

AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE CROMO E ALUMÍNIO EM MATRIZ CIMENTÍCIA CONTENDO LODO DE CURTUME TRATADO COM COAGULANTE $PG\alpha 21Ca$ E SULFATO DE ALUMÍNIO

Ana Cláudia Ueda¹ (ana.ueda@gmail.com), Cirdelene Sincoski Rubilar¹ (cirdelene@hotmail.com),
Andrea Sartori Jabur¹ (sartorijabur@gmail.com)
1 UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana.

RESUMO

O presente estudo tem por objetivo utilizar lodo seco proveniente de tratamento de efluente de curtume, como adição em argamassa de cimento Portland, visando reaproveitar este resíduo por meio da sua incorporação em materiais de construção civil. O efluente de curtume foi previamente tratado pelo processo de clarificação química utilizando os coagulantes $PG\alpha 21Ca$ e sulfato de alumínio para comparação da eficiência. O lodo proveniente deste tratamento passou por secagem em chapas de aquecimento antes de ser incorporado a argamassa, em frações variando de 0,5 a 2,0% (em massa). Foram realizados ensaios de lixiviação para determinação da concentração de cromo e alumínio. Os resultados mostraram que é possível utilizar 2,0% de lodo seco do tratamento com o coagulante $PG\alpha 21Ca$ na argamassa, na qual ocorreu lixiviação de uma pequena quantidade de cromo total, cerca de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que a legislação vigente estabelece o valor máximo de 5 mg L^{-1} .

Palavras-chave: Lodo, Argamassa, $PG\alpha 21Ca$.

CHROMIUM AND ALLUMINUM LEACHATE EVALUATION FROM CEMENT CONTAINING TANNERY SLUDGE TREATED WITH $PG\alpha 21Ca$ AND ALLUMINUM SULPHATE

ABSTRACT

This study aims to use sludge from tannery wastewater treatment, as additive to Portland cement, to reuse this solid waste by means of incorporation on civil construction materials. Tannery wastewater was previously treated by chemical clarification using coagulants $PG\alpha 21Ca$ and aluminum sulphate to compare efficiency. Sludge originated in this treatment was dried in heating plates before incorporation on cement, on fractions from 0.5 to 2.0% (in weight). Leaching tests were performed to determine chromium and aluminum concentrations. Results showed that it is possible to use 2.0% of dried sludge treated with $PG\alpha 21Ca$, in which occurred leaching of a small amount of total chromium (0.03 mg L^{-1}), below maximum established by legislation (5 mg L^{-1}).

Keywords: Sludge, Cement, $PG\alpha 21Ca$.

1. INTRODUÇÃO

Os curtumes são indústrias que causam elevado impacto ambiental empregando grande quantidade de água utilizada na maior parte de seus processos. Gerando grande volume de efluente, em consequência do tratamento deste efluente, geram grande volume de lodo com altas concentrações de contaminantes.

De acordo com Pacheco e Ferrari (2014) vários compostos químicos podem ser utilizados no processo de beneficiamento do couro, resultando em efluentes com grande quantidade de sólidos em suspensão, podendo conter diversos sais, ácidos, alta turbidez, cromo e/ou taninos, com elevadas concentrações de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) dependendo do curtente utilizado. Estes contaminantes são removidos do efluente por meio do emprego de processos de tratamento que geram o lodo.

No processo de curtimento do couro, um dos curtentes que pode ser utilizado é o sulfato básico de cromo. Assim, o efluente da etapa de curtimento apresenta grande quantidade de cromo, considerado tóxico, classificado como Resíduo Classe I-Perigoso, de acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004).

A clarificação química é o processo mais difundido no tratamento de águas residuais e tem se mostrado eficiente para o tratamento de efluente de curtume (LOFRANO et al., 2006; HAYDAR; AZIZ, 2009; ABER; SALARI; PARSAR, 2010).

No processo de clarificação química, a coagulação é realizada através da adição de coagulantes, principalmente sais de ferro e de alumínio. Desenvolvido pela Nippon Poly-Glu, o coagulante à base de ácido- γ -poliglutâmico, sulfato de cálcio e óxidos, o $PG\alpha 21Ca^{TM}$ é considerado uma ótima opção para a coagulação devido ao alto rendimento, elevada atividade floculante e capacidade para flocular uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos (SHIH; VAN, 2001).

A disposição final de lodos resultantes de processos de clarificação química ainda é um desafio. Lodos de processos que utilizam sulfato de alumínio e de ferro como coagulantes não podem ser dispostos no ambiente, pois estes metais apresentam bioacumulação nos organismos vivos, além de provocar impacto sobre corpos hídricos (NETO et al., 2009). Em excesso, podem causar diversos efeitos adversos à saúde humana, como: mal de Alzheimer, constipação intestinal, hemorragias, complicações renais, diarreia, prevalência de malformações congênitas, nascimentos precoces, abortos, asma, câncer, distúrbios neurológicos e comportamentais em crianças, entre outros (Galvino; Crisponi, 1999; Matsubara; Ferreira, 1997; Martins, 2006).

De acordo com Shen et al. (2017), o tratamento de lodos de curtume para mitigar seu impacto ambiental continua a ser um desafio. Opções para a sua destinação inclui a utilização como fertilizante (SHAOLAN; LINGXIAO; DONG, 2012), como material de alteração do solo (ALLUÉ et al., 2014), em aterros sanitários (ALIBARDI; COSSU, 2016) ou incineração (KAVOURAS et al., 2014). No entanto, a aplicação destes métodos de eliminação, com exceção da incineração, aumenta a concentração de metais no solo afetando a produção agrícola, representando riscos ambientais potenciais e causando poluição secundária. Por isso torna-se importante encontrar meios alternativos para o emprego do lodo de curtume (SHEN et al., 2017).

Os autores Shen et al. (2017) pesquisaram o efeito da adição de lodo de curtume em várias posições em um forno rotativo de co-processamento de cimento e estudaram a capacidade de lixiviação do cromo no cimento produzido.

Uma proposta para adequar este resíduo para sua disposição final é o processo de estabilização por solidificação, inserindo o lodo de curtume em matrizes cimentícias.

Os autores Kameswari et al. (2016) estudaram a solidificação e estabilização de lodo gerado durante o tratamento de águas residuais de curtumes. O processo de solidificação foi realizado utilizando materiais ligantes tais como cimento e cal em várias combinações. Foram realizados ensaios de lixiviação nos blocos para quantificar a lixiviação do cromo e do alumínio.

2. OBJETIVO

Esta pesquisa tem como objetivo a avaliação da incorporação de lodo de curtume seco em matrizes cimentícias, comparando a utilização do lodo obtido por meio da clarificação química com sulfato de alumínio e com $PG\alpha 21Ca$ por meio da quantificação dos metais cromo e alumínio no lixiviado de corpos de prova de argamassa.

3. METODOLOGIA

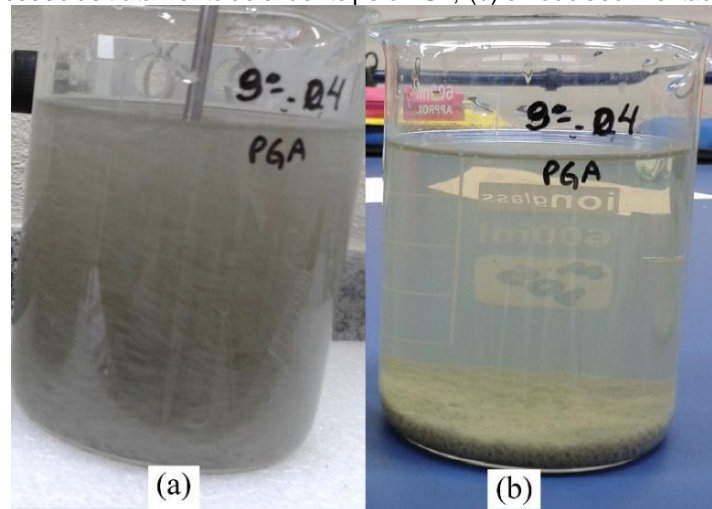
O desenvolvimento da pesquisa foi realizado no Laboratório de Materiais, localizado na UTFPR – Campus Apucarana. Foram estabelecidos os materiais e os traços a serem utilizados, juntamente com o tamanho do molde do corpo de prova e a quantidade de lodo gerada durante o experimento, com o uso do equipamento *Jar Test*. Após a secagem e trituração do lodo em estudo, a quantidade obtida foi apenas de 15 g de massa seca, optando-se pelo uso dos moldes de corpos de prova 5 cm x 10 cm.

Produção do Lodo de Curtume

O lodo foi gerado através do tratamento do efluente de curtume, obtido na cidade de Apucarana – PR. Realizou-se o tratamento preliminar do efluente bruto, com o processo de sedimentação, com o tempo de 60 minutos. Após esta primeira etapa, o sobrenadante foi retirado e coletado em torno de 3 litros, para cada ensaio. Seguiu-se então o processo de clarificação química com a utilização de dois tipos de coagulantes, $PG\alpha 21Ca$ e sulfato de alumínio. As condições operacionais dos ensaios realizados no equipamento *Jar Test* foram de coagulação por 50 segundos com agitação de 140 rpm, floculação por 5 minutos com agitação de 50 rpm, decantação por 60 minutos, o pH foi ajustado para 11 com solução de hidróxido de sódio e a concentração dos coagulantes foram de $0,5\text{ g L}^{-1}$.

Após os ensaios realizados, o lodo gerado (Figura 1) foi coletado e centrifugado. Após este procedimento, o lodo foi secado à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ em estufa, durante 24 horas.

Figura 1: (a) Processo de tratamento do efluente pelo PGA; (b) o Lodo sedimentado após 60 minutos



Fonte: Autores, 2017.

Ensaio de Granulometria

O procedimento para realização do ensaio de granulometria dos agregados seguiu as prescrições da norma NBR NM 248 (ABNT, 2003). Nesse ensaio o conjunto de peneiras utilizadas seguem as recomendações da norma NBR NM-ISO 3310-1 (ABNT, 1997). Dessa forma procedeu-se a realização do ensaio na ordem sequencial: pesagem da amostra de $0,5\text{ kg}$ de massa seca, na estufa à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas (para retirada do material pulverulento), organização das peneiras, inserção do material no conjunto de peneiras, agitação mecânica (Figura 2), pesagem do material retido em cada peneira. Foi determinado a massa unitária do agregado miúdo, para estes procedimentos foi utilizado a norma NBR NM 45 (ABNT, 2006) - Agregados - Determinação da massa unitária e volume de vazios.

Figura 2: Conjunto de peneiras com agitação mecânica



Fonte: Autores, 2017.

Confecção dos Corpos de Prova

Para a confecção dos corpos de prova utilizou-se o molde de aço das dimensões 5 cm x 10 cm (diâmetro x altura), previamente revestidos com uma fina camada de óleo mineral. Os materiais utilizados para o preparo dos corpos de prova foram cimento Portland CP II Z 32 R, areia fina, água (proveniente da Companhia de Saneamento do Estado do Paraná, SANEPAR) e lodo seco de tratamento de efluente de curtume. A Tabela 1 apresenta as quantidades de materiais empregados para o preparo das argamassas de cimento Portland.

Tabela 1 – Proporção de materiais no preparo da argamassa

Proporção de lodo seco (%)	Cimento (g)	Areia (g)	Água (g)	Lodo seco (g)
0	300	600	150	0
0,5	300	600	150	1,5
1,0	300	600	150	3
2,0	300	600	150	6

Foi adotada a relação cimento, areia e água de 1: 2: 0,5 os teores de lodo seco incorporados as argamassas de foram de 0; 0,5; 1,0 e 2,0% (relação à massa de cimento).

O lodo incorporado na argamassa foi proveniente do tratamento com clarificação química com os coagulantes $PG\alpha 21Ca$ e sulfato de alumínio de efluente de curtume. Anteriormente a incorporação, o lodo foi seco em chapa de aquecimento. O tempo de cura dos corpos de prova foram de 7 dias.

O ensaio de lixiviação foi realizado de acordo com a NBR 10005 (ABNT, 2004), a qual consiste na determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, através de dissolução no meio extrator.

Por meio do método da espectrometria de absorção atômica por chama foram determinados os parâmetros cromo total de acordo com a NBR 13814 (ABNT, 1997) e o alumínio de acordo com a NBR 13807 (ABNT, 1997).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O lodo resultante do tratamento com os coagulantes $PG\alpha 21Ca$ e sulfato de alumínio foi caracterizado e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização do lodo de curtume tratado com coagulante PG α 21Ca e sulfato de alumínio

	pH	Cromo total (mg L ⁻¹)
PG α 21Ca	11	10,31
Sulfato de alumínio	11	10,10

Granulometria do agregado miúdo

O resultado obtido da granulometria do agregado miúdo é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultado da Granulometria da areia

Peneira (mm)	Porcentagem Retida (%)	Porcentagem Retida Acumulada (%)
4,8	0,0	0,0
2,4	0,05	0,05
1,2	0,6	0,65
0,6	7,0	7,65
0,3	57,8	65,45
0,15	34,15	99,6
Fundo	0,4	100
Total	100	100

A massa unitária solta da areia foi de 1.530 kg.dm⁻³, a umidade obtida pelo método de *Speedy* (método rápido) foi de 3% e a quantidade de material pulverulento de 2,13%. A areia do experimento foi classificada como areia fina.

Resultados do teste de lixiviação

Os resultados dos testes de lixiviação realizados nas matrizes cimentícias de acordo com a NBR 10005 (ABNT, 2004) são apresentados na tabela 4 e 5, onde ilustram a diferença entre o uso do lodo contendo o coagulante sulfato de alumínio e o PG α 21Ca.

Tabela 4 – Concentração de metais nos lixiviados das matrizes de argamassa contendo lodo seco do tratamento de efluente de curtume com o coagulante sulfato de alumínio

Proporção de lodo seco na matriz (%)	Cromo total (mg L ⁻¹)	Alumínio (mg L ⁻¹)
0	-	-
0,5	0,23	0,00
1,0	0,38	0,21
2,0	0,64	0,33

Observa-se na tabela 4 onde as matrizes de argamassa contendo lodo seco do tratamento de efluente de curtume com o coagulante sulfato de alumínio, que quanto maior a quantidade de lodo adicionado à argamassa, maior será a lixiviação do cromo.

Tabela 5 – Concentração de metais nos lixiviados das matrizes de argamassa contendo lodo seco do tratamento de efluente de curtume com o coagulante PG α 21Ca

Proporção de lodo seco na matriz (%)	Cromo total (mg L ⁻¹)	Alumínio (mg L ⁻¹)
0	-	-
0,5	0,13	0
1,0	0,07	0
2,0	0,03	0

Observa-se na tabela 5 um resultado diferente ao da tabela 4, pois quanto maior a quantidade de lodo seco do tratamento de efluente de curtume com o coagulante PG α 21Ca adicionado à argamassa, menor será a lixiviação do cromo.

As diferentes composições químicas dos lodos com seus respectivos coagulantes influenciam nos resultados de lixiviação, gerando resultados diferentes, porque são combinações químicas de diferentes materiais.

Observa-se que o lodo gerado pelo coagulante $PG\alpha 21Ca$ não apresentou liberação do alumínio após ser inserido na argamassa cimentícia. Na Tabela 4 observa-se lixiviação do alumínio pois este está presente no lodo tratado com o coagulante sulfato de alumínio, já na Tabela 5 a baixa concentração de sulfato de alumínio presente na formulação do $PG\alpha 21Ca$ foi encapsulado na matriz, por isso não houve sua lixiviação.

A norma NBR 10004 (ABNT, 2004) estabelece o limite máximo de 5 mg L^{-1} de cromo total no extrato obtido no ensaio de lixiviação de resíduos sólidos. Os resultados apresentados ficaram muito abaixo do limite máximo estabelecido por esta norma, indicado ser conveniente a adição do lodo de curtume proveniente de tratamento com os coagulantes sulfato de alumínio e $PG\alpha 21Ca$ nas proporções que foram adotadas na presente pesquisa.

A norma não estabelece limite de concentração para o alumínio em extrato de lixiviação.

A viabilidade de incorporação de lodo da indústria de couro foi comprovada por outros autores, como pela pesquisa de Kameswari et al. (2016) onde estudaram a solidificação e estabilização de lodo gerado durante o tratamento de águas residuais de curtumes. Nos ensaios de lixiviação nos blocos confeccionados com cimento, cal, lodo e água, nenhuma lixiviação de cromo foi detectada em cada período de extração que variaram de 2 horas a 90 dias.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo comprova, por meio de ensaios de lixiviação, a viabilidade da incorporação de lodo de curtume seco obtidos pelo tratamento com os coagulantes sulfato de alumínio e $PG\alpha 21Ca$. As baixas concentrações de cromo e alumínio lixiviados indicam que ambos metais foram encapsulados nas matrizes cimentícias.

Esta pesquisa está em fase inicial, o qual deverá passar por maior quantidade de amostragem em relação a inserção dos lodos de efluentes em argamassas cimentícias.

Os resultados obtidos iniciais mostram que é possível a inserção deste lodo em argamassas, porém mais estudos devem ser realizados, como na confecção de protótipos em paredes internas e externa, para no monitoramento anula da ocorrência ou não da liberação dos metais inseridos após o tempo de vida útil do sistema de envelope construtivo.

REFERÊNCIAS

ABER, S.; SALARI, D.; PARSA, M.R. Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. V. 162, p. 127–134, 2010.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 45 - Agregados - Determinação da massa unitária e volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

_____. NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

_____. NBR NM-ISO 3310-1. Peneiras de ensaio – Requisitos técnicos e verificação - Parte 1: Peneiras de ensaio com tela de tecido metálico. Rio de Janeiro, 1997.

_____. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduo sólido. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 13807: Águas - Determinação de alumínio - Método da espectrometria de absorção atômica por chama. Rio de Janeiro, 1997.

_____. NBR 13814: Águas - Determinação de cromo - Método da espectrometria de absorção atômica por chama. Rio de Janeiro, 1997.

ALIBARDI, L.; COSSU, R. Pre-treatment of tannery sludge for sustainable landfilling. *Waste Management*. V. 52, p. 202-211, 2016.

ALLUÉ, J.; GARCÉS, A. M.; BECH, J.; BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. Fractionation of chromium in tannery sludge-amended soil and its availability to fenugreek plants. *Journal of soils and sediments*. V. 14, n. 4, p. 697-702, 2014.

HAYDAR, S.; AZIZ, J. A. Coagulation–flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers. *Journal of Hazardous Materials*. V. 168, n. 2, p. 1035-1040, 2009.

KAMESWARI, K. S. B.; BABU, P. R.; LEKSHMI, B.; KALYANARAMAN, C. Solidification and Stabilization of Tannery Sludge. In: *Recycling of Solid Waste for Biofuels and Bio-chemicals*. Springer Singapore, p. 381-398. 2016.

KAVOURAS, P.; PANTAZOPOULOU, E.; VARITIS, S.; VOURLIAS, G.; CHRISAFIS, K.; DIMITRAKOPULOS, G.P.; MITRAKAS, M.; ZOUBOULIS, A.I.; KARAKOSTAS, TH.; XENIDIS, A. Incineration of tannery sludge under oxic and anoxic conditions: study of chromium speciation. *Journal of hazardous materials*. V. 283, p. 672-679, 2015.

LOFRANO, G.; MERICÇ, S.; ZENGİN, G. E.; ORHON, D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*. V. 461-462, p. 265-281, 2013.

NETO, J.J.G.C.; SIQUEIRA, L.F.S.; BARBIERI, R.; CAVALCANTE, P.R.S.; ROJAS, M.O.A.I. Ensaio de lixiviação para entendimento dos altos teores de metais: Fe e Al em matrizes diversas (turfa, solo de tanque de piscicultura e solo) do Rio Pericumã, Pinheiro – MA. In: *VI Congresso de Meio Ambiente da Associação de Univerisdades Grupo de Montevidéu – AUGM*. São Carlos, 2009.

PACHECO, J. W. F.; FERRARI, W. A. *Guia Técnico Ambiental de Curtumes*. 2. ed. v. 1. CETESB, São Paulo, 2014.

SHAOLAN, Ding; LINGXIAO, Dong; DONG, Pan. Chrome Adsorption Characteristics of Yue Village Soil Fertilized with Tannery Sludge. In: *Proceedings of the 2012 Second International Conference on Electric Technology and Civil Engineering*. IEEE Computer Society, 2012. p. 637-640.

SHEN, D.; HUANG, M.; FENG, H.; LI, N.; ZHOU, Y.; LONG, Y. Effect of waste addition points on the chromium leachability of cement produced by co-processing of tannery sludge. *Waste Management*. V. 61, p. 345-353, 2017.

SHIH, L.; VAN, Y. The production of poly-(γ -glutamic acid) from microorganisms and its various applications. *Bioresource Technology*. V. 79, n. 3, p. 207-225, 2001.