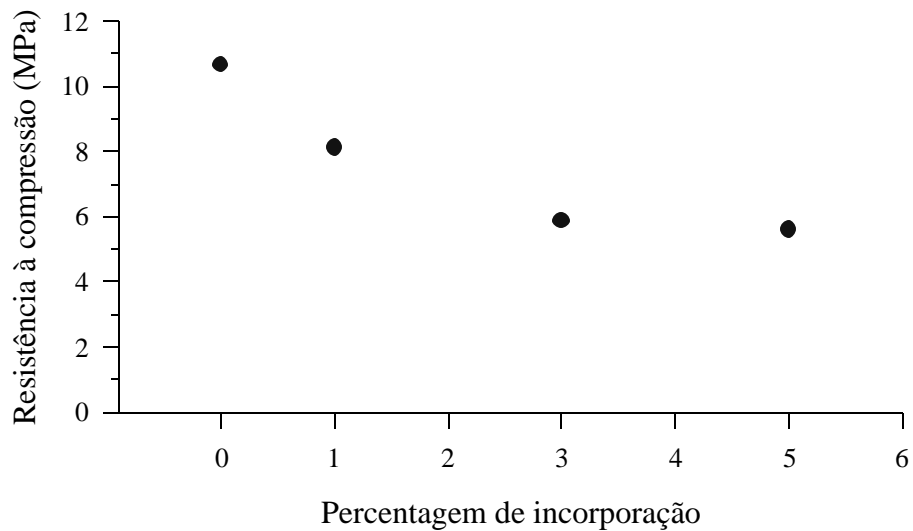


Fig. 2 – Variação dos valores médios do módulo de compressão em função da taxa de incorporação.

Com o objectivo de se avaliar a influência do processo de incorporação nas características de elasticidade da argila, efectuaram-se ensaios de retracção hidráulica em provetes controlo e em provetes teste com a maior taxa de incorporação (5% p/p), durante o

processo de secagem e após a cozedura. O processo de secagem conduziu a valores médios de retracção hidráulica (R_h) de 43670 $\mu\text{m/m}$ para os provetes controlo e de 43137 $\mu\text{m/m}$ para os provetes teste, correspondendo a uma diferença percentual de 1,2%. Após a cozedura os valores médios de R_h foram respectivamente de 45713 $\mu\text{m/m}$ (4,6%) e 46974 $\mu\text{m/m}$ (4,7%), para os provetes controlo e provetes teste. O valor mais elevado obtido para R_h nos provetes teste após cozedura, justifica-se pelas diferenças no volume de água nas respectivas composições (26% de humidade média nos provetes controlo e 31% de humidade média nos provetes teste). Estes resultados situam-se na gama de R_h das argilas mais magras, para tijolos [Verçosa, E. J. 1995], que varia de 1 a 6%. A incorporação de resíduos não altera as propriedades elásticas da argila, não tendo ocorrido qualquer fissura resultante das oscilações de R_h e o comportamento é semelhante nos provetes estudados. Os ensaios de eflorescência não revelaram indicações de eflorescências, quer nos provetes controlo, quer nos provetes teste utilizados para este tipo de ensaio (incorporação 3% p/p), indicando a inexistência de sais nas superfícies dos materiais, que poderiam resultar por reacção à absorção de água.

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação efectuados aos provetes controlo e provetes teste encontram-se no quadro I. Relativamente à concentração de Cr total, pode-se verificar que a incorporação de resíduos na argila não conduz a um aumento do teor deste constituinte nos eluatos. Verificando-se que nos provetes controlo não se detectou Cr (VI) nos eluatos, é razoável admitir-se que o Cr (VI) encontrado nos eluatos dos provetes teste poderá ter origem nos resíduos incorporados, constituindo a maior percentagem do teor em crómio (III e VI) nos eluatos. Não se pode, contudo, concluir se a presença de crómio nos provetes teste resulta essencialmente do Cr (VI) com origem nos resíduos, ou também do crómio (trivalente) eluido da argila. Em qualquer dos casos, as concentrações são suficientemente baixas, se se tomar como referência a gama atribuída a resíduos perigosos ($0,1 \leq [\text{Cr(VI)}] \leq 0,5 \text{ mgL}^{-1}$), na Proposta de Directiva do Conselho relativa à deposição de resíduos em aterros controlados, Projecto nº6. Estes resultados sugerem uma imobilização dos constituintes de crómio na matriz da argila.

Quadro I – Resultados de ensaios de lixiviação.

Percentagem de incorporação	Cr total (mgL^{-1})	Cr VI (mgL^{-1})
0	0,02 a 0,03	*
3	0,03 a 0,04	0,02
5	0,02 a 0,04	0,02 a 0,04

* Inferior ao limite de quantificação do método ($5 \mu\text{gL}^{-1}$).

Poderão no entanto verificar-se perdas de crómio para a fase gasosa durante o processo de secagem e cozedura, para o que se analisaram os teores em crómio total nos resíduos de couro e nos provetes, em dois ensaios independentes com matrizes diferenciadas de argila e resíduos (Quadro II). Esta diferenciação do teor em crómio na argila e nos resíduos, pretendeu considerar a variabilidade possível que se poderá encontrar na composição destes materiais, quando submetidos aos processos de incorporação numa futura escala industrial. Efectuaram-se em seguida ensaios de lixiviação dos provetes, de modo a observar-se a taxa de eluição de crómio para o eluato. Este conjunto de procedimentos permitiu estudar a variação do teor em crómio total ao longo do processo de incorporação, cozedura e lixiviação (figura 3).

Quadro II – Concentração de crómio total

Porcentagem de incorporação	Cr total (g Kg ⁻¹)	
	Ensaio A	Ensaio B
Resíduos de couro	21,80	16,40
Argila	0,08	0,22
3 % *	0,76	--
5 % *	--	1,12

* Concentração de Cr nos provetes após cozedura.

Pela análise dos resultados apresentados no quadro II e na figura 3, pode-se considerar que as perdas de crómio por volatilização durante o processo de secagem e cozedura são desprezáveis. Com efeito, verifica-se que os valores obtidos antes e após a cozedura encontram-se dentro dos limites de variação dos métodos aplicados. No entanto esta hipótese só poderá ser confirmada com a determinação analítica dos respectivos teores em crómio emitidos para a atmosfera durante o processo, quer na fase gasosa quer na forma particulada. Os ensaios de lixiviação permitem concluir que o crómio permanece em grande percentagem na massa não eluída, verificando-se a presença de crómio essencialmente hexavalente nos eluatos dos provetes teste. Este aspecto parece indicar mecanismos de oxidação do crómio presente nos resíduos. A informação recolhida, indica que nos processos industriais de transformação dos curtumes que originaram os resíduos utilizados neste estudo são aplicados apenas sais de Cr (III). Apesar das técnicas analíticas não permitirem a determinação directa de Cr (VI) nos resíduos e nos provetes, o mecanismo de oxidação poderá ocorrer durante o processo de secagem e cozedura ou durante o próprio ensaio de lixiviação, sendo HCrO_4^- , a forma mais provável. Este facto não se considera, no entanto, limitativo pois a massa de Cr (VI) eluída corresponde a uma fracção muito pequena (0,05 a 0,07%) do crómio total presente nos provetes e em concentrações bastante inferiores ao limite tolerado para deposição de resíduos em aterros controlados (0,1 mgL⁻¹ Cr VI).

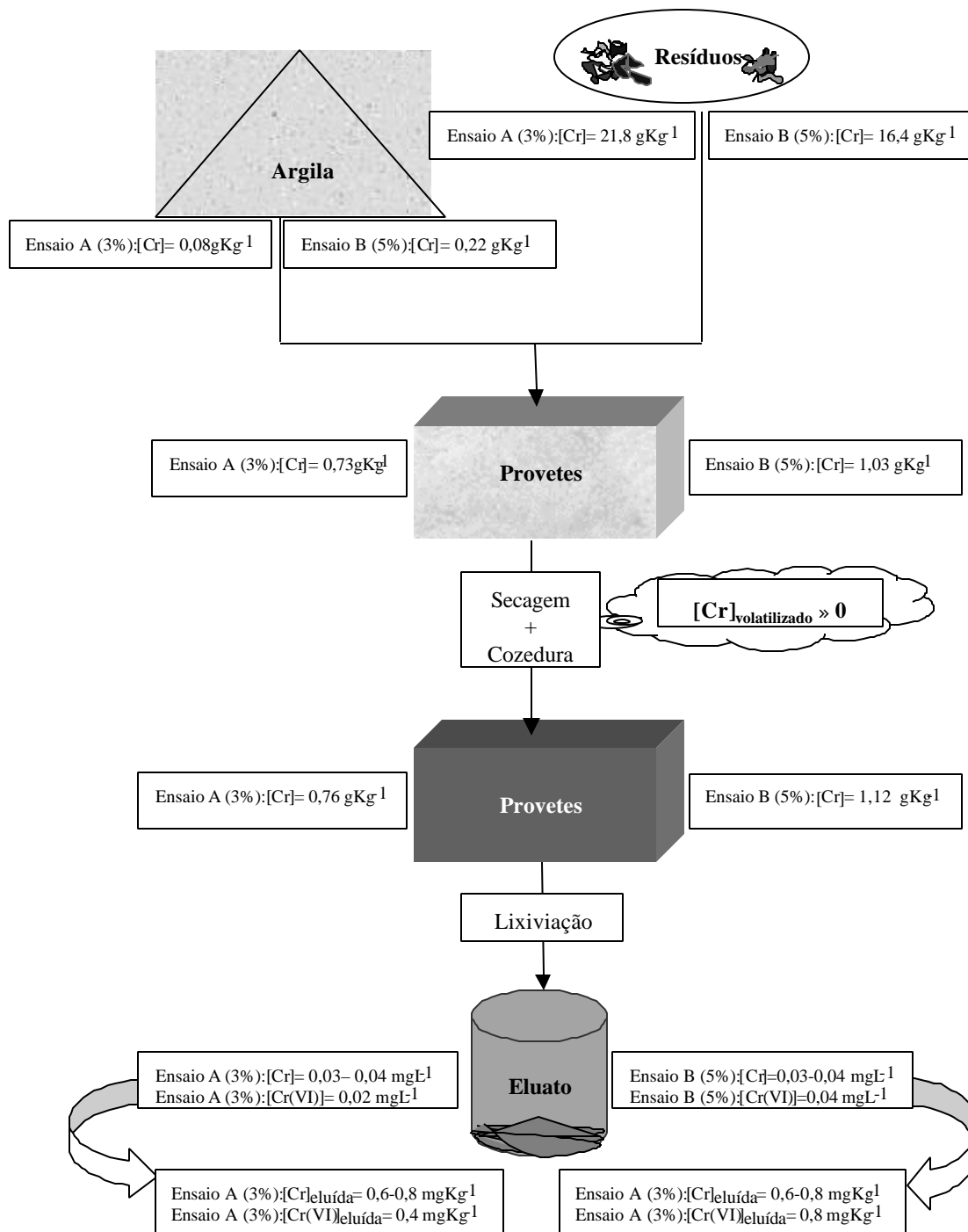


Fig. 3 – Teores em crómio durante as etapas do processo de incorporação e ensaios de lixiviação.

A incorporação em produtos cerâmicos de construção de resíduos de couro curtido ao crómio, originados quer pela indústria do calçado, quer por indústrias que transformem produtos de couro, admite deste modo uma alternativa de valorização tecnicamente viável, obtendo-se um material com características distintas dos produtos tradicionais constituídos apenas por argila. As diferenças encontradas reflectem-se no aspecto morfológico e nas propriedades físicas e químicas. Perdas de crómio por volatilização ou lixiviação não parecem ser limitativas para a implementação das soluções preconizadas neste estudo.

O constituinte crítico deste estudo, o crómio, permanece imobilizado na estrutura da argila resultante da incorporação. A diminuição do peso específico e das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos obtidos sugere incorporações em massa de resíduos que deverão situar-se em cerca de 1 a 3% (p/p), o que em termos de volume de incorporação pode representar 20 a 50%. Os produtos resultantes apresentam características alveolares, sem afectarem a elasticidade do material, nem manifestação de eflorescências, com vantagens em termos de isolamento térmico e absorção acústica. Consideram-se ainda factores importantes no processo em estudo a distribuição granulométrica dos materiais (argila e resíduos) que poderão determinar variações significativas nas propriedades do produto resultante do processo de incorporação. Encontram-se em realização ensaios de incorporação com distribuições granulométricas dos materiais pré-determinadas, introduzindo um novo parâmetro de controlo que é o possível incremento de emissões de COV resultantes da carbonização da fracção orgânica dos resíduos, estando-se a conceptualizar a transposição do processo desenvolvido para uma escala semi-industrial.

Pretendeu-se assim demonstrar a viabilidade da incorporação de resíduos de couro curtido ao crómio em materiais de construção, contribuindo para a resolução de um problema ambiental grave, numa perspectiva económica de valorização de resíduos.

4 - AGRADECIMENTOS

Os autores deste estudo pretendem manifestar o seu agradecimento à empresa Amaro de Macedo – Cerâmicas Lda., a disponibilidade e apoio prestados no âmbito do conhecimento dos processos industriais de fabrico de produtos cerâmicos de construção, assim como na cedência da matéria prima utilizada.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA SM, 1995. *Standard methods for the evaluation of water and wastewater*, Ed. Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E. 19^{ed}, Washington, pp. 3.59-3.60.

- ALMEIDA, M. F.; FERREIRA, M. J. 1996. *Alguns aspectos da incineração de resíduos de couro curtidos ao crómio*. 5ª Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente **2**, 1115-1164.
- ASTM 1993 a. *Standard test methods of sampling and testing brick and structural clay tile*, **04.05**, C 67-93a, pp. 38-44.
- ASTM 1993 b. *Standard test methods for chromium in water*, **11.01**, D 1687-92, pp. 462-464.
- BS-1309, 1974. *Determination of chromic oxide*, pp. 22-24.
- COTTON, J. W. 1993. Ceramic processing to minimise flaws. *Ceramic Industry* **140**, 6, 60-61.
- EPA, 1986. *Extraction procedure toxicity test method – method 1310*, 17 pp.
- FERREIRA, M. J. 1986. *Valorização energética e reciclagem dos resíduos sólidos de couro da indústria do calçado*. Cadernos CTC – Centro Tecnológico do Calçado. 12 pp.
- HALL, A. 1994. Drying technology for today's manufacturer. *Ceramic Industry* **142**, 5, 30-35.
- JANEWAY, P. A. 1993. Basics of extrusion. *Ceramic Industry* **140**, 6, 57-59.
- JONES, J. T.; BERARD, M. F. 1993. Let's talk about combustion. *Ceramic Industry* **140**, 6, 63.
- JONES, J. T. 1994. New emphasis on drying. *Ceramic Industry* **142**, 4, 34-35.
- KIM, C.; KHOLER, A.; MULVANEY, K.; WARNER, L. 1992. Chrome in refractories. *Ceramic Industry* **139**, 4, 57-61.
- LOLLAR, R. M. 1989. *Chromium management for tanneries*. Journal of American Leather Chemists Association **84**, 272-277.
- NP-83, 1965. *Solos. Determinação da densidade das partículas*, 3 pp.
- NP-1765, 1985. *Matérias primas para a indústria vidreira. Areias. Preparação de amostras para análise química e das soluções principais para algumas determinações*, 5 pp.
- PRINCIPI, P.; RUFFINI, E.; ZANARINI, G. 1995. Thermal analysis to optimize the design of the alveolater bricks, in *Advances in Thermal Insulation*, Eurotherm Seminar, **44**, 245-256.
- PIRES, M. J. 1997. *Estudo da viabilidade de incorporação de resíduos da indústria do calçado em produtos cerâmicos de construção*. Relatório final de estágio de licenciatura – Universidade do Minho. 74 pp.
- ROBINSON, G. C. 1991. Structural clay products, in *Engineered Materials Handbook – Ceramics and Glass*, Ed. ASMI, pp. 943-952.
- VERÇOSA, E. 1995. Materiais Cerâmicos, in *Materiais de Construção 2*, Ed. Bauer, L. A. F., pp. 497-499.
- WATSON, C. 1995. Analytical methods for the determination of (trace) metals and other elements, in *Official and Standardized Methods of Analysis*, Ed. The Royal Society of Chemistry, pp. 446-471.