

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE ARGILA COM ADIÇÃO DE RESÍDUO LÍQUIDO DE CURTUME

C.Y.P.Koyanagui, A.R.Salveti

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Depto. de Física – CCET
Cidade Universitária s/n - Caixa Postal 549- CEP 79070-900, Campo Grande-MS;
e-mail: crisypk@yahoo.com.br, salveti@nin.ufms.br

RESUMO

Neste trabalho foi feita a análise das propriedades físicas de corpos de provas moldados com mistura de argila, utilizada para a fabricação de blocos cerâmicos, incorporada com resíduo líquido de curtume, gerado nas etapas finais do processamento do couro de um curtume localizado no município de Campo Grande/MS. Os corpos de prova foram moldados com as seguintes proporções de argila/resíduo líquido: 0, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%. As propriedades físicas dos corpos de prova foram obtidas pelos testes de retração linear, absorção de água, perda de massa ao fogo, porosidade aparente, massa específica aparente e módulo de ruptura à flexão, para diferentes temperaturas de queima: 700°C, 800°C, 900°C, 930°C, 1000°C, 1100°C e 1150°C. Pela análise dos resultados observamos que nas temperaturas de 1100 e 1150°C a resistência à flexão diminui com o aumento da porcentagem de resíduo.

Palavras - chave: argila, resíduo, propriedades físicas.

INTRODUÇÃO

Este trabalho faz um estudo das propriedades físicas de uma argila utilizada na fabricação de blocos cerâmicos, na única cerâmica instalada na cidade de Campo Grande-MS, misturada com resíduo líquido de curtume.

A argila estudada foi coletada no município de Rio Verde de Mato Grosso/MS, na região onde afloram as formações Ponta Grossa e Aquidauana, que afloram numa faixa estreita de direção N-S que se estende de Rio Negro a Pedro Gomes, como mostra a figura 1. Os folhelhos dessa Formação são a principal fonte de matéria-prima para as indústrias de cerâmica vermelha da região norte do estado.

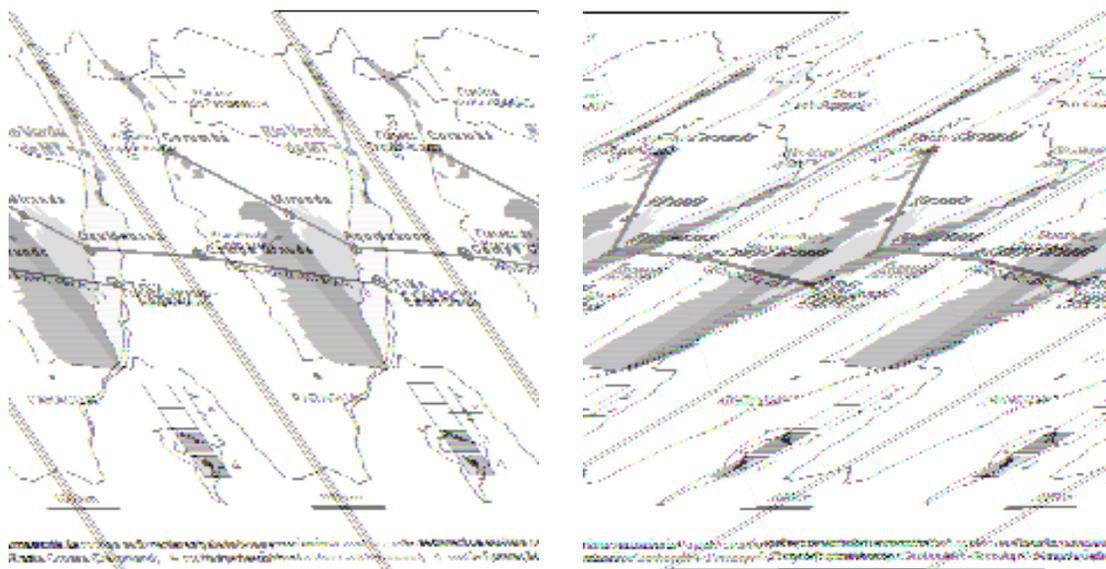


Figura 1: Localização da faixa de afloramentos da formação Ponta Grossa e da Formação Aquidauana em Mato Grosso do Sul.

O resíduo líquido, rico em cromo, é proveniente de um curtume localizado no perímetro urbano da cidade de Campo Grande-MS, gerado nas etapas finais do processamento das peles, durante o píquel e curtimento.

Sendo o píquel a etapa de preparo da pele para o curtimento. O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros^(1,2).

A indústria do couro caracteriza-se pela grande quantidade de resíduos gerados, líquidos e sólidos⁽³⁾. A utilização do resíduo líquido, além de evitar o processamento pelo curtume, até chegar à sua componente sólida, que então é

descartada, substitui parte da água adicionada pela cerâmica no processo de umidificação que antecede a conformação por extrusão.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de argila foram moídas a seco em moinho de bolas giratório com jarro e esfera de alumina e peneiradas até uma granulometria passante na peneira de malha ABNT n°20 (0,850mm).

O resíduo líquido rico em cromo, coletado no curtume, foi trazido em um recipiente de plástico fechado até o laboratório.

Após a moagem as amostras de argila foram misturadas com o resíduo líquido rico em cromo, nas seguintes proporções: 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, estas foram secas na estufa por 24hs.

Tabela 1 – Relação de amostras.

CÓDIGO	AMOSTRAS (%)
A	0
B	10
C	20
D	30
E	40
F	50

Após a secagem as misturas foram umidificadas com aproximadamente 8% de água e então postas a repousar em recipiente hermeticamente fechado para não perderam umidade, no mínimo por 48 horas, após que foram conformados os corpos de prova.

Os corpos de provas foram moldados utilizando-se uma prensa hidráulica laboratorial da marca Gabrielli. O molde utilizado para a confecção dos corpos de prova tem aproximadamente 10,6 cm de comprimento, 6,5 cm de largura e 5,3 cm de altura. Para a confecção de cada corpo, foi utilizado em torno de 80g de amostra (argila/resíduo líquido), onde a mesmo era distribuída uniformemente sobre o molde.

Os corpos recém prensados eram pesados e medidos, postos a secar, ao ar e em seguida eram levados à estufa para secar a 110°C durante 24 horas, denominados secos, quando retirados eram novamente medidos e pesados para

determinação da umidade, massa específica aparente seca (MEA_s), retração linear seca (RL_s) e módulo de ruptura à flexão.

Para queima dos corpos de prova foi utilizado um forno tipo câmara, da marca Brasimet, as temperaturas de queima foram: 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1150°C, com uma taxa de aquecimento da ordem de 10°C/min, permanecendo 30 min a 500°C e duas horas no patamar da temperatura máxima desejada.

Para cada temperatura foram queimados três corpos de prova de cada amostra, após a retirada do forno os corpos queimados eram levados ao dessecador com sílica-gel para resfriar e, ao serem retirados tinham suas dimensões lineares e massas medidas novamente, dados que levaram à obtenção dos valores de volumes, densidades, retrações lineares e perdas de massa ao fogo.

A queima dos corpos de prova a temperatura de 930°C, foi realizada no forno da Cerâmica Campo Grande.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 2 apresenta os teores de umidades dos corpos de provas imediatamente após as prensagens.

Tabela 2 – Teores de umidades das amostras.

Amostras	U (%)
A	9,4
B	8,9
C	9,1
D	9,1
E	9,3
F	8,9

A tabela 3 e a figura 2 apresentam as massas específicas aparentes e as retrações lineares dos corpos de prova de cada amostra, antes das queimas, confeccionados com teores de umidade mostrados na tabela 2. Onde MEA_v é a massa específica aparente dos corpos verde, MEA_{AR} é a massa específica aparente após secos ao ar, $RLAR$ é a retração linear dos corpos de prova após secos ao ar e RL_s é a retração linear dos corpos de prova após secar em estufa (110°C).

Tabela 3 – Massa específica aparente dos corpos de prova, antes das queimas, expressas em g/cm³.

Amostras	MEA _V	MEA _{AR}	MEA _S	RL _{AR}	RL _S
A	2,25± 0,01	2,22±0,02	2,09 ± 0,01	0,28±0,03	0,37±0,02
B	2,24± 0,03	2,20 ± 0,03	1,97±0,44	0,22±0,04	0,31±0,03
C	2,24±0,02	2,22±0,02	2,07±0,01	0,17±0,03	0,29±0,02
D	2,23±0,02	2,20±0,02	1,95±0,43	0,18±0,05	0,25±0,02
E	2,23±0,02	2,21±0,02	2,04±0,02	0,15±0,04	0,23±0,03
F	2,22±0,02	2,09±0,47	2,03±0,03	0,11±0,02	0,22±0,02

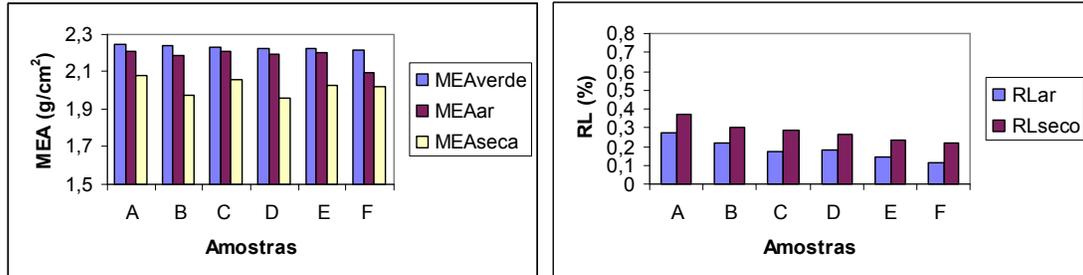


Figura 2 - Gráfico em coluna da massa específica aparente (à esquerda) e retração linear (à direita) dos corpos de prova antes das queimas.

Na tabela 3 e na figura 2 nota-se que a massa específica aparente, densidade aparente, dos corpos de prova diminui de acordo com os processos de secagem (ar, em estufa a 110°C), devido à perda de água livre.

A amostra A apresentou maiores densidades e a amostra F apresentou menores densidades.

Para todas as amostras a variação linear sofre uma retração com perda de água livre, esta variação é mais acentuada para as amostras C e F enquanto a amostra D sofre a menor variação linear.

A tabela 4 apresenta as massas específicas aparentes (MEA_Q) e a 5 as retrações lineares (RL_Q), dos corpos de prova das amostras após a queima em diferentes temperaturas. A figura 3 representa o gráfico da massa específica aparente e retração linear, após queima.

Tabela 4 – Massa específica aparente dos corpos de prova após a queima (MEA_Q), expressas em g/cm³.

Temperaturas	A	B	C	D	E	F
700°C	1,91±0,01	1,91±0,02	1,87±0,02	1,87±0,01	1,84±0,03	1,84±0,01
800°C	1,89±0,02	1,91±0,02	1,88±0,02	1,90±0,05	1,87±0,05	1,85±0,02
900°C	1,93±0,01	1,94±0,03	1,95±0,01	1,93±0,01	1,91±0,01	1,85±0,06
930°C	1,96±0,02	1,95±0,01	1,95±0,01	1,96±0,02	1,96±0,03	1,94±0,04
1000°C	2,01±0,03	2,08±0,04	2,08±0,01	2,11±0,01	2,11±0,02	2,04±0,04
1100°C	2,29±0,05	2,30±0,02	2,34±0,01	2,39±0,04	2,36±0,02	2,38±0,02
1150°C	2,24±0,04	2,38±0,04	2,28±0,09	2,19±0,01	2,09±0,09	2,18±0,08

Tabela 5 – Retração linear dos corpos de prova após queima, expressas em %.

Temperaturas	A	B	C	D	E	F
700°C	-0,15±0,01	-0,16±0,02	-0,15±0,01	-0,13±0,01	0,104±0,038	0,06±0,03
800°C	-0,18±0,01	-0,19±0,02	-0,13±0,07	-0,13±0,03	0,129±0,014	0,14±0,01
900°C	0,27±0,03	0,60±0,17	0,83±0,16	0,85±0,06	0,72±0,11	0,41±0,16
930°C	0,44±0,34	0,64±0,41	1,07±0,38	1,13±0,30	1,30±0,41	1,34±0,50
1000°C	1,49±0,06	2,66±0,39	3,56±0,53	3,69±0,25	3,40±0,41	2,8±0,4
1100°C	4,8±0,2	5,91±0,16	6,97±0,04	7,34±0,06	7,66±0,07	6,16±0,53
1150°C	5,86±0,18	6,62±0,12	6,62±0,62	6,25±0,64	7,52±0,19	6,8±0,7

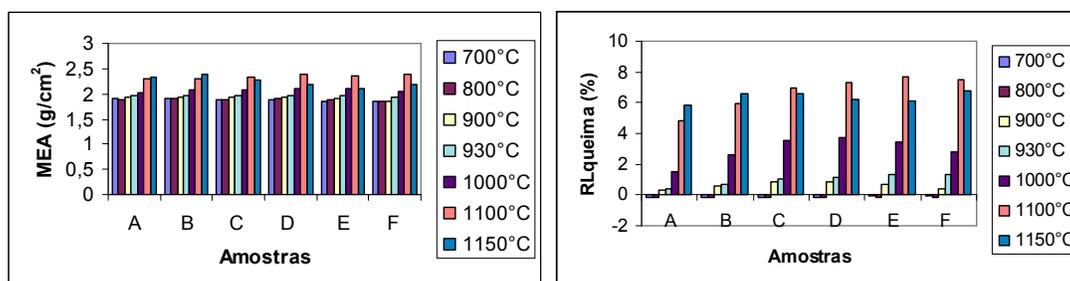


Figura 3 – Gráfico em colunas da massa específica aparente (à esquerda) e retração linear (à direita) dos corpos de prova queimados em diferentes temperaturas.

De acordo com a tabela 4 e o gráfico da figura 3, observa-se que a massa específica aparente aumenta com o aumento da temperatura de queima, de 700°C a 1100°C, para as amostras C, D, E e F. Para a amostra B o mesmo ocorre até a temperatura de 1150°C.

Com o aumento da porcentagem de resíduo na mistura, ocorre uma leve diminuição da massa específica aparente.

Observando a tabela 5 e o gráfico da figura 3, nota-se que para as amostras A, B, C e D ocorreram dilatações entre as temperaturas 700°C-800°C, sendo que no intervalo de 900°C-1150°C ocorreu retração acentuada para as amostras A e B. Já para as amostras C e D ocorreu retração acentuada de 900 a 1100°C e dilatação em 1150°C. Para a amostra E a retração ocorre nos intervalos de temperaturas entre 700 a 1100°C e dilatação em 1150°C. Na amostra F ocorre retração de 700 a 1150°C.

Na temperatura de 930°C pode-se observar uma retração linear conforme a proporção de resíduo foi aumentada.

A maior variação de retração linear foi da amostra E que variou entre -0,104 a 7,52% e a menor variação foi da amostra A que variou entre - 0,15 a 5,86%.

A tabela 5 apresenta a absorção de água (AA) e a 6 da porosidade aparente (PA), dos corpos de prova das amostras após a queima em diferentes temperaturas. A figura 4 representa o gráfico da

Tabela 5 – Absorção de água dos corpos de prova após as queima, expressas em %.

Temperaturas	A	B	C	D	E	F
700°C	15,8±0,3	15,9±0,6	16,7±0,7	16,6±0,3	17,1±0,8	17,0±0,4
800°C	16,2±0,4	15,9±0,2	16,2±0,7	16,2±0,4	16,8±0,4	16,8±0,5
900°C	15,6±0,3	15,8±1,1	15,1±0,2	15,4±0,3	16,0±0,3	16,8±0,3
930°C	14,9±0,2	15,8±0,1	15,0±0,4	14,7±0,3	14,9±0,6	15,4±1,0
1000°C	13,7±0,8	11,8±1,0	10,7±1,6	10,8±0,2	11,0±0,6	12,5±0,5
1100°C	7,6±0,4	6,1±0,5	4,5±0,4	3,4±0,3	3,5±0,3	3,9±0,5
1150°C	5,1±0,1	3,6±0,4	3,9±0,8	4,7±0,9	6,8±1,6	5,1±0,9

Tabela 6 – Porosidade aparente dos corpos de prova após as queima, expressas em %.

Temperaturas	A	B	C	D	E	F
700°C	30,2±0,4	30,2±0,8	31,2±0,9	31,0±0,3	31,5±1,2	31,4±0,5
800°C	30,5±0,5	30,4±0,4	30,5±0,8	30,7±0,2	31,5±0,1	30,9±0,6
900°C	30,0±0,4	30,6±1,7	29,4±0,3	29,8±0,4	30,6±0,4	31,0±0,7
930°C	29,2±0,1	29,39±0,03	29,4±0,5	28,9±0,4	29,2±0,8	29,8±1,3
1000°C	27,6±1,2	24,5±1,7	22,1±2,5	22,9±0,3	23,1±1,0	25,4±0,6
1100°C	17,3±0,8	14,1±1,1	10,0±1,0	8,2±0,6	8,2±0,8	9,3±1,2
1150°C	11,9±0,3	8,6±0,9	8,8±1,3	10,4±1,9	14,1±2,7	11,1±1,4

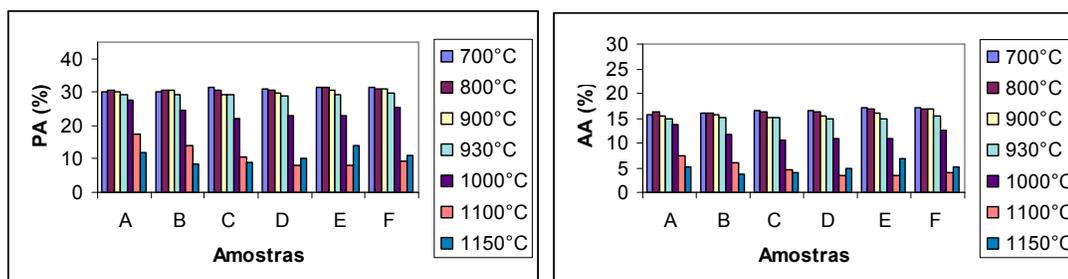


Figura 4 – Gráfico em coluna da absorção de água (à esquerda) e porosidade aparente (à direita) dos corpos de prova após as queimas.

Nota-se na figura 4 que em todas as amostras a absorção de água diminui com o aumento de temperatura. A incorporação do resíduo na massa cerâmica provocou um leve aumento da absorção de água para todas as amostras.

No intervalo de 700°C-930°C, a absorção de água ficou na média de 16%. Entre 1000°C-1100°C as amostras A e B, sofrem uma variação de 6%, com a amostra A caindo de 13,7 para 7,6%. As amostras B e C sofrem variação de 11% para 3% no intervalo de 1000°C-1150°C, enquanto as amostras D, E e F sofrem esta mesma variação no intervalo de 1000°C-1100°C.

Para as amostras D, E e F a porosidade aparente diminui com o aumento da temperatura de queima, até 1100°C, para amostra C o mesmo acontece até a

temperatura de 1150°C. A incorporação do resíduo na massa cerâmica provocou aumento da porosidade.

O menor valor de porosidade aparente de 8,2% foi para a amostra D e E, ocorrendo o mesmo para a absorção de água, na temperatura de 1100°C, já para amostra B esse valor foi de 8,6% na temperatura de 1150°C. Para as temperaturas inferiores a 1000°C a porosidade aparente foi superior a 22%, chegando a 31%.

A tabela 7 apresenta as perdas de massa ao fogo e a 8 o módulo de ruptura à flexão, dos corpos de prova queimados em diversas temperaturas.

Tabela 7 – Perda de massa ao fogo dos corpos de prova após as queima, expressas em %.

Temperaturas	A	B	C	D	E	F
700°C	6,99±0,01	7,27±0,15	7,65±0,09	7,75±0,08	7,87±0,10	7,84±0,07
800°C	7,43±0,01	7,69±0,11	8,16±0,14	8,33±0,06	8,50±0,09	8,43±0,13
900°C	7,96±0,02	8,25±0,05	8,73±0,05	8,86±0,03	9,20±0,05	9,31±0,08
930°C	8,14±0,77	7,35±0,44	7,76±0,50	8,22±0,05	9,01±0,19	9,15±0,56
1000°C	8,13±0,01	8,48±0,03	8,96±0,04	9,14±0,02	9,50±0,02	9,69±0,03
1100°C	8,17±0,03	8,54±0,02	9,01±0,01	9,21±0,01	9,57±0,05	9,75±0,01
1150°C	8,23±0,02	8,61±0,03	9,09±0,01	9,28±0,03	9,55±0,14	9,89±0,03

Tabela 8 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova após as queima, expressas em kgf/cm².

Temperaturas	A	B	C	D	E	F
110°C	38,5±1,1	39,0±7,0	40,0±10,0	50,0±1,0	45,0±6,0	30,0±11,0
700°C	39,0±4,0	31,7±1,7	31,0±4,0	34,0±3,0	30,5±1,1	30,0±2,0
800°C	43,2±2,3	40,9±13,4	55,5±13,1	57,0±3,0	58,2±5,3	44,5±6,1
900°C	105,0±2,0	94,6±17,9	103,6±6,7	100,4±10,0	98,2±8,4	78,5±2,6
930°C	115,0±22,0	111,0±29,0	116,0±19,0	126,2±10,6	106,0±9,0	100,9±20,7
1000°C	149,5±4,4	165,0±6,3	145,9±15,2	144,0±7,0	133,2±13,5	97,1±17,5
1100°C	265,3±20,9	244,6±52,2	215,3±27,5	205,4±36,2	167,0±8,0	162,3±4,5
1150°C	336,5±14,4	318,8±11,1	277,4±45,7	237,0±27,0	169,1±31,2	151,2±16,7

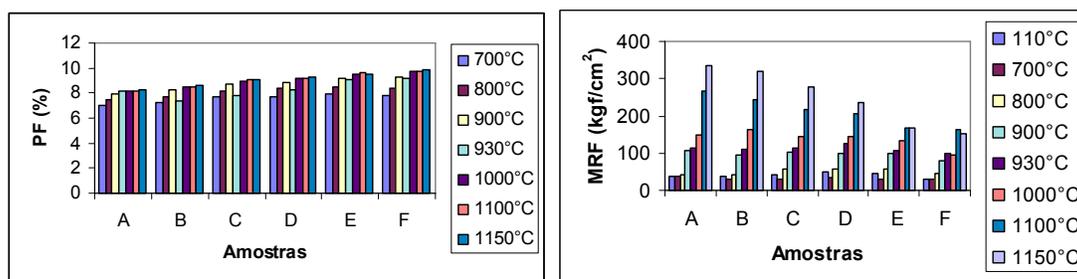


Figura 5 – Gráfico em colunas da perda de massa ao fogo (à esquerda) e módulo de ruptura à flexão (à direita) dos corpos de prova após as queimas.

A figura 5 apresenta os resultados obtidos para a perda e massa ao fogo e o módulo de ruptura à flexão

Observa-se que ocorre perda de massa ao fogo para todas as temperaturas de queima. As amostras B, C, D e F perdem massa continuamente até a temperatura

de 1150°C, sendo esta perda mais acentuada para a amostra F. Para as amostras A e E a perda de massa ocorre entre as temperaturas 700°C-1100°C e esta perda se reduz na temperatura de 1150°C.

Para todas as amostras ocorre uma redução na perda de massa na temperatura de 930°C.

Em 900, 1000, 1100 e 1150°C a perda de massa ao fogo aumenta proporcionalmente ao aumento da proporção do resíduo dentro da massa cerâmica.

Para todas as amostras ocorre uma variação maior no módulo de ruptura à flexão entre as temperaturas 1000°C e 1100°C. Os maiores valores de módulo de ruptura à flexão é da amostra A e B, sendo o maior valor da amostra A com 336,5 kgf/cm² para temperatura de 1150°C e a amostra F possui o menor valor de módulo de ruptura à flexão de 30 kgf/cm² para temperatura de 700°C.

Observa-se que na temperatura de 900, 1100 e 1150°C a resistência à flexão diminui com o aumento da porcentagem de resíduo na massa cerâmica.

As menores resistências aparecem nos corpos de prova que apresentaram alta absorção de água e baixa retração linear de queima.

À medida que vai aumentando a temperatura aumenta o módulo de ruptura à flexão. (Isso só não ocorreu para a amostra F na temperatura de 930°C).

Observa-se que todas as amostras apresentaram uma baixa resistência na temperatura de 700°C e 800°C, sendo que na mesma temperatura essas mesmas amostras apresentaram os maiores valores de absorção de água.

Tomando como referência os valores limites de Resistência à Flexão para materiais cerâmicos, segundo o Laboratório de Cerâmica do IPT (Tabela 9), percebe-se que, à temperatura de 110°C, a resistência atingida foi suficiente para fabricação de tijolos, blocos furados e telhas.

Tabela 9 – Valores limites para produtos estruturais cerâmicos adotados pelo Laboratório de Cerâmica do IPT/SP

	Tijolos maciços	Blocos furados	Telhas
Módulo de ruptura à flexão, após secagem a 110°C	Mínimo de 15kgf/cm ² ou 1,5MPa	Mínimo de 25kgf/cm ² ou 2,5MPa	Mínimo de 30kgf/cm ² ou 3MPa
Módulo de ruptura à flexão, após queima	Mínimo de 20kgf/cm ² ou 2MPa	Mínimo de 55kgf/cm ² ou 5,5MPa	Mínimo de 65kgf/cm ² ou 6,5MPa
Absorção de água	Sem especificação	Máximo de 25%	Máximo de 20%

À temperatura de 700°C nenhuma amostra atendeu as especificações. Em 800°C as amostras A, B e F atenderam as especificações somente para tijolos e as amostras C, D e E atenderam as especificações para tijolos e blocos furados.

Para as demais temperaturas todas as amostras atenderam as especificações para tijolos, blocos furados e telhas.

CONCLUSÃO

A amostra de argila estudada é proveniente da cidade de Rio Verde de Mato Grosso/MS, misturada com um resíduo líquido de curtume, rico em cromo e proveniente de um curtume localizado na cidade de Campo Grande/MS.

No que se refere à absorção de água, todas as amostras nas diferentes temperaturas atenderam as especificações adotadas pelo Laboratório de Cerâmica do IPT.

Os resultados do módulo de ruptura à flexão mostraram que à temperatura de 110°C, a resistência atingida foi suficiente para fabricação de tijolos, blocos furados e telhas. À temperatura de 700°C nenhuma amostra atendeu as especificações. Em 800°C as amostras A, B e F atenderam as especificações somente para tijolos e as amostras C, D e E atenderam as especificações para tijolos e blocos furados.

A reatividade das amostras, após acréscimo de resíduo líquido na argila, foi pouco alterada, o que podemos concluir que o resíduo poderia substituir totalmente a água utilizada na umidificação da argila antes da extrusão. Umidade esta que varia de 16 a 30% conforme a extrusora e o tipo de argila utilizada⁽⁴⁾.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Capes, pelo financiamento do projeto e pela concessão das bolsas de mestrado.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PACHECO, J. W. F. **Curtumes** – São Paulo: CETESB, 2005.
- (2) MOREIRA, M. V; TEIXEIRA, R. C. **Estado da arte tecnológico em processamento do couro**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS, 2003.

(3) BASEGIO, T. M; BERUTTI, F. A; BERGMANN, C. P. Inertização de resíduos de curtume através do processo de ceramização. In: **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Florianópolis: ABC, 2001.

(4) **Noções Básicas do Processo Produtivo de Cerâmica Vermelha**. SENAI Piauí, 2007.

(5) SECRETARIA DE PLANEJAMENTO E COORDENAÇÃO GERAL. **Atlas Multirreferencial do Estado de Mato Grosso do Sul**. Campo Grande-MS, 1990.

ANALYSIS OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF CLAY WITH ADDITION OF LIQUID
RESIDUE OF CHROME OF TANNING

ABSTRACT

In this work it was done the analysis of the physical properties of samples molded with mixture of clay, utilized for the manufacture of ceramic blocks, incorporated with liquid tannery waste that was brought into existence in the final stages of processing of the leather from a tannery located in Campo Grande/MS. The samples were molded with the following proportions of clay/ liquid residue: 0,10%; 20%; 30%; 40% e 50%. The physical properties of the samples were gained from the tests of linear retraction, water absorption, weight loss with fire, apparent porosity, term apparent density and flexion rupture modulus, for different temperatures of firing: 700°C, 800°C, 900°C, 930°C, 1.000°C, 1100°C and 1150°C. Through the analysis of the results, we observed that in the temperatures of 1100°C and 1150°C the resistance of bending decreases with the increase of the residue percentage.

Key words: clay, residue, thermal analysis.