



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS - FEA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS - DEA**

## **Estudo do Reaproveitamento do Cromo (III) em Indústrias de Curtimento de Couro.**

**Autor: Jean Carlo Alanis**

**Orientador: Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre**

### **PARECER**

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Jean Carlo Alanis, aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de agosto de 1999.

Campinas, 31 de agosto de 1999

  
Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre  
Presidente da Banca

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção de título de **MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Campinas, julho de 1999

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:			
V.	Ex.		
TCMBO BC/	38.764		
PROC.	229/99		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
VALOR R.B.	11,00		
DATA	29/09/99		
N.º CPD			

CM-00134350-3

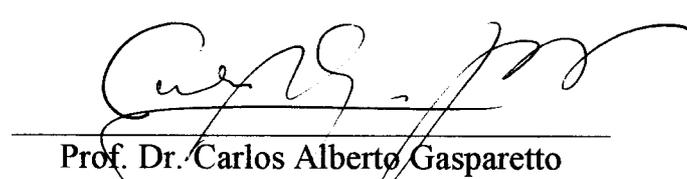
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

AL12e	<p>Alanis, Jean Carlo</p> <p>Estudo do reaproveitamento do cromo (III) em indústrias de curtimento de couro / Jean Carlo Alanis. – Campinas, SP: [s.n.], 1999.</p> <p>Orientador: Ranulfo Monte Alegre</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.</p> <p>1.Cromo. 2.Resinas de troca iônica. 3.Processos. 4.Curtimento. 5.Adsorção. 6.Resíduos industriais. I.Alegre, Ranulfo Monte. II.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.</p>
-------	--

**BANCA EXAMINADORA**

  
Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre

( Orientador )

  
Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto

( Membro )

  
Prof. Dr. Luiz Antônio Viotto

( Membro )

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda E. X. Murr

( Membro )

“ É melhor tentar e falhar, que  
preocupar-se e ver a vida passar.  
É melhor tentar, ainda que em vão,  
que sentar-se fazendo nada até o final.  
Eu prefiro na chuva caminhar, que em  
dias tristes em casa me esconder.  
Prefiro ser feliz, embora para muitos  
louco, que em conformidade viver.  
É melhor amar, mesmo sem ser  
amado, que viver sem saber o que é o  
amor...”

Martin Luther King

Aos meus amados pais, Gilberto e Eudeuza, pelo amor, carinho, apoio, pela vida, confiança e por tudo mais que me foi dado ao longo desses anos. Vocês foram e sempre serão minha força, minha razão e inspiração para ir cada vez mais longe. À vocês, todo o meu amor, gratidão e respeito. Amo vocês.

À minha irmã querida, Gislaine (carinhosamente, Gigi), pelo carinho, apoio, amizade, por ser mais que uma irmã. À você, meu amor, respeito, carinho, apoio incondicional e um cheirinho.

Às minhas grandes e queridas amigas Denise, Márcia e Alline por serem pessoas iluminadas e abençoadas com os mais sublimes dons que um ser humano possa ter, pela transparência, colo, sorrisos mil, alto astral, carinho, amizade, choro, conselhos e uma lista infindável de coisas que adorei viver com vocês.

À Mara (minha Neguinha) pelo sorriso marfim, amizade, loucuras e carinho.

Aos meus amigos de mestrado Carmem Müller, Patrícia, Mariana, Éder, Suzi, Luciana, Maria Cristina, Guilherme, Daniel, Sueli, Luciano, pela colaboração nos estudos, risadas e bate-papo nos corredores.

Aos meus grandes amigos Classius (Caco), Ana Claudia (tia Claudinha), Marcos Paixão, Fátima (Fatiminha), por compartilharem a magia e a alegria de uma amizade sincera e feliz. Amo vocês !

Aos amigos Walter, Tadeu, Sávio e Marcelo pelas noitadas, aventuras, momentos descontraídos e amizade incomum.

Às minhas grandes amigas Ticiane e Fátima (cantora) pelas descobertas, por compartilharem de sua compreensão, carinho, alegria de seus sorrisos, a leveza de suas almas e tudo mais a que um amigo tem direito. Á vocês meu amor e um denço.

Aos meus avós paternos Aniano e Umbelina pelo apoio incondicional, preocupação e força. À vocês toda minha admiração e amor.

Aos meus avós maternos Antônio (*in memoriam*) e Ana (*in memoriam*) pelos exemplos de caráter, humildade, carinho e força de vontade. À vocês minhas saudades, amor e admiração.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Ao Prof. Ranulfo Monte Alegre pela orientação, oportunidade, amizade, paciência, sem as quais não seria possível a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Antônio Carlos Gasparetto, Dr<sup>a</sup> Fernanda E. X. Murr, Dr. Luiz Antônio Viotto pela compreensão, paciência e preciosas dicas e correções que ajudaram a melhorar este trabalho.

Ao Curtume Orlando – Franca pelo fornecimento da matéria-prima.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Prof. Dr. Rodnei pela concessão do uso do Espectrofotômetro. E ao pessoal do LACEA, pela atenção, carinho, dicas e confiança. Agradecimentos especiais ao Marcos Lanza, pela paciência, ensinamentos e ajuda “de todas as horas”, imprescindível para a realização do trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Tratamento de Resíduos e Fermentação, Tânia, Mauro, Simone, Romildo, Ássima, Marcelo, Álvaro, Celso e D. Maria, pela amizade, companheirismo e confiança.

Ao meu amigão Vladimir, pelo companheirismo, amizade, paciência, cumplicidade, risadas, choros, momentos descontraídos e por me aguentar muito mais do que um amigo comum aguentaria. Saudades de você !

Ao meu novo amigo Bruno, pela atenção, amizade, compreensão, paciência, ajuda “de todas as horas” e muito mais.

Ao Samuel pelo carinho, pela ajuda nas “horas de desespero”, pela amizade, pela dedicação, pela preocupação, pelas sábias palavras de carinho e auto-estima, por me aproximar novamente de Deus, por me fazer acreditar mais em mim. Para você um lugar para sempre em meu coração.

Ao Robson Douglas, pelo carinho, pelos momentos felizes, pelas inspirações, pelas loucuras, pela amizade, por ser mais que um simples amigo e pelas experiências que me mostraram o quanto é importante viver e demonstrar os nossos sentimentos. À você, o meu carinho e muitas saudades !

À toda minha família pela motivação e interesse de sempre.

À todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Àqueles que, por razão desconhecida, não me “compreenderam” e fizeram algo que tenha me magoado, deixo o meu agradecimento por me fazerem crescer ainda mais como ser humano e a desenvolver um dom que poucos possuem : “O PERDÃO”.

# ÍNDICE

<b>RESUMO</b> -----	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> -----	<b>ii</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>iii</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> -----	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> -----	<b>8</b>
2.1 – O mercado de peles no Brasil-----	8
2.2 – O processo de industrialização do couro-----	9
2.3 – Origem dos resíduos-----	13
2.4 – Características dos resíduos-----	15
2.5 – Métodos de tratamento de efluentes de curtumes-----	16
2.6 – Cromo-----	19
2.6.1 – Propriedades químicas e ocorrências-----	19
2.6.2 – Toxicidade do cromo-----	20
2.7 – Estudos realizados sobre o cromo em resíduos de curtumes-----	22
2.8 – Resinas de troca-iônicas-----	27
2.8.1 – A Matriz-----	30
2.8.2 – Tipos de Trocadores-----	31
2.8.2.1 – Trocadores Inorgânicos Naturais-----	31
2.8.2.2 – Trocadores Inorgânicos Sintéticos-----	31
2.8.2.3 – Trocadores com Matriz Orgânica Natural-----	32
2.8.2.4 – Trocadores Orgânicos Sintéticos-----	33

2.8.3 – Capacidade de troca-iônica-----	34
2.8.4 – Seletividade-----	35
2.8.5 – Eluição-----	36
2.8.6 – Técnicas Experimentais-----	37
<b>3 – MATERIAL E MÉTODOS-----</b>	<b>39</b>
3.1 – Origem do lodo de cromo-----	39
3.2 – Preparação da amostra-----	39
3.3 – Determinação de sólidos totais do lodo-----	40
3.4 – Umidade do lodo-----	41
3.5 – Solubilização do cromo-----	42
3.6 – Precipitação do cromo-----	42
3.7 – Análise dos precipitados e dos sobrenadantes-----	43
3.8 – Análise do tempo de sedimentação-----	43
3.9 – Adsorção do cromo em resinas-----	44
3.10 – Adsorção do cromo em carvão ativado-----	45
3.11 – Análise em espectrofotometria de absorção atômica-----	45
3.12 – Caracterização do efluente de curtume-----	47
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO-----</b>	<b>48</b>
4.1 – Origem do lodo-----	48
4.2 – Preparação da amostra-----	48

4.3 – Determinação de sólidos totais do lodo-----	49
4.4 – Umidade do lodo-----	50
4.5 – Solubilização do cromo-----	51
4.6 – Precipitação do cromo-----	55
4.7 – Análise dos precipitados e dos sobrenadantes-----	58
4.8 – Análise do tempo de sedimentação-----	59
4.9 – Adsorção do cromo em resinas-----	61
4.10 – Adsorção do cromo em carvão ativado-----	65
4.11 – Análise em espectrofotometria de absorção atômica-----	66
4.12 – Caracterização do efluente de curtume-----	66
<b>5 – CONCLUSÕES-----</b>	<b>69</b>
<b>6 – SUGESTÕES-----</b>	<b>70</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----</b>	<b>71</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Produção de couro no Brasil-----	7
Tabela 1.2 – A evolução do consumo de couro bovino no Brasil-----	8
Tabela 1.3 – Perfil do consumo mundial de couro-----	8
Tabela 3.1 – Diluições dos padrões de cromo, cálcio e ferro-----	48
Tabela 3.2 – Diluições dos padrões de alumínio-----	48
Tabela 4.1 – Percentagem de sólidos totais na amostra bruta-----	52
Tabela 4.2 – Percentagem de umidade das amostras-----	52
Tabela 4.3 – Volume e equivalente de ácido sulfúrico gasto na solubilização-----	54
Tabela 4.4 – Volume de NaOH gasto na precipitação do cromo da solução 01---	58
Tabela 4.5 – Volume de NaOH gasto na precipitação do cromo da solução 02---	58
Tabela 4.6 – Volume de NaOH gasto na precipitação do cromo da solução 03---	58
Tabela 4.7 – Volume de NaOH gasto na precipitação do cromo da solução 04---	59
Tabela 4.8 – Adsorção em Resina Amberlite IRP-88-----	66
Tabela 4.9 – Adsorção de cromo em carvão ativado-----	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Tratamento de Efluentes de Curtumes praticado atualmente-----	5
Figura 2.1 – Processo de Industrialização de couros-----	9
Figura 2.2 – Fluxograma do Processo de Curtimento de Couro-----	15
Figura 2.3 – Melhor Tratamento de Resíduos de Curtumes na atualidade-----	18
Figura 4.1 - Curvas de Sedimentação para Diferentes pH (solução 02)-----	62
Figura 4.2 - Curvas de Sedimentação para Diferentes pH (solução 03)-----	62
Figura 4.3 - Curvas de Adsorção de Cromo em Resina Amberlite 200-----	65
Figura 4.4 - Análise do Efluente de Curtume com Filtro de Celulose-----	69
Figura 4.5 - Análise do Efluente de Curtume sem Filtro de Celulose -----	70

## RESUMO

O propósito deste trabalho foi desenvolver um método de remoção de cromo trivalente de resíduos de curtumes através de resinas de troca-iônica, na tentativa de reduzir a presença deste metal nos resíduos e diminuir os custos do processo convencional, após ajuste de concentração. O precipitado de cromo (III) foi solubilizado com ácido sulfúrico diluído (2,0 N) e concentrado sendo o licor obtido filtrado para eliminar as impurezas (sangue, gorduras, pedaços de peles, pêlos e restos de proteínas). Após esta solubilização, o licor foi reprecipitado com hidróxido de sódio (4,0 M) para obter hidróxido de cromo e o comportamento do precipitado foi analisado em relação ao tempo de sedimentação e compactação. Nestes testes de solubilização e precipitação quatro quantidades diferentes de lodo (33 g, 67 g, 99 g e 130 g) foram escolhidas de modo aleatório, e para cada uma destas amostras diferentes pH, variando de 8 a 14, foram estudados. Os melhores tempos de sedimentação e compactação foram obtidos na faixa de pH foi de 8 a 10. Os parâmetros levados em consideração foram a forma do precipitado, sua consistência e as cores dos precipitados e sobrenadantes. Para pH acima de 10, o hidróxido de cromo se redissolve devido ao caráter anfótero deste composto. Em testes de sedimentação em provetas foi observado que as melhores condições ocorreram com 67 g de lodo em 430 g de suspensão e pH 8,0. O licor obtido na solubilização, após ajuste do pH, foi passado através de colunas com resinas (Amberlite 200 e Purolite C-106) para reter o cromo em solução e curvas de adsorção foram levantadas. Foi determinada também a quantia de íons necessária para saturar carvão ativado e resina Amberlite IRP-88.

## ABSTRACT

The purpose of this work was develop a method of removal and recovery of trivalent chromium from tanneries wastewater through ions exchange resins to reduce the concentration of this ion in wastewaters and the costs of the conventional tanneries process, after concentration adjustment. The chromium (III) precipitate was solubilized with diluted (2 N) and concentrated sulfuric acid and the liqueur obtained was filtered to eliminate impurities (blood, fats, skin pieces, hair and rests of proteins). The liqueur obtained after solubilization with concentrated sulfuric acid was reprecipitated with sodium hydroxide (4 M) to obtain chromium hydroxide and the precipitate sedimentation and compacting were analyzed. In these solubilization and precipitation tests four different amounts of sludge ( 33 g, 67 g, 99 g and 130 g ) were chosen in a random way. For each sample different pH varying from 8 to 14 were studied. The best results were obtained in pH between 8 to 10. The parameters taken in consideration were the precipitated form, its consistency and color of the supernatant. It was observed that for pH above 10 the chromium hydroxide redissolved due the amphoteric character of this compound. In sedimentation tests was verified that the best condition occured with 67 g of sludge in 430 g of suspension and pH 8,0. The liqueur obtained after solubilization and pH adjustment was passed through colluns containing resin (Amberlite 200, Purolite C-106) to retain the chromium in solution and curves of adsorption were lifted up. It was also determined the necessary ions quantity to saturate activated coal and Amberlite IRP-88 resin.

## NOMENCLATURA

$K_D$  = Coeficiente de distribuição

$a$  = Atividade das formas indicadas

S.T. = Sólidos Totais (mg/L)

A = Peso da cápsula de porcelana + amostra seca (mg/L)

B = Peso da cápsula de porcelana (mg/L)

V = Volume da amostra (L)

U% = Percentagem de umidade

$M_1$  = Massa do lodo úmido (g)

$M_2$  = Massa do lodo seco (g)

## 1 - INTRODUÇÃO

O acelerado desenvolvimento ocorrido nos últimos anos, consequência da implantação de uma sociedade eminentemente industrial, tem gerado como subproduto a existência de graves problemas ambientais. Com a atual preocupação com o bem estar funcional do meio ambiente, de forma que o crescimento e o desenvolvimento industrial possam ser compatíveis com a preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento dos efluentes se fazem necessárias, a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência e à qualidade ambiental.

A poluição de natureza inorgânica, originada principalmente pela presença de efluentes contendo metais pesados, é atualmente um dos mais sérios problemas na área ambiental. Metais pesados são tóxicos, até mesmo em baixíssimas concentrações, e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos, descartando-se, então, a possibilidade da descarga deste efluente na rede pública para tratamento conjunto com o esgoto doméstico.

Devido ao efeito acumulativo, os metais pesados, uma vez atingindo as águas de um corpo receptor, se concentram em cada nível trófico da cadeia alimentar. Em vista deste fenômeno, denominado de Amplificação Biológica, o lançamento de despejo, mesmo com concentrações muito reduzidas destes componentes, que não são necessariamente letais para um indivíduo, tornam-se potencialmente letais para a população de um dado ecossistema, sendo por esta razão classificados como um dos grupos mais críticos do ponto de vista ambiental (PATTERSON, 1977).

A remoção dos metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através da utilização de diversos processos, tais como : precipitação por via química, adsorção em carvão ativo, ultrafiltração, osmose reversa e troca iônica, dentre outros.

O processo mais comumente empregado refere-se à precipitação química devido a sua relativa simplicidade operacional, mas apresenta sérios inconvenientes relacionados com o grande volume de lodo gerado, o qual é dispendioso para se descartar apresentando, em alguns casos, elevada periculosidade. Ademais, apresenta limitada capacidade de remoção dos metais pesados contidos no efluente, de forma que os limites estabelecidos pela legislação ambiental podem ser atingidos.

A indústria de curtimento de couro foi por longo tempo estigmatizada com imagem nociva devido às grandes quantidades de resíduos que produz, sólidos e líquidos, ocasionando odores desagradáveis. Deve ser reconhecido, todavia, que dadas às características carnívoras da maioria das sociedades e a inexistência de uma solução alternativa para a disposição dos couros e peles gerados pelo abate de animais, a indústria de curtumes desempenha um importante papel social quando prevê uma utilização econômica para esses materiais. Esses couros e peles, se não processados pelos curtumes, constituiriam um grave risco ambiental pela sua putrefação nas cercanias dos abatedouros e frigoríficos.

Existem dois principais tipos de resíduos de curtumes :

- a) os constituintes das peles cruas, que são necessariamente removidos ou transformados durante o processo de curtimento; pêlos ou lã, colágeno, gorduras naturais, recortes, resíduos de rebaixamento, etc.
- b) produtos químicos residuais do processo de curtimento.

Pela tecnologia atual os resíduos mencionados no item anterior são inevitáveis e o principal objetivo hoje é a utilização econômica ou eliminação dos mesmos, com prejuízo mínimo ao meio ambiente.

Em países como o Brasil, existem poucas estações de tratamento de esgotos industriais e, portanto o efluente industrial é despejado diretamente nas águas superficiais. O efeito poluidor causado pelos despejos dependerá, preponderantemente, da vazão do corpo receptor e, conseqüentemente, de sua capacidade de diluição e absorção desta carga com mínimo prejuízo ecológico.

O cromo, na forma hexavalente, possui efeitos nocivos à vida aquática. Embora os peixes sejam relativamente tolerantes ao cromo, outras formas de vidas mais sensíveis não o são. Todavia, os despejos de curtume apresentam cromo na forma trivalente, que é menos tóxica, além do que, em circunstâncias normais de pH para águas residuárias de curtume (8-10), esse cromo presente se encontrará na forma de precipitados e nas condições normais dos corpos receptores (pH~ 7,0) esse cromo dificilmente pode ser redissolvido (JOST, 1989).

Embora haja profissionais ligados à indústria do couro, que argumentem que todo o cromo utilizado no processo de curtimento é  $\text{Cr}^{+3}$ , enquanto o tipo de cromo tóxico seria o  $\text{Cr}^{+6}$ . O fato é que, porque o  $\text{Cr}^{+3}$  é menos reativo e lixiviável que o  $\text{Cr}^{+6}$ , isso não significa que não seja tóxico. Além disso esses dois tipos de cromo, formam na natureza um ciclo relativamente complexo, onde o  $\text{Cr}^{+3}$  é oxidado por sais de manganês a  $\text{Cr}^{+6}$ .

Considerando-se então, que a maioria dos processos de tratamento para eliminação de sulfetos de efluentes de curtumes utilizam sais de manganês, é irrefutável a gravidade do problema.

As etapas do tratamento de efluentes de curtumes são as seguintes :

a - ) Tratamento primário :

- processos físicos : gradeamento, remoção de gorduras, sedimentação de sólidos grosseiros, etc.
- processos químicos e físico-químicos : precipitação, oxidação, recuperação de reagentes, coagulação, floculação, etc.

b - ) Tratamento secundário :

- processos biológicos : lagoas de estabilização, lodos ativados ou leitos percoladores.

c - ) Tratamento terciário :

- processo de polimento : lagoas de polimento, filtração (brita, areia e carvão ativado), resinas de troca iônica, osmose reversa ou ultrafiltração, eletrodialise e lagoas de maturação.

A recuperação de reagentes não é efetuada pela maior parte dos curtumes brasileiros, e os processos de tratamento terciário têm-se mostrado, ou economicamente inviáveis, ou de difícil aplicação técnica.

O tratamento mais eficiente de efluentes de curtumes praticado na atualidade está representado na figura 1.1 seguir :

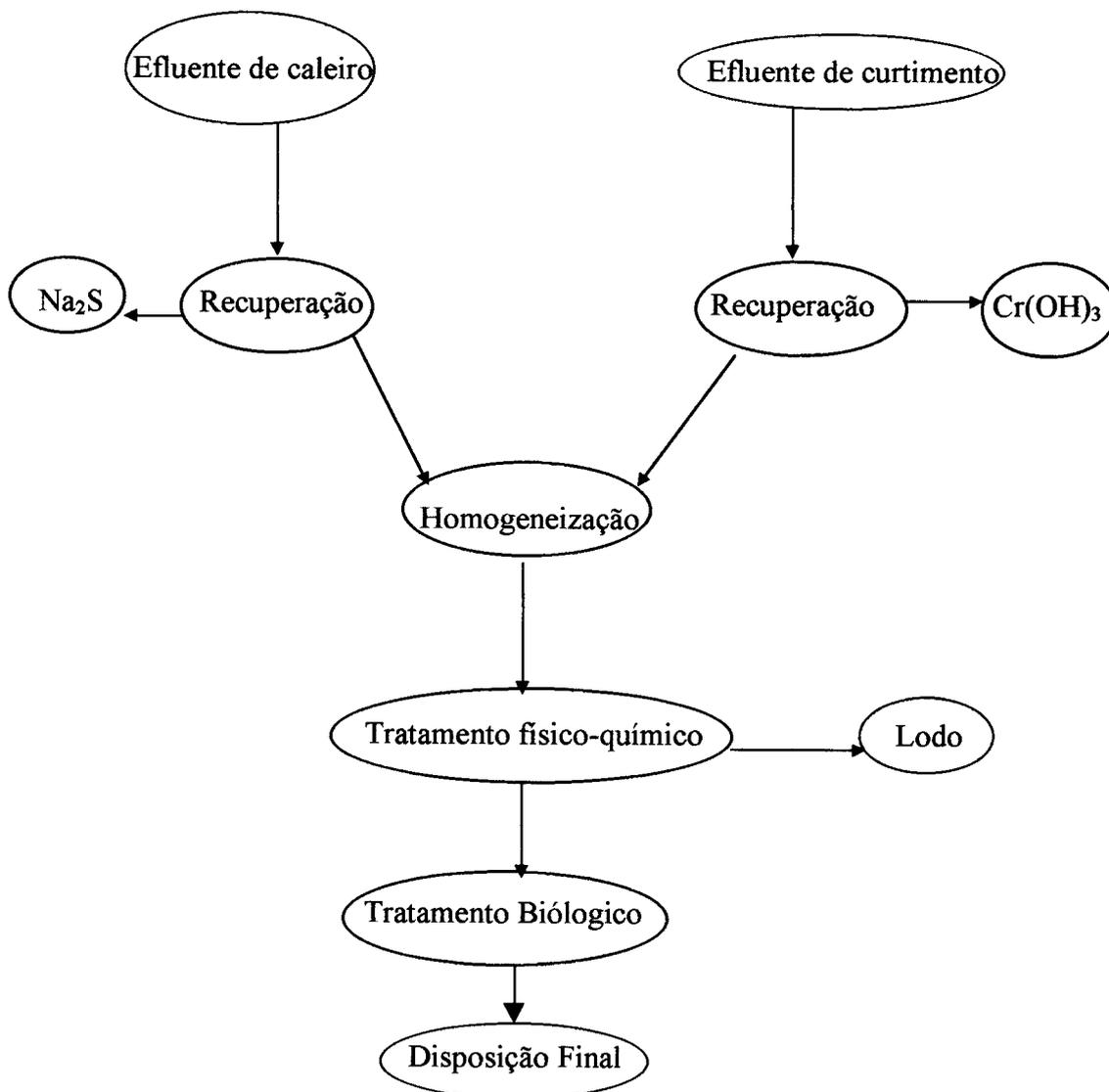


Figura 1.1 : Tratamento de Efluentes de Curtumes praticado atualmente.

Pode-se observar que o tratamento físico-químico produz lodo. Esse lodo, rico em matéria orgânica e nutrientes minerais, não pode ser aproveitado para fabricação de adubos e rações para animais, devido a presença do cromo.

Da mesma forma, se o tratamento secundário utilizado for através do processo de lodos ativados, será produzida grande quantidade de lodo, que novamente não poderá ser utilizado, devido a presença do cromo, que não pôde ser totalmente removido pelo tratamento físico-químico.

Justifica-se a realização deste trabalho em função do recente aumento observado nas concentrações de metais pesados nos efluentes industriais e devido ao maior rigor da legislação no controle de poluição ambiental.

Como se pode observar, a partir das notícias frequentemente veiculadas, a poluição ambiental resultante do lançamento de águas residuárias contendo material inorgânico em solução, já se tornou um problema de graves proporções, particularmente no que se refere a integridade do meio ambiente e às condições de saúde pública.

Logo, é de importância vital desenvolver tratamentos adequados a este tipo de efluente, de forma a otimizar, reduzir os custos dos processos atualmente empregados e minimizar os prejuízos ao meio ambiente.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - O mercado de peles no Brasil

Em todo o Brasil há atualmente, cerca de 500 indústrias de beneficiamento de couro. A indústria curtidora tem se desenvolvido satisfatoriamente, no entanto, o mesmo não se pode dizer em relação a matéria-prima (pele), cujos cuidados, ainda nos dias atuais, são insuficientes. Muitas são as causas desse problema. Dentre elas destacam-se os defeitos produzidos por infestações parasitárias (bernes, bicheiras, carrapatos, etc), enfermidades, maus tratos sofridos pelos animais, transporte em condições precárias e conservação inadequada. Esses problemas têm como consequência a diminuição da qualidade do couro brasileiro, em comparação ao couro produzido em outros países. A industrialização de peles no Brasil, tem sua distribuição representada na tabela abaixo (HOINACKI, 1994) :

Tabela 1.1 : Produção de couro no Brasil.

Tipo de Pele	Produção Anual
	(milhões de unidades de peles)
Bovina	25
Caprina	6
Suína	2,3
Ovina	1,3
Eqüina	0,5

Fonte : HOINACKI (1994).

Já em relação ao consumo de couro bovino no Brasil temos os seguintes valores, expressos em milhões de peles :

Tabela 1.2 : A evolução do consumo de couro bovino no Brasil.

<b>Consumo Anual</b>	<b>1987</b>	<b>1988</b>	<b>1989</b>	<b>1990</b>
	( milhões de peles )			
Importações	3,9	2,5	3,5	3,0
Exportações Diretas	3,5	6,5	5,2	4,0
Consumo Exportações de Calçados	6,0	7,0	7,0	8,0
Consumo Mercado Interno	10,5	9,0	11,3	13,0

Fonte : HOINACKI (1994).

A tabela a seguir, apresenta a demanda mundial de couro, em milhões de metros quadrados :

Tabela 1.3 : Perfil do consumo mundial de couro.

<b>Manufatura</b>	<b>1985</b>	<b>1986</b>	<b>1987</b>	<b>1988</b>
	( metros quadrados )			
Calçados	862	856	877	911
Vestuário	150	149	174	177
Estofamentos	43	52	65	75
Couro Pesado	125	127	129	127
Luvras de Adorno	11	12	13	14
Luvras de Trabalho	10	9	8	7
Forros	8	6	5	5
Outros	69	72	83	91
<b>Total</b>	<b>1278</b>	<b>1283</b>	<b>1354</b>	<b>1407</b>

Fonte : HOINACKI (1994).

As estimativas indicam, de acordo com o exposto, que o consumo de couro no mundo continuará a aumentar, no entanto a indústria do couro no Brasil tem perdido rentabilidade nos últimos anos, principalmente devido à concorrência de plásticos e tecido de custo mais baixo. Sendo assim, muitas vezes os custos do tratamento de efluentes, de acordo com o rigor da legislação ambiental, não podem ser suportados por curtumes de pequeno e médio portes. Esse contexto torna necessária a pesquisa de novos métodos de tratamento de efluentes de curtumes.

## 2.2 - O Processo de Industrialização do Couro

O processo de industrialização de couros pode ser resumidamente representado pela figura 2.1 a seguir :

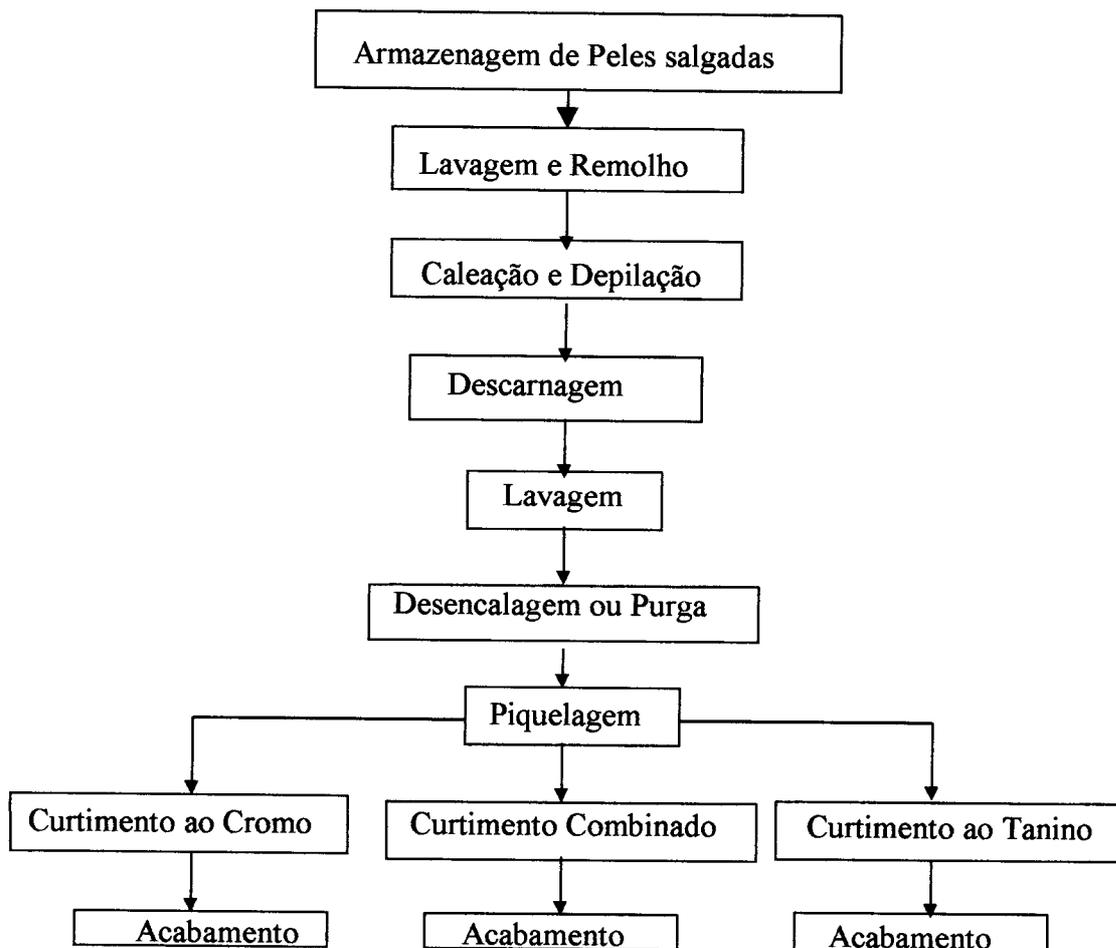


Figura 2.1 : Processo de Industrialização de couros

De acordo com CLASS & MAIA (1994), o processo de curtimento de couro pode ser descrito como segue :

1 ° ) Preparação : a fase de preparação da pele inicia-se logo após a esfolagem. As peles são lavadas e imersas em salmoura forte ( 23-24° Bé), por 24 horas.

A etapa seguinte da preparação consiste no empilhamento das peles, intercaladas por camadas de sal provocando a desidratação parcial da pele e a eliminação de parte das proteínas solúveis.

2 ° ) Lavagem : é realizada em toneis de água fria e tem a finalidade de remover sangue, sal e sujeiras em geral. Os despejos dessa operação são altamente putrescíveis.

3 ° ) Remolho : realizado geralmente em tambores giratórios, em pH 7-8. Nesta operação a pele absorve cerca de 65% da água que continha em vida.

4 ° ) Caleação e Depilação : promove a retirada dos pêlos e da epiderme, provoca o inchamento da pele, preparando as fibras colágenas e elásticas para serem curtidas, e também, saponifica as gorduras. Consiste num banho de 17 horas, com agitação periódica, em solução contendo água com sulfeto de sódio e cal hidratada.

5 ° ) Descarnagem : consiste na remoção de tecido adiposo e pelancas aderentes à face interna do couro. Esta operação permite a penetração mais fácil e eficiente dos agentes curtientes. A pelanca é utilizada na fabricação de cola e gelatina, e o sebo, subproduto de maior valor, é empregado no fabrico de velas e sabão.

6 ° ) Divisão do couro : essa etapa consiste em dividir o couro inchado e depilado em duas partes. A parte que estava em contato com a carne, recebe o nome de raspa e a parte que continha os pêlos, denomina-se vaqueta.

7 ° ) Purga : é a preparação da pele para o curtimento, propriamente dito. Consiste em :

- uma primeira lavagem em água limpa, por 30 minutos a 1 hora, para remoção da alcalinidade.

- uma segunda lavagem em solução aquosa de sais de amônia e enzimas pancreáticas, para baixar o pH, digerir e soltar matéria epidérmica, restos das raízes dos pêlos e produtos da decomposição de proteínas. Nesta nova lavagem, a pele é mergulhada e agitada durante uma a cinco horas.

- geralmente é feita em tambores rotativos e raramente em tanques ou batedeiras.

8 ° ) Piquelagem : operação realizada somente no caso de curtimento ao cromo. Consiste na acidificação da pele, geralmente com ácido sulfúrico e cloreto de sódio, para evitar o inchamento da pele e a precipitação dos sais de cromo. Pode durar até 12 horas, sendo realizada em tambores ou tanques e pode ser utilizada como meio de preservação da pele antes do curtimento.

9 ° ) Curtimento : nesta etapa, as fibras da pele se tornam totalmente imputrescíveis. Apesar de existirem muitos reagentes que possam ser utilizados, apenas cinco são utilizados com maior frequência : tanino vegetal, taninos sintéticos, sais de alumínio, zircônio e cromo. A seguir, as formas mais comumente usadas no curtimento do couro :

#### a - ) Curtimento vegetal :

As fontes mais usadas no Brasil de tanino são : casca e extrato de quebracho, casca de acácia negra e a casca de barbatimão. As peles são mergulhadas em solução de tanino e em seguida penduradas em cabides ou esticadas em molduras.

Alguns curtumes mais modernos, curtem as peles com solução de tanino a 12% e em tambores durante doze horas. Após o curtimento, os couros são retirados dos tanques e deixados em repouso por 48 horas, e lavados para eliminação de excesso de tanino. Seguem então, para a seção de acabamento. Como o custo dessa forma de curtimento com tanino é alto, as soluções são usadas tantas vezes quanto possível. Antes de sua descarga são deixadas em repouso para sedimentação dos sólidos suspensos. O sobrenadante é bombeado para outro tanque, onde sua concentração é ajustada para ser novamente usada no processo e o fundo é descarregado. Assim, a quantidade de despejos é pequena, mas a carga poluidora é elevada.

#### b - ) Curtimento ao cromo

O curtimento ao cromo vem sendo realizado desde o começo do século para a produção de couros leves (vaqueta, napa e outros). A principal vantagem reside na abreviação do tempo de curtimento, que fica reduzido a menos de um dia, além de produzir um couro com maior resistência ao calor e ao desgaste (CLAAS & MAIA, 1994).

Antigamente, curtia-se em duas fases: primeiramente impregnava-se a pele com bicromato de sódio em meio ácido, seguindo-se a imersão em uma solução ácida de bissulfito de sódio ou hipossulfito de sódio. Hoje em dia, a maioria dos couros ao cromo é produzida em um único banho de sulfato básico de cromo,

absorvendo sais de cromo na proporção de 3 a 7 % do seu peso. Nesta operação são adicionados sais de cromo (sulfatos) com 1,5 a 5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

Atualmente, para um maior aproveitamento do cromo nos banhos de curtimento, são utilizados processos de alto esgotamento do cromo, através da adição de compostos complexantes, tais como, formiato de sódio (CLAAS & MAIA, 1994).

c - ) Curtimento Combinado :

O curtimento ao tanino resulta em um couro mais fácil de ser trabalhado e compactado, por ser mais encorpado. Assim, usa-se o curtimento combinado, onde o couro ao cromo recebe um segundo curtimento ao tanino.

d - ) Acabamento :

Abrange várias operações, por via úmida ou seca, e destina-se a dar ao couro o aspecto e as propriedades exigidos por sua destinação. Dentre elas estão : prensagem, lavagem com água limpa, tingimento, engraxamento, secagem e lixamento.

### **2.3 - Origem dos resíduos**

Os curtumes têm duas seções principais, a “ribeira” e a curtição. Na “ribeira”, as peles secas, salgadas ou verdes são mergulhadas no remolho, sofrem caleação e depilação, são lavadas e ligeiramente acidificadas. Como resultado aparecem grandes volumes de águas residuárias. Na curtição as peles são estabilizadas por taninos vegetais ou por sais de cromo, tornando-se imputrescíveis. Desta seção, resultam pequenas quantidades de despejos, provindo praticamente das descargas dos banhos curtientes esgotados (AZEVEDO NETTO, 1969). A figura 2.2 mostra detalhadamente as etapas do processo de curtimento de couro.

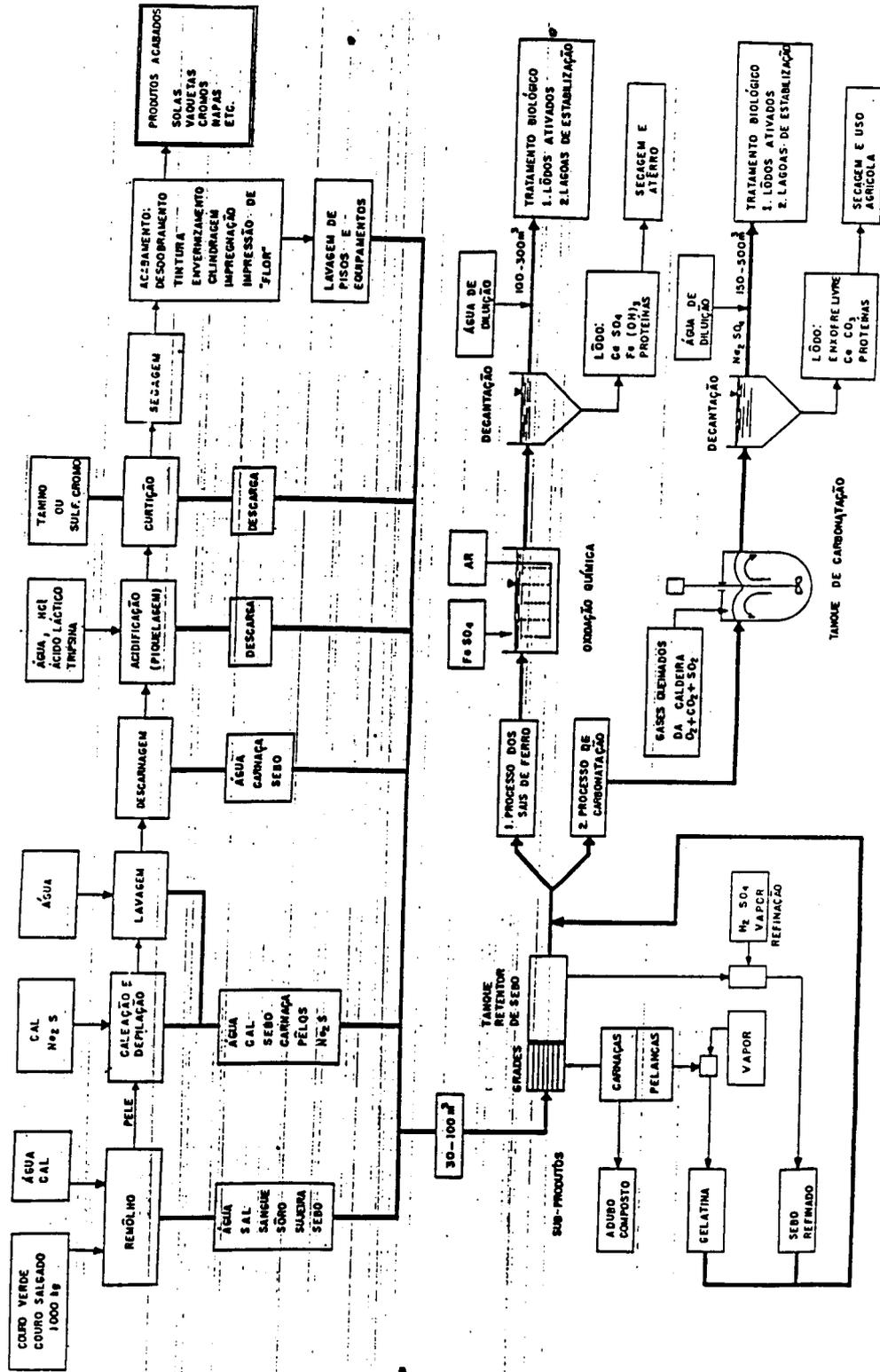


Figura 2.2 – Fluxograma do Processo de Curtimento de Couro

## 2.4 - Características dos resíduos

As águas provenientes da “ribeira” são fortemente alcalinas, turvas, esbranquiçadas devido ao excesso de cal, contendo em suspensão tecido muscular, sôro de sangue, restos de pele, sebo, colágeno, pêlos e tem em solução sulfureto de sódio, cloreto de sódio, aminoácidos, albumina, etc. Já as provenientes da curtição contêm principalmente ácidos minerais (HCl) e orgânicos (ácido láctico e fórmico), além de enzimas (pancreatina, tripsina) e curtientes (sulfato de cromo, tanino). Seu pH varia entre 4,5 a 6,0 e sua coloração é turva, de cor verde (cromo) ou castanho (tanino). Nas seções de acabamento podem ainda aparecer águas residuárias contendo corantes e pequenas quantidades de vernizes e óleos sulfonados provenientes da lavagem de aparelhos e pisos, mas em pequenos volumes. De maneira geral, podemos caracterizar os efluentes de curtumes da seguinte maneira : elevados teores de cromo ( $\text{Cr}^{+3}$ ) ; elevados teores de cal e sulfetos ; altos valores de pH dos efluentes de caleiro (operação de preparação das peles) ; baixos valores de pH dos efluentes de curtimento ; elevados teores de matéria orgânica ; e dureza das águas de lavagem. As grandes concentrações de matéria orgânica e compostos inorgânicos resultam em elevados valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e de Demanda Química de Oxigênio (DQO). De uma maneira geral, os despejos dos curtumes não prejudicam tanto pela DBO e DQO, mas sim, pela presença de sulfureto de sódio e cal, pH elevado, pelo teor de sólidos sedimentáveis e pela presença de cromo (tóxico) e de tanino (coloração negra em águas contendo sais de ferro dissolvidos) (AZEVEDO NETTO, 1969).

Elevados teores salinos podem causar a morte de microorganismos, devido ao aumento da pressão osmótica sobre suas membranas celulares e a dureza pode causar incrustações, caso os efluentes sejam lançados em corpos receptores cujas águas sejam usadas por outras indústrias. Os sulfetos, sob a ação dos agentes do

meio, podem ocasionar a formação de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), altamente tóxico em concentrações acima de 1000 mg/L (letal), e à formação de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

A cal livre, devido à ação do gás carbônico do ar ou produzido pela ação de bactérias do meio ambiente, dá origem à formação de carbonato de cálcio que provoca obstruções em canalizações, caso esse corpo receptor seja usado por outras indústrias, pois o carbonato de sódio é pouco solúvel (CLAAS & MAIA, 1994).

Mesmo assim, o maior problema de solução técnica, é o causado pela presença do cromo ( $Cr^{+3}$ ), já que este, devido a seus efeitos mutagênicos, e até mesmo cancerígenos (BALDI *et al.*, 1990; YOSHINOBU *et al.*, 1990), impede o uso dos resíduos do processo de tratamento para a fabricação de adubos e ração animal.

## **2.5 - Métodos de Tratamento de Efluentes de Curtumes**

De acordo com CLAAS & MAIA (1994), o melhor tratamento de efluentes de curtumes, praticado na atualidade, está representado na figura 2.3 :

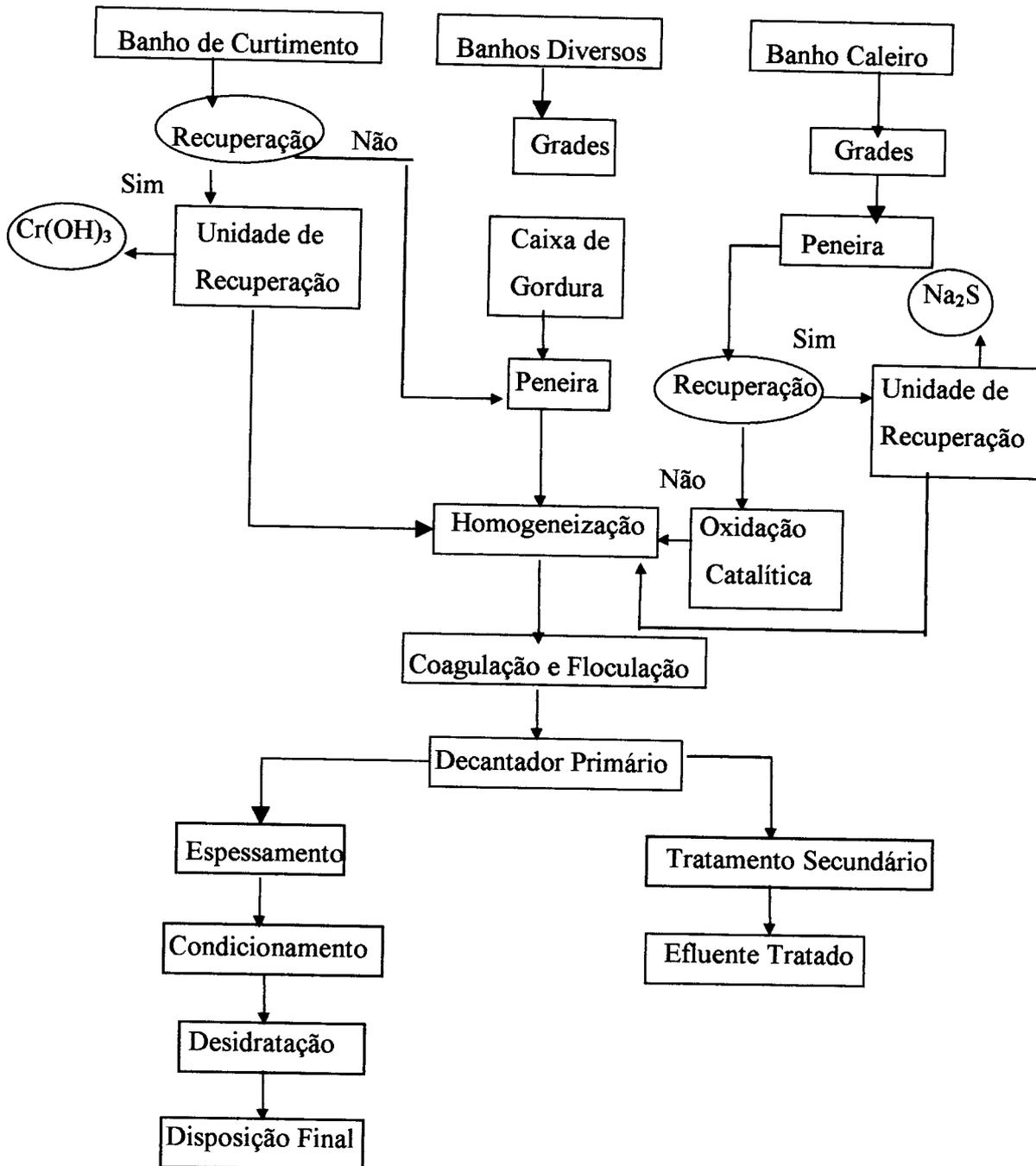


Figura 2.3 : Melhor Tratamento de Resíduos de Curtumes Praticado na Atualidade.

Como o processo de curtimento envolve diversas etapas, diferentes resíduos são gerados (sólidos e líquidos). Os resíduos sólidos, em sua maior parte, são removidos por grades, peneiras e tanques de sedimentação, podendo ser reaproveitados. As carnaças e aparas são largamente empregadas na fabricação de produtos comestíveis, como gelatinas; na fabricação de cola industrial; na obtenção de proteínas farmacêuticas; na extração de sebo para o fabrico de sabão e velas; e na fabricação de rações e adubos. Os pêlos retidos são empregados na fabricação de pincéis, feltros, tapetes, etc. Os diversos tipos de efluentes líquidos são primeiramente tratados em separado. Este tipo de operação envolve diferentes processos físicos (gradeamento, peneiração, separação de gorduras, etc) e químicos (oxidação de sulfetos, precipitação química do cromo, etc). Em seguida, são misturados na operação de homogeneização. Após esta etapa, é feito um ajuste de pH para que o efluente fique em condições adequadas para o tratamento físico-químico (coagulação, floculação e clarificação). Na coagulação, agentes químicos são adicionados com o objetivo de agregar sólidos em suspensão. Em seguida, agentes floculantes são adicionados para aglomerar coágulos pequenos que foram formados na etapa anterior. São flocos de maior peso que serão decantados na operação de clarificação. O tratamento biológico (lagoas de estabilização, lodos ativados ou leitos percoladores) é empregado para tratar o sobrenadante obtido na clarificação. Já o lodo irá passar ainda por outras operações de condicionamento, espessamento, desidratação e só depois, é encaminhado para disposição final. A quantidade gerada de lodo é muito grande, e este é o resíduo de maior problema, pois contém grande carga poluidora. Uma solução proposta para o problema do lodo, foi a incineração, seguida da extração ácida do cromo das cinzas. Mas na prática o método apresentou sérias inconveniências. Uma delas é que, para temperaturas de chama em torno de 400 °C, há uma oxidação de 2,5% do  $\text{Cr}^{+3}$ , a  $\text{Cr}^{+6}$ , que é mais tóxico e lixiviável. Verificou-se que essa percentagem de cromo aumenta com o aumento da temperatura, atingindo o valor de 81,4% a temperatura de 800 °C. A outra inconveniência é a possibilidade de contaminação do meio

ambiente, devido ao arraste de cromo pelos gases de combustão (CLAAS & MAIA, 1994).

## 2.6 - Cromo

### 2.6.1 - Propriedades Químicas e Ocorrências

O cromo é encontrado na natureza apenas na forma combinada, e não como cromo elementar. A fonte mineral principal é a cromita ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), embora esteja presente em outros minerais (VENVGOPAL & LUCKEY, 1978 ; NAVARRETE, 1985).

Os seus estados de oxidação variam de -2 a +6, as formas mais comumente encontradas são :  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+6}$ . O íon divalente é relativamente instável, sendo prontamente oxidado para a forma trivalente. O cromo na natureza forma um ciclo relativamente complexo, em que a forma  $\text{Cr}^{+3}$  é oxidada a  $\text{Cr}^{+6}$  por óxidos de manganês de valência superior presentes no solo, como por exemplo, a Birnessita ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) e a forma  $\text{Cr}^{+6}$  é reduzida a  $\text{Cr}^{+3}$  por compostos carbônicos do solo,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$  e compostos orgânicos (NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE, 1974).

Segundo BARTLETT (1991), as reatividades de espécies de  $\text{Cr}^{+3}$  aumentam quando os minerais cristalinos inertes e amorfos são convertidos a formas orgânicas hidroxiprecipitadas e poliméricas. Tanto a oxidação quanto a redução do cromo no meio ambiente, são reações termodinamicamente espontâneas, podendo ocorrer concomitantemente. As barreiras para a oxidação do cromo no solo e na água são cinéticas. Não existe praticamente cromo trivalente permutável, a menos que o pH do solo esteja abaixo de 5, pois o  $\text{Cr}^{+3}$  forma uma multiplicidade de compostos

orgânicos e inorgânicos bastante estáveis. Contudo a taxa de oxidação do  $\text{Cr}^{+3}$  é determinada pela mobilidade, pela idade da superfícies do óxido de manganês, etc. O cromo hexavalente, assim como o divalente, não possui qualquer atividade fisiológica. Já o cromo(III), que tem grande tendência para formar compostos coordenados, complexos e quelatos, é o estado que ocorre naturalmente nos materiais biológicos, e nestes desempenham algum tipo de função fisiológica.

Segundo NAVARRETE (1985) há duas classificação para as fontes de cromo : naturais e antropogênicas. Como fontes naturais, pode-se citar o cromo mineral presente no solo, que se dissemina pelo ar e pela água, tornando-se constituinte dos alimentos e dos seres vivos. Entre as fontes antropogênicas encontram-se as atividades de extração do cromo a partir da cromita, indústrias químicas de corantes, praguicidas, cromagem eletrolítica ou galvanoplástica, curtição de peles ou couros e outros usos menores.

### **2.6.2 - Toxidez do Cromo**

Desde 1797, quando foi descoberto pelo químico francês Louis Nicholas Vauquelin, o cromo quase sempre esteve associado a efeitos prejudiciais aos organismos (ANDERSON, 1981).

Quando se trata da toxidez do cromo, uma distinção deve ser feita entre os vários estados de oxidação, nos quais o elemento pode ser encontrado. Estudos sobre a toxidez do cromo, realizados em animais de laboratórios mostraram que a do cromo (III) é consideravelmente inferior ao cromo (VI) e que aparentemente se manifesta apenas quando a administração é feita diretamente na corrente sanguínea (ROMOSER, 1978).

Verificou-se que o cromo (III) em alimentos ou na água causa pouco efeito (em doses toleráveis). O maior risco de ocorrência de câncer pode ser atribuído à exposição a compostos de cromo hexavalente ligeiramente solúveis, do que aos trivalentes (CASARETT, 1986).

O cromo (VI) é corrosivo e causa ulceração crônica e perfuração do septo nasal. As outras formas do cromo podem causar ulcerações em outras partes do corpo, independentemente das reações de sensibilização imunológica. Outras manifestações cutâneas alérgicas podem aparecer após o primeiro contato independentemente da concentração em que ele esteja. Ainda do ponto de vista ocupacional, os compostos de  $\text{Cr}^{+3}$  são considerados menos tóxicos do que os hexavalentes e não são tão irritantes, nem corrosivos. No entanto, praticamente todos os trabalhadores de indústrias que manipulam compostos de cromo estão expostos tanto às formas hexa como às trivalentes. A inalação prolongada de cromatos (pó) pode produzir irritações como hiperemia, catarro crônico, congestão da laringe, pólipos no trato respiratório superior, enfisema, faringites. A ingestão acidental ou intencional pode causar irritação gastrointestinal intensa, náuseas, vômitos, diarreias, hemorragias e dependendo da dosagem, até a morte. Estudos realizados constataram o aumento da incidência de câncer de bexiga entre operários de curtumes, e também o aumento da mortalidade por câncer no pulmão, pâncreas e estômago. (NATIONAL RESEARCH COUNCIL / CANADÁ, 1976).

As intoxicações humanas causadas pelo Cromo estão mais relacionadas, atualmente, à exposições acidentais, tentativas ocasionais de suicídio e ocupacionais do que propriamente à ingestão deste metal, quer como componente normalmente presente nos alimentos de origem animal ou vegetal, quer como eventual contaminante.

A avaliação da toxidez de uma determinada substância não se restringe apenas à dose ou concentração que entra em contato com o organismo vivo. Outras condições de exposição devem ser consideradas tais como, a via de exposição (cutânea, respiratória, oral); propriedades físico-químicas das substância considerada (solubilidade, peso molecular); o tempo e a frequência com que é introduzido neste organismo e finalmente a suscetibilidade individual, onde se eleva em consideração a idade, estado nutricional deste organismo. Todas essas premissas devem ser cuidadosamente avaliadas, ao se tentar estabelecer uma relação causa/efeito, ou seja, em que condições uma substância pode acarretar danos ao organismo (NACIONAL ACADEMY OF SCIENCE, 1974).

## **2.7 - Estudos realizados sobre o cromo em resíduos de curtumes**

De acordo com STEIN & SCHWEDT (1994), devido às diferentes toxidades do cromo(IV) e cromo(III) e dos íons metálicos livres hidratados versus os complexos iônicos estáveis, é necessário que se faça uma determinação das características físico-químicas do cromo, além do teor total do metal nos resíduos. Para isso foi desenvolvida uma estratégia de análises que fornecia informações sobre as características físico-químicas, toxidez e comportamento eco-químico do cromo em águas residuárias.

Foram analisadas águas residuárias de curtumes diferentes. Um deles, fazia o curtimento do couro para indústrias de móveis (I) e o outro para fábricas de calçados (II). As características das águas residuárias de cada curtume eram ligeiramente diferentes e na determinação do conteúdo de cromo total nas amostras, foram utilizados dois métodos. O primeiro, determinou cromo (III) com difenil-carbazide através de processos fotométricos, depois de um processo de oxidação do cromo com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) em meio alcalino. As amostras com alto

conteúdo de partículas em suspensão, tiveram que ser submetidas a uma digestão em micro-ondas antes da etapa de oxidação.

O segundo método foi através de espectrofotometria de absorção atômica. Como as amostras apresentavam um alto teor de cloretos, um procedimento de extração de cromo teve que ser empregado. Este envolvia o uso de acetyl-acetona e butilamina a 60 °C para formar e extrair o complexo acetyl-acetonato. Neste procedimento, somente íons de cromo foram extraídos. O cromo (III) foi extraído das amostras por troca-iônica e extração líquido-líquido, para posterior comparação entre os métodos. Foram utilizados dois tipos de trocadores, o Dowex HCR-S, que usa grupos sulfonados, cuja eficiência ficou em torno de 36% para o efluente do curtume (I) e 46% para o curtume (II). O trocador Chelex 100, que tem como grupo amino-acetato, apresentou eficiência em torno de 60% para o efluente do curtume (I) e 61% para o efluente do curtume (II). Na extração líquido-líquido, cromo (III) foi extraído com acetyl-acetato. Cerca de 64% de cromo foi extraído do efluente do curtume (I) e 54% do efluente do curtume (II).

Um estudo feito por LANDGRAVE (1995) consistiu no desenvolvimento de técnicas de remoção de cromo via precipitação. Os processos de tratamento para remoção de cromo e outras substâncias, foram desenvolvidas de acordo com os princípios físico-químicos, critérios de engenharia e regulamentações ecológicas. A finalidade era reduzir os problemas associados ao transporte e confinamento do lodo contaminado. A performance do processo foi observada em planta piloto de operação contínua com capacidade de 10 m<sup>3</sup> por dia. No curtimento de couro, há geração de vários tipos de resíduos com características diferentes. Neste trabalho, dois tipos de tratamento foram utilizados : o físico-químico e o biológico. Onde três tipos de efluentes foram usados, mas tratados em um primeiro instante separadamente para facilitar a eliminação dos poluentes de cada um. O cromo

residual estava presente no efluente ácido (pH 3,5) e foi precipitado com hidróxido de sódio (NaOH). A recuperação do cromo se deu através do uso de ácido sulfúrico. Após realizados os dois métodos, obteve-se como resultado, 99,5% do cromo precipitado e 99% recuperado para reciclagem. A combinação de processos de floculação com os de sedimentação é uma excelente alternativa para uma remoção completa de cromo em resíduos de curtumes e também indicado para remoção de metais pesados de outros setores industriais. Com respeito às condições de operação da planta piloto, a mais importante variável a ser controlada é o pH, já que dele depende a qualidade e os custos do tratamento.

Há também uma grande preocupação com a quantidade de lodo produzida por este tipo de indústria. Estudos realizados com esse propósito foram feitos sem nenhum pré-tratamento físico-químico, como normalmente é feito para eliminar substâncias inibidoras do processo biológico. (SZPYRKWICZ *et al.*, 1990).

Muitas formas de separação e recuperação de cromo têm sido estudadas já que é cada vez mais crescente a preocupação com a conservação do meio ambiente.

Segundo O'DWYER & HODNETT (1995), sais de cromo usados em curtumes devem ser recuperados de águas residuárias por questões ambientais e econômicas. O processo é baseado nas diferenças de propriedades de oxidação-redução de cromo e sódio (também encontrado nesse tipo de resíduo) para recuperá-los separadamente.

O processo tem início após conversão do cromo(III) em cromo(VI) através do uso de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). O sódio é então removido usando-se uma resina de troca-iônica (Amberlite-IR120-H). Após remoção do sódio, o cromo é reduzido à Cr(III) novamente e removido também em um leito de troca-iônica usando a resina catiônica Amberlite-IC50. Pode acontecer de algumas espécies oxidantes presentes, interferirem no estágio de oxidação. Nesse caso, mais agente oxidante é requerido. As resinas usadas possuíam uma grande capacidade de regeneração e testes laboratoriais foram feitos para se estabelecer a viabilidade deste método, os quais se mostraram positivos. Os índices de recuperação ficaram em torno de 93% para o cromo e cerca de 90 % para o sódio.

Um outro processo também usando resina foi desenvolvido por PETRUZZELLI *et al.* (1995), no qual os complexos iônicos de cromo(III) eram retidos junto com outros traços de metais, incluindo alumínio e ferro. Neste trabalho, foi feito um estudo das principais propriedades físico-químicas de algumas resinas catiônicas e métodos de regeneração das mesmas. Com relação as resinas, grupos sulfônicos e carboxílicos foram testados. Destes testes, as resinas pertencentes aos grupos carboxílicos se destacaram e em especial a resina Purolite C-106, que possui total regeneração. O processo foi realizado em uma planta piloto com um fluxo de vazão de  $10\text{ m}^3/\text{dia}$ . A planta era composta de uma coluna de troca-iônica contendo 100 L da resina Purolite C-106, dois precipitadores de Cr, Al e Fe; dois filtros e vários reservatórios de alimentação de efluente tratado e soluções regenerantes. Com relação a performance da planta, cerca de 62,5% de Alumínio foi recuperado e usado posteriormente como agente floculante em plantas de tratamento de águas residuárias. A recuperação do ferro ficou em torno de 93% e este também foi empregado como agente floculante.

O cromo recuperado atingiu uma percentagem de 90% e após ajuste de concentração, foi reutilizado no processo de curtimento e usado em sistemas de blindagem. Este trabalho, conseguiu demonstrar o quanto é rentável a recuperação de cromo tanto a nível ambiental quanto econômico.

Alguns pesquisadores encontraram microorganismos capazes de desenvolver grande resistência ao cromo, via acúmulo limitado. BALDI *et al.* (1990), conseguiram isolar uma espécie de levedura capaz de crescer em concentrações de cromo de 500 mg/L.

Um estudo realizado por KVASNICOV *et al.* (1987) em bactérias contaminadas por compostos de cromo que são encontradas somente em esgotos e tanques de sedimentação de plantas industriais, mostrou que esses microorganismos apresentavam a propriedade de reduzir  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$ . Em biomassa constituída por microorganismo vivos, pode ocorrer a adsorção de metais devido a similariedade que estes apresentam com íons nutrientes. Assim, em alguns casos, metais pesados tóxicos poderiam ser adsorvidos por microorganismos, “confundidos” com nutrientes. Foi constatado que, na adsorção de íons metálicos por biomassa, ocorrem trocas iônicas, onde são retidos os íons metálicos, e são liberados da biomassa os íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , sendo em alguns casos liberado também  $\text{H}^{+}$ .

Diferentes espécies de algas e bactérias apresentam diferentes capacidades de remoção metálica, devido a fatores relacionados à microestrutura da parede celular, como composição química, porosidade, e outros (CRIST *et al.*, 1990).

Quando se utiliza macroalgas como resinas naturais para remoção de cromo, a maior dificuldade está no processo de dessorção. Pois o cromo tende a ligar-se intensamente a complexos orgânicos, tanto é que suplantou o alumínio no curtimento de couro (BARTLETT, 1991).

Cada vez mais, métodos alternativos e de baixos custos têm sido estudados. Um estudo realizado por SUN & SHI (1998), utilizou talos de girassol como agentes adsorventes para remover íons metálicos tais como, cobre, cádmio, zinco e cromo de soluções aquosas. Foram estudadas as isotermas de equilíbrio e as cinéticas de absorção para cada espécie. A adsorção máxima para os quatro íons foram 29,3 mg/g para  $\text{Cu}^{+2}$ ; 30,73 mg/g para o  $\text{Zn}^{+2}$ ; 42,18 mg/g para  $\text{Cd}^{+2}$  e 25,07 mg/g para o  $\text{Cr}^{+3}$ . Foi observado que o tamanho das partículas dos talos de girassol, afetavam a adsorção dos íons metálicos. Concluiu-se que partículas menores adsorviam melhor os íons. Outro fato importante é que a temperatura também influenciava. Para cobre, zinco e cádmio houve uma baixa adsorção em altas temperaturas, mas o inverso ocorreu com relação ao cromo.

De acordo com FABIANI *et al.* (1997), sais de cromo são amplamente usados em processos de curtimento de couro, mas somente 60% do total dos sais de cromo reagem com as peles. Portanto, cerca de 40% do cromo permanece nos resíduos sólidos e líquidos. A presença de cromo (III) e seus sais nos lodos representam um inconveniente para o reuso seguro desses lodos e aumento nos custos de disposição final para qualquer que seja o tratamento empregado, químico ou biológico. O cromo presente nos resíduos foi precipitado com hidróxido de sódio e passado através de filtros-prensa. O precipitado foi solubilizado em ácido sulfúrico concentrado, e após ajuste de concentração, foi reutilizado no processo de curtimento. Cerca de 89% do cromo foi recuperado. A integração de membranas nos processos de recuperação de cromo, reduz o impacto ambiental que esse tipo de metal causa, favorece o seu reuso no processo reduzindo assim, a utilização de substâncias químicas e os custos de disposição e tratamentos adicionais.

## 2.8 - Resinas de Troca-iônicas

As primeiras observações registradas na literatura, referentes à troca-iônica, foram feitas por WAY e por THOMPSON em 1850. Estes químicos, especializados em solos, descobriram, nas primeiras décadas deste século, a capacidade destes de remover íons  $\text{NH}_4^+$  de soluções que os atravessavam, substituindo-os por uma quantidade equivalente de íons  $\text{Ca}^{+2}$ . A partir destas observações, várias tentativas foram realizadas no sentido de produzir trocadores inorgânicos mais apropriados. As principais dificuldades encontradas eram principalmente quanto ao acesso da substância a ser trocada no material utilizado como suporte, refletindo em uma baixa capacidade de troca e dificuldades na regeneração destes, para ser novamente utilizado. Os trabalhos de GANS evidenciaram estas tentativas, utilizando proporções moleculares de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$  ele obteve um produto que não se dissolvia na água e era resistente à desintegração (SPADARO, 1995).

Em 1917, a literatura registra uma das principais tentativas do emprego da troca iônica para resolver problemas analíticos de investigação bioquímica, descrevendo a utilização deste método para a determinação do teor de amônio na urina. Por volta de 1935, começaram a ser produzidas resinas de troca-iônicas orgânicas, muito mais eficientes, passando a constituir um meio químico de extraordinário valor em processos analíticos (SPADARO, 1995).

O processo de troca de iônica é aquele onde íons são presos por grupos funcionais na superfície do sólido por forças eletrostáticas. O uso de trocadores iônicos tem sido, nos últimos anos, largamente empregado no tratamento de águas residuárias.

Os trocadores de íons usados em análises têm diversas propriedades em comum : são quase insolúveis em água e em solventes orgânicos e contêm íons ativos ou contrários que serão permutados reversivelmente com outros íons na solução sem que ocorra uma mudança física apreciável no material.

O polímero tem uma carga que é exatamente neutralizada pelas cargas dos contra-íons. Os íons ativos são cátions num trocador catiônico e ânions num trocador aniônico. Assim, o trocador catiônico consiste em um ânion polimérico com cátions ativos, enquanto que o trocador aniônico é um cátion polimérico com ânions ativos.

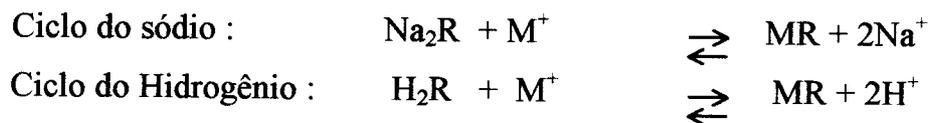
Até 1940 as zeólitas naturais eram as únicas resinas de troca-iônica disponíveis. Sua capacidade de troca era baixa e seu uso limitado devido aos altos custos. Desde então, as zeólitas naturais têm sido substituídas por resinas sintéticas tais como, estireno e divinil-benzeno (DVB). Estes são polímeros insolúveis, nos quais grupos ácidos ou básicos são adicionados através do uso de reações químicas. Estes grupos são capazes de realizar trocas reversíveis com os íons presentes na solução. O número total de grupos funcionais por unidade de peso (ou por unidade de volume) de resina, determina a capacidade de troca. O tipo de grupo funcional, determina a seletividade do íon e a posição do equilíbrio da troca. As partículas da resina têm diâmetro aproximado de 0,5 mm e são empregadas em colunas com fluxo de água residuária de 5-12 gal/min ft<sup>2</sup>.

Os requisitos fundamentais de uma resina útil são :

- A resina deve ser suficientemente reticulada para ter apenas uma solubilidade desprezível;
- Deve ser suficientemente hidrofílica para permitir a difusão de íons através da estrutura, numa velocidade finita e utilizável;
- Deve conter um número suficiente de agrupamentos de troca-iônica acessíveis e deve ser quimicamente estável;
- A resina intumescida deve ser mais densa do que a água.

Há dois tipos básicos de trocadores-iônicos : catiônicos e aniônicos. As resinas de troca-catiônica remove cátions das soluções, trocando-os por íons de sódio (ciclo do sódio) ou hidrogênio (ciclo do hidrogênio). É um polímero reticulado de alto peso molecular, contendo grupos sulfônicos, carboxílicos, fenólicos como parte integral da resina e uma quantidade equivalente de cátions.

O mecanismo geral de remoção está representado abaixo, onde R é a resina e  $M^+$  é o cátion (como por exemplo, Cu, Zn, Mg, Ca, etc.) :

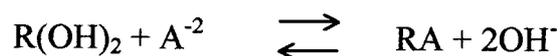


Quando a capacidade de troca da resina chega ao seu limite, a resina pode ser regenerada. Antes da regeneração, a coluna deverá ser lavada para remover depósitos sólidos. A regeneração consiste na passagem através da coluna de uma solução salina (NaCl para o ciclo do sódio) ou uma solução ácida, geralmente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou HCl (para o ciclo do hidrogênio). As concentrações dos regenerantes, geralmente está em torno de 2 a 5% em peso, com taxa de fluxo de 1 a 2 gal/min ft<sup>2</sup>.

Após a regeneração, o leito de troca é enxaguado com água para a remoção de resíduos de regenerante.

As resinas de troca-aniônicas, removem ânions das soluções, trocando-os por íons hidroxílicos. São polímeros de peso molecular elevado, reticulados. O seu caráter básico é devido à presença de grupamentos amino, amino substituídos ou amônios quaternários. Os polímeros que contêm grupamentos amônio quaternários são bases fortes; os que possuem grupamentos amino e amino substituídos têm propriedades fracamente básicas.

O mecanismo de troca é demonstrado abaixo, onde  $A^{-2}$  representa um ânion:



No processo de regeneração, é comumente usado hidróxido de sódio ou de amônio. As concentrações dos regenerantes está entre 5 a 10% em peso.

Geralmente, trocadores aniônicos e catiônicos são usados em série quando se deseja tratar um efluente com ambos os íons. O primeiro passo para um projeto de um sistema de trocador iônico para um resíduo específico é fazer uma análise completa dos íons presentes. Para completar, informações tais como, sólidos totais dissolvidos (TDS),  $CO_2$  dissolvido e pH devem ser obtidos.

### **2.8.1 – A Matriz**

A matriz de um trocador é constituída de um material poroso, natural ou sintético, insolúvel em água e em solventes orgânicos, apresentando ligações covalentes a grupos trocadores iônicos. As matrizes, quanto ao material que as formam, são classificadas em inorgânicas e orgânicas, sendo naturais ou sintéticas. As resinas orgânicas altamente polimerizadas com ligações cruzadas, por serem mais eficientes, são amplamente utilizadas como matrizes.

### **2.8.2 – Tipos de Trocadores**

#### **2.8.2.1 - Trocadores Inorgânicos Naturais**

Como citado anteriormente, os solos apresentam minerais que são capazes de atuar como trocadores iônicos. Segundo KRESSMAN (1957), o cátion do mineral ativo do solo possui uma camada de estrutura cristalina. No grupo dos alumínio-silicatos, por exemplo, as camadas são compostas de planos de átomos de alumínio e silício. Muitos minerais possuem camadas cristalinas compostas de dois planos tetraédricos unidos em um octaedro plano, ficando os íons trocáveis entre as camadas destes planos.

Para ocorrer a troca-iônica em um mineral, a estrutura molecular precisa ser suficientemente aberta para permitir o acesso dos íons a serem trocados. O tipo de estrutura difere muito de um para o outro tipo, mas estes trocadores, em geral, apresentam pequena capacidade de troca. São atacados por ácidos ou bases, sendo a propriedade de troca de íons afetada por valores de pH diferentes de 7,0.

#### **2.8.2.2 - Trocadores Inorgânicos Sintéticos**

Segundo SPADARO (1995) uma das primeiras tentativas de se obter trocadores sintéticos inorgânicos coube a GANS , fundindo óxidos de alumínio, silício e sódio. Várias outras sínteses alternativas foram realizadas com a finalidade de testar as propriedades do trocador, cuja principal limitação é a de apresentar baixa capacidade de troca além de ter vazão lenta causando problemas na regeneração. Todavia, era insolúvel na água e resistente à desintegração. Trocadores sintéticos podem ser preparados a partir de óxido de metais do grupo IV, como o zircônio e o tório e de ácidos do grupo V e VI, sendo um exemplo o fosfato de zircônio. Estes materiais apresentam a vantagem de serem muito estáveis à temperatura e à radiação nuclear.

### **2.8.2.3 - Trocadores com Matriz Orgânica Natural**

Certas substâncias, como a lã, o cabelo e o couro (proteínas), a celulose e o agar (polissacarídeo) possuem propriedades trocadoras de capacidade muito baixa. As proteínas são constituídas de aminoácidos que são compostos anfóteros e, portanto, podem se comportar como cátions ou como ânions, dependendo do pH a que estão expostas.

A celulose, como o agar, possui também propriedades trocadoras. Mediante tratamento químico simples, em geral, sulfonação, pode-se obter materiais trocadores catiônicos. Todavia, com tal processamento, os produtos obtidos são heterogêneos e de pouco valor prático. A tentativa de se usar o carvão como a matriz trocadora ilustra bem isso.

Em 1934, foi demonstrado que certos carvões, sofrendo granulação e posteriormente tratados com ácido sulfúrico, davam origem a trocadores catiônicos que eram estáveis quimicamente e fisicamente em meios ácidos e alcalinos. Naquela época, a descoberta representou considerável avanço, pois trocas envolvendo os íons hidrônio puderam ser realizadas.

Os grupos sulfônicos eram, em grande parte, responsáveis pela troca de cátions, como também grupos carboxílicos produzidos simultaneamente à reação de oxidação. O carvão submetido a esse tratamento químico foi usado para desmineralizar a água.

#### **2.8.2.4 - Trocadores Orgânicos Sintéticos**

Em 1935, ADAMS & HOLMES desenvolveram resinas com propriedades trocadoras e bastante insolúveis. Estas resinas foram obtidas por condensação de fenóis poliídricos com formaldeídos. O trabalho destas pesquisas deu início a uma fase tecnológica de grande amplitude possibilitando a produção de matrizes, de vários graus de porosidade, trocadoras de cátions e ânions (SPADARO, 1995).

Todavia, tais resinas apresentavam pequena capacidade de troca, pelo fato da baixa tendência do  $H^+$  de desligar-se do grupo OH. Para aumentar a capacidade de troca destas resinas foram introduzidos grupos sulfônicos, em destaque a determinados sítios nos anéis aromáticos. Desta maneira, a resina passou a ser multifuncional com grupos trocadores sulfônicos e hidroxílicos, sendo que, em condições ácidas e neutras, somente o primeiro apresenta efetiva capacidade de troca. Em meio básico, os grupos OH contribuem também na troca de cátions.

Um notável avanço nas resinas trocadoras ocorreu em 1942, quando D'ALELIO sintetizou resinas com base no estireno cruzado com divinilbenzeno, obtendo pequenos grânulos. As resinas trocadoras ácidas (catiônicas) foram preparadas por sulfonação do anel benzênico com ácidos sulfúrico concentrado ou com ácido clorosulfônico. Elas têm maior quantidade de grupos sulfônicos, em comparação aos citados anteriormente e, em consequência, maior capacidade de troca.

As resinas de troca básica (aniônicas) são preparadas por clorometilação seguida por uma reação com uma amina terciária ou outro reativo apropriado.

### **2.8.3 – Capacidade de troca-iônica :**

A capacidade de troca da resina é expressa em equivalente de íons removidos por unidade volume de leito (por exemplo, equivalente/litros de resina ou equivalente/ft<sup>3</sup> de resina). Pode ser também expressa por unidade de peso de leito (por exemplo, equivalente/lb de resina). Ela é dependente do número total de grupos ativos por unidade de peso do material, e quanto maior for o número de íons, maior será a capacidade. As capacidades das resinas trocadoras fracamente ácidas e fracamente básicas são funções do pH. No caso das resinas de troca catiônica fortemente ácidas, como as resinas ácidas poliestirenos-sulfônicas, a capacidade de troca é virtualmente independente do pH da solução. As fracamente ácidas atingem valores constante em pH superior a 9 e as fracamente básicas em pH abaixo de 5. Nas trocadoras catiônicas fracamente ácidas, como as que contêm os agrupamentos carboxilato, a ionização ocorre numa extensão apreciável somente em soluções alcalinas, isto é, na sua forma salina. Consequentemente, as resinas carboxílicas, na forma hidrogênica, absorverão bases fortes da solução.

O primeiro passo para um projeto de um sistema de trocador iônico para um resíduo específico é fazer uma análise completa dos íons presentes. Para completar, informações tais como, sólidos totais dissolvidos (TDS), CO<sub>2</sub> dissolvido e pH devem ser obtidos.

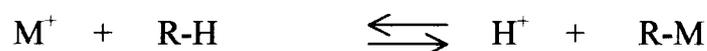
Os resultados das separações de troca-iônica também podem ser influenciados pela variação do pH do solvente ou do eluente, a temperatura, a natureza da resina de troca-iônica, o tamanho de partícula, velocidade de fluxo do eluente e o comprimento da coluna

#### **2.8.4 – Seletividade**

O conhecimento da seletividade de um trocador é muito importante para o seu emprego. Embora este fator dependa muito das condições de operação da coluna, pode-se destacar que :

- a seletividade de um trocador aumenta com o incremento do grau das ligações cruzadas da matriz;
- íons com carga elevada são ligados mais fortemente ao trocador que íons de baixa carga, nas mesmas concentrações;
- íons com a mesma carga, porém com diferentes tamanhos em solução, têm grau de afinidade diferentes. Este efeito se relaciona melhor com o poder de polarização do íons e seu grau de hidratação, sendo que a afinidade diminui com o aumento do raio do íon hidratado.

Para uma medida quantitativa da seletividade de um trocador consideraremos o equilíbrio :



onde R-H é o trocador protonado e R-M o trocador ligado ao íons. Nesta situação, pode-se escrever :

$$K_D = \frac{a_{H^+} \times a_{R-M}}{a_{M^+} \times a_{R-H}}$$

onde  $a$  é a atividade das formas indicadas e  $K_D$  o coeficiente de distribuição.

Em geral, quanto mais alto o valor do coeficiente de distribuição mais fortemente o íon interage com o trocador. O coeficiente de distribuição é uma função de muitos parâmetros experimentais como pH, carga iônica, porosidade do trocador, força iônica, tipo de solvente utilizado e temperatura. As idéias aqui expostas servem apenas como guia para iniciar as operações de uma coluna trocadora de íons. Em resumo, o trocador iônico prefere :

- a - ) os íons que têm alta carga;
- b - ) os íons que têm pequeno tamanho (solvatado);
- c - ) íons altamente polarizáveis;

### 2.8.5 - Eluição

O processo para se remover íons adsorvidos é conhecido como eluição, a solução empregada para a eluição é chamada de eluente e a solução resultante da eluição é chamada de eluato. O líquido que entra na coluna trocadora de íons pode ser chamado de influente, e o que sai da coluna pode, de modo prático, ser chamado efluente. Se uma solução de um efluente adequado for passada através de uma coluna carregada com um íon A, o desenvolvimento da reação poderá ser seguido analisando-se continuamente a solução efluente. A concentração de A nas porções sucessivas do eluato pode ser lançada num gráfico *versus* o volume do eluato; este gráfico é a curva de eluição.

Se a coluna de troca-iônica for carregada com diversos íons de carga semelhante, por exemplo, B e C, poderão ser obtidas curvas de eluição para cada íon desde que se empreguem eluentes apropriados

### 2.8.6 – Técnicas Experimentais

O aparelho mais simples para o trabalho da troca-iônica na análise consiste numa bureta provida de um tampão de lã de vidro ou disco de vidro sinterizado (porosidade 0 ou 1) na sua parte inferior. A resina de troca-iônica deve ser de partículas pequenas, de modo a prover uma grande superfície de contato; não deve, no entanto ser tão fina que produza uma velocidade de escoamento lenta. Para a maioria dos trabalhos analíticos são satisfatórios os materiais com 50-100 *mesh*. Em todos os casos, o diâmetro da pérola de resina deve ser menor do que um décimo do da coluna. As resinas de reticulação média e elevada raramente exibem quaisquer mudanças de volume, e somente quando sujeitas a grandes mudanças de força iônica, mostram uma mudança de volume apreciável. As resinas de baixa reticulação

podem mudar de volume apreciavelmente mesmo sob pequenas variações de força iônica, isto pode resultar na formação de canais e possível bloqueamento da coluna; estes efeitos limitam o uso desses materiais. Para se obterem separações satisfatórias, é essencial que as soluções possam passar através da coluna de um modo uniforme. As partículas de resina devem ficar empacotadas uniformemente na coluna e o leito da resina deve ficar livre de bolhas de ar de modo que não se formem canais preferenciais.

Para se preparar uma coluna bem empacotada, é desejável ter um suprimento de resina de pequeno intervalo de dimensões. Uma resina de troca-iônica intumescce quando o sólido seco é imerso em água. Não se deve portanto tentar preparar uma coluna entornando a resina seca no tubo para depois adicionar a água. A resina deve ser agitada com água num béquer aberto, durante vários minutos, removendo-se partículas finas que flutuem; depois a lama de resina é transferida, porção por porção, para o tubo previamente cheio de água. Em seguida, drena-se o excesso de água, mas o nível d'água nunca deve ir abaixo do nível da superfície da resina, do contrário ocorrerá a formação de canais preferenciais, com conseqüente contato incompleto entre a resina e as soluções usadas para as operações subseqüentes.

As resinas de “grau padrão”, conforme recebidas dos fabricantes, podem conter impurezas iônicas indesejáveis e algumas vezes traços de intermediários solúveis na água ou material incompletamente polimerizado. Este devem ser removidos por lavagem antes do uso. O melhor modo de fazê-lo é passar alternativamente ácido clorídrico (2 M) e hidróxido de sódio (2 M) pela coluna, intercalando a passagem de água destilada até que o efluente esteja livre e neutro de sais.

Para o trabalho analítico são preferíveis as resinas de “grau analítico” ou de “grau cromatográfico” de tamanho de partícula de 100-200 *mesh* (por polegada quadrada). Estas também devem ser submetidas ao mesmo tratamento descrito acima antes de serem usadas.

### **3 - MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 - Origem do lodo de cromo**

Para a realização deste trabalho foi coletada uma amostra de cerca de 10 quilos junto ao curtume Orlando localizado no município de Franca-SP. O cromo proveniente do processo encontrava-se sob a forma de um precipitado verde,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , juntamente com algumas impurezas, tais como, pedaços de peles, pêlos, sangue, etc e foi armazenado em um recipiente de PVC.

#### **3.2 - Preparação da amostra**

O lodo contendo cromo foi seco através de simples exposição ao sol para facilitar seu manuseio. Em seguida, foi triturado através do uso de um ralador obtendo-se assim um pó finamente dividido, para facilitar sua ressuspensão em água deionizada.

Foram escolhidas aleatoriamente quatro quantidades de lodo triturado ( 33 g, 67 g, 99 g e 130 g ), que foram pesadas em balança analítica marca METTLER TOLEDO modelo AB204 e transferidas para béqueres de 500 mL. Em cada um dos béqueres foi adicionado cerca de 300 mL de água deionizada e a suspensão foi agitada através de agitador magnético marca FISATOM modelo 752 para facilitar a ressuspensão e homogeneização do lodo.

### 3.3 - Determinação de Sólidos Totais do Lodo

A metodologia seguida nessa análise teve como base o “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (1995).

Aqueceu-se uma cápsula de porcelana em estufa de secagem e esterilização marca FANEM modelo 315SE à 105 °C por 1 hora. Reservou-se, esfriou-se em dissecador e pesou-se imediatamente antes do uso. Repetiu-se esse procedimento até que a cápsula tivesse peso constante.

Transferiu-se cerca de 30 mL da amostra para a cápsula de porcelana previamente pesada e evaporou-se o máximo possível da água contida na amostra junto a um bico de Bunsen.

Em seguida, colocou-se em estufa a 105 °C durante 1 hora. Esfriou-se em dissecador, pesou-se e retornou-se à estufa. Esse procedimento foi repetido até peso constante. A quantidade de sólidos totais foi calculada da seguinte maneira :

$$S.T. = 100 \times \frac{(A - B)}{V} \quad , \text{ onde :}$$

S.T.= Sólidos totais, mg/L

A = Peso da cápsula de porcelana + amostra seca, mg

B = Peso da cápsula de porcelana, mg.

V = Volume da amostra, L

### 3.4 – Umidade do Lodo

A umidade do lodo foi determinada em estufa de secagem e esterilização marca FANEM modelo 315SE de acordo com o “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (1995).

Aqueceu-se placas de Petri em estufa a 103 °C durante 1 hora. Reservou-se, esfriou-se em dissecador e pesou-se imediatamente. Repetiu-se esse procedimento até que as placas tivessem pesos constantes. A análise foi realizada em triplicata e a quantidade de cada amostra utilizada foi cerca de 8 g.

Esfriou-se em dissecador, pesou-se e retornou-se à estufa. Esse procedimento foi repetido até peso constante. A percentagem de umidade foi calculado da seguinte maneira:

$$U \% = 100 \times \frac{M_2}{M_1}, \quad \text{onde :}$$

U % = percentagem de umidade

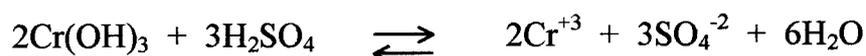
M<sub>1</sub> = massa do lodo úmido, g

M<sub>2</sub> = massa do lodo seco, g.

### 3.5 - Solubilização do cromo

As suspensões de lodo em água deionizada foram solubilizadas com ácido sulfúrico concentrado e diluído (2,0 N).

O resultado da solubilização em ácido foi um licor verde esmeralda que foi filtrado em funil comum com lã de vidro para total remoção de partículas em suspensão (pedaços de pele, pêlos, etc.) e reservado. A reação química que permitiu a solubilização do cromo foi a seguinte :



### 3.6 – Precipitação do Cromo

Nesta etapa de precipitação do cromo foi utilizado uma solução de Hidróxido de Sódio (4,0 N) como agente precipitante. Transferiu-se cerca de 25 mL de cada uma das quatro soluções solubilizadas em ácido sulfúrico em 4 béqueres de 50 mL. Deste modo, cada amostra foi dividida em quatro béqueres com 25 mL de solução.

Em seguida, o hidróxido de sódio foi sendo adicionado lentamente em cada béquer através do auxílio de uma bureta de 50 mL até que os pH de 8, 10, 12 e 14 fôssem atingidos. A solução era agitada continuamente em agitador magnético marca FISATOM modelo 752.

### **3.7 – Análise dos Precipitados e dos sobrenadantes**

Os critérios levados em consideração neste tipo de análise foram : forma e estabilidade do precipitado, coloração dos sobrenadantes e dos precipitados e quantidade de sobrenadante e precipitados formados.

Esse procedimento foi realizado para que se pudesse escolher uma faixa de pH que fosse mais adequada.

### **3.8 – Análise do Tempo de Sedimentação**

Em cinco béqueres de 100 mL foram adicionados cerca de 50 mL da solução solubilizada em ácido sulfúrico concentrado e, após correção do pH para a faixa de 8 a 10 com NaOH (4,0 N), as amostras foram transferidas para provetas graduadas de 50 mL, cujo objetivo era observar a variação da altura do precipitado em relação ao tempo.

### **3.9 - Adsorção do cromo em resina**

O licor de cromo obtido na etapa de solubilização em ácido foi passado através de colunas de troca-iônicas utilizando as resinas Amberlite 200 e a Purolite C-106.

O licor encontrava-se em pH 2,96 e, através do uso de ácido sulfúrico (2,0 N) e hidróxido de sódio (4,0 N), chegou-se aos valores desejados de pH ( 3,0; 4,0; 5,0; 6,0).

Para cada valor de pH foi preparado cerca de 1000 mL de amostra. As resinas foram pesadas (5 g), hidratadas em água deionizada e agitadas periodicamente e em seguida depositadas em buretas 10 mL.

As colunas (buretas) foram previamente preparadas colocando-se pequenos chumaços de lã de vidro nas suas partes inferiores. Passou-se uma pequena quantidade de água deionizada para umedecer a lã e em seguida, as resinas hidratadas foram acondicionadas nas buretas contendo água deionizada em seus interiores.

Um outro teste usando a resina Amberlite IRP-88 foi realizado. Pesou-se cerca de 0,25 g de resina e esta, foi transferida para um béquer contendo 80 mL do licor de cromo em pH 4,0 e levou-se a agitação por 30 minutos. Esta amostra foi filtrada e reservada para análise em Espectrofotometria de Absorção Atômica. Esse procedimento foi repetido para valores de pH 5 e 6.

### **3.10 – Adsorção do cromo em Carvão Ativado**

O procedimento usado nessa análise foi semelhante ao descrito na adsorção do cromo em resina Amberlite IRP-88. A única diferença estava na quantidade de carvão utilizada que foi de aproximadamente 1,0 g. Os valores de pH e de tempo de agitação foram os mesmos. Após ser filtrada, a amostra foi analisada em Espectrofotometria de Absorção Atômica.

### 3.11 – Análise em Espectrofotometria de Absorção Atômica

As amostras coletadas na etapa de adsorção em resina e carvão ativado foram submetidas a uma análise em Espectrofotometria de Absorção Atômica para identificação dos íons cromo, ferro, alumínio e cálcio.

Foram utilizados padrões para absorção atômica de cromo, ferro, alumínio e cálcio da marca Merck. Estes foram diluídos a 1000 mL homogeneizados e armazenados em frascos de PVC. À partir destas soluções foram realizadas mais diluições para que as concentrações padrões de leitura fôssem atingidas e o aparelho calibrado. Segue abaixo as diluições feitas para cada elemento com os respectivos comprimentos de onda :

Tabela 3.1 : Diluições dos padrões de cromo, ferro e cálcio

Concentração (mg/L)	Quantidade da amostra ( $\mu\text{L}$ )	Diluir para (mL)
1,0	100	100
3,0	150	50
5,0	50	10

Comprimento de onda : cromo – 357,9 nm, ferro – 248,3 nm e cálcio – 427,7 nm

Tabela 3.2 : Diluições dos padrões de alumínio

Concentração (mg/L)	Quantidade da amostra ( $\mu\text{L}$ )	Diluir para (mL)
1,0	100	100
5,0	50	10
10,0	100	10
20,0	200	10

Comprimento de onda : alumínio – 309,3 nm

O aparelho utilizado era um Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca PERKIN ELMER modelo 3110.

### **3.12 – Caracterização do Efluente**

O método utilizado para caracterizar qualitativamente o efluente solubilizado foi o de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva marca SPECTRACE modelo TRACOR 5000. Essa análise foi realizada pela Central Analítica do Instituto de Química (UNICAMP).

## **4 – Resultados e Discussão**

### **4.1 – Origem do lodo de cromo**

O cromo proveniente do processo de curtimento encontrava-se sob a forma de um precipitado verde com um forte odor. Este cheiro desagradável era devido às grandes concentrações de sulfetos e de matéria orgânica (pedaços de peles, sangue, pêlos).

### **4.2 – Preparação da amostra**

A umidade do lodo contendo cromo era muito alta e seu aspecto heterogêneo, por isso foi necessário secá-lo. Esse procedimento foi realizado através de simples exposição ao sol até ficar completamente seco.

Os inconvenientes relacionados à alta umidade diziam respeito ao manuseio, pesagem adequada das amostras e quanto ao cheiro. As amostras ficaram expostas ao sol durante dois dias seguidos.

Com relação ao cheiro desagradável, verificou-se que sua eliminação foi quase total. A razão desse mal cheiro é devido a presença de sulfeto de cromo formado pela interação de cromo com sulfeto disseminado pelas outras etapas do

processo de curtimento. Essa interação é instável e se hidrolisa formando sulfidatos voláteis. A quantidade de ácido sulfídrico presente é grande causando odor forte e quando o lodo é exposto ao sol, este odor vai diminuindo com o tempo de exposição.

Após a ressuspensão das amostras, conforme descrito no item 3.2, elas foram agitadas. E foram feitas tentativas de homogeneização por aquecimento com o propósito de acelerar esta etapa, mas a elevação da temperatura não surtiu nenhum efeito positivo.

O resultado dessa ressuspensão foi uma solução muito viscosa e com uma grande quantidade de sólidos em suspensão.

### **4.3 – Determinação de Sólidos Totais do Lodo**

Os curtumes têm duas seções principais, a ribeira e a curtição. Como resultado aparecem grandes volumes de águas residuárias com grande quantidade de sólidos em suspensão. Deve-se observar que a percentagem pode variar conforme o processo de curtimento do couro, processo de precipitação do cromo e armazenagem do lodo.

Para a realização deste experimento foram coletados 30 g da amostra bruta e ressuspensa em 50 mL de água deionizada. Dessa ressuspensão, apenas um volume de 30 mL foi utilizado na análise. As determinações foram realizadas em triplicata e os resultados encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 : Percentagem de sólidos totais na amostra bruta

<b>Amostra</b>	<b>Sólidos Totais ( % )</b>
01	6,27
02	6,29
03	6,32

Desvio Padrão – 0,27 %.

#### 4.4 – Umidade do Lodo

A amostra bruta possuía um alto teor de umidade. Por isso, foi necessário saber com exatidão esse valor para que as amostras pesadas tivessem sempre a mesma quantidade de sólidos.

Os experimentos foram realizados em triplicata e encontram-se listados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 : Percentagem de umidade das amostras

<b>Amostra</b>	<b>Umidade ( % )</b>
01	84,14
02	84,29
03	83,98

Desvio Padrão – 0,11 %.

#### 4.5 – Solubilização do Cromo

A principal vantagem no uso de sais de cromo no curtimento de peles reside na abreviação do tempo de curtimento, que fica reduzido a menos de um dia, além de produzir um couro com maior resistência ao calor e ao desgaste. A maioria dos couros ao cromo é produzida em um único banho de sulfato básico de cromo, que absorvem sais de cromo na proporção de 3 a 7 % do seu peso. São usados sais de cromo (sulfatos) com 1,5 a 5 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Durante o processo de curtimento, apenas 60 % desses sais de cromo penetram nas peles, e os 40 % restante saem intactos nos despejos (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

Para a realização deste experimento foram usadas as amostras ressuspensas em 300 mL de água deionizada, que foram denominadas amostras 01, 02, 03 e 04, ou seja, as amostras com 33, 67, 99 e 130 g de lodo seco respectivamente. Todas as amostras encontravam-se em pH próximo a 12

Pensando em facilitar o processo e tornar a solubilização da suspensão de precipitado de cromo mais cômoda, realizou-se ensaios com ácido sulfúrico 2,0 N, mas os resultados não foram bons se comparados aos obtidos com o ácido sulfúrico concentrado.

Quando se fez a solubilização com ácido sulfúrico concentrado uma pequena quantidade de ácido foi utilizada enquanto o mesmo não aconteceu em relação ao ácido diluído, a tabela 4.3 retrata bem isso. Outros aspectos observados foram em relação à cor da solução obtida e as facilidades no momento da filtração. Com o ácido sulfúrico concentrado, obteve-se um licor verde esmeralda forte o que indicava alta concentração de cromo e, usando-se o ácido diluído esse licor era

verde, porém opaco com partículas sólidas depositadas no fundo mesmo nas amostras 1 e 2 que atingiram valores de pH de 1,07 e 1,21, respectivamente. Essas partículas poderiam ser cromo ainda na forma de precipitado ou alguns traços de sulfato de cálcio, já que hidróxido de cálcio foi usado no curtume para precipitar o cromo na forma de hidróxido de cromo.

Tabela 4.3 : Volume e equivalente de ácido sulfúrico gasto na solubilização

Amostra	Ácido sulfúrico. conc.			Ácido sulfúrico. 2N		
	Vol. (mL)	meq	pH	Vol. (mL)	meq	pH
01	3,2	118,81	1,23	8,0	16,0	1,07
02	5,4	200,49	1,30	10,0	20,0	1,21
03	8,5	315,59	2,44	11,0	22,0	3,41
04	10,3	382,42	3,50	14,0	28,0	3,78

Amostra 01 - 33 g de lodo, amostra 02 - 67 g de lodo, amostra 03 - 99 g de lodo, amostra 04 - 130 g de lodo.

Como se observa, as solubilizações realizadas com ácido sulfúrico concentrado tornaram-se mais viáveis por consumirem um volume menor se comparado com o volume gasto do ácido diluído. Outro fato que se deve levar em consideração é o aspecto do licor. Obtem-se licores mais puros quando se usa ácido concentrado.

No entanto, mesmo quando ácido sulfúrico concentrado foi usado, não se conseguiu dissolver todas as impurezas presentes, sendo necessário filtrar as amostras usando-se lã de vidro. Durante a filtração, percebeu-se que nas soluções tratadas com o ácido concentrado a quantidade de impurezas era mínima e a coloração destas eram escuras, o que demonstra que nada ou quase nada de cromo ficou aderido às impurezas. Nas soluções onde se usou ácido diluído, as impurezas ainda tinham cor esverdeada, o que é um sinal da presença de cromo aderido.

A princípio, não se tinha uma preocupação com o pH durante a adição de ácido sulfúrico, pois o objetivo era apenas solubilizar o cromo. Assim, a avaliação visual foi fundamental nas análises, porém verificou-se que os melhores licores encontravam-se numa faixa de pH de 1,20 a 3,0. Nos curtumes os sais básicos de cromo comercial possui basicidade de 33,3 %, isto é, um terço de suas valências positivas está ocupada com hidroxila. Ao final do curtimento, o cromo ligado a pele tem sua basicidade elevada para cerca de 50 %, ou um pouco mais ou menos, através de sais alcalinos (COMPASSI, 1991).

Em alguns curtumes a redissolução do precipitado é feita com ácido sulfúrico até pH 1,0. Em seguida, a basicidade é corrigida para 33,3 % através da adição de agentes basificantes. Uma outra alternativa econômica seria adicionar ácido até pH 3,5 que é o pH das soluções de cromosal, mas neste pH, cerca de 30 % do precipitado não se redissolve. A solução é resfriada e se coleta somente o sobrenadante límpido que conterà cromosal com 33,3 % de basicidade e o precipitado restante será novamente solubilizado.

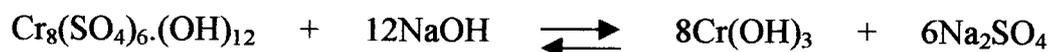
O uso de licores de curtimento recuperados é discutível no tocante `a flor (parte nobre do couro), mas não traz qualquer empecilho quando se curtem raspas. Este licor regenerado pelo ácido sulfúrico deverá ser mantido num pH em torno de 1,5 e adicionado diretamente no couro após ter sido esgotado todo o banho de purga. Dessa forma irá funcionar como píquel e o pH após um curto espaço de tempo se estabiliza em torno de 3,0. Adiciona-se o restante de cromossal novo e continua-se o processo. A economia de cromo oscila em torno de 60 % no processo. Na teoria, usa-se cerca de 2,0 g de  $H_2SO_4$  para cada 1,0 g de  $Cr_2O_3$  existente na torta ou no precipitado, para que se passe de basicidade 100 % para 0 %. Em escala industrial o tanque de dissolução e o tanque de estocagem devem ser protegidos do ataque ácido, geralmente são construídos de fibra-de-vidro ou resina, enquanto que os tanques de precipitação devem ser preferencialmente de ferro. No tanque de precipitação quanto maior for a superfície de contato líquido-ar, maior será a formação de precipitado (COMPASSI, 1991).

#### 4.6 – Precipitação do Cromo

Assim como na etapa de solubilização do cromo em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , o pH foi também um parâmetro importante. Alguns valores de pH foram estudados no intuito de saber em qual faixa ocorria melhor precipitação, evitando-se assim, gastos desnecessários de hidróxido de sódio. Os pH estudados foram 8, 10, 12 e 14.

Nos curtumes, quando se pensa em reciclagem do cromo, a primeira idéia que se tem é reduzir o volume do banho e aumentar a concentração de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no banho regenerado. Ocorre que o processo de curtimento impõe uma limitação de volume de banho e a própria capacidade dos motores que movem o fulão de curtimento é limitada quanto ao peso (COMPASSI, 1991).

O precipitado formado pela adição de agentes alcalinos ao banho de curtimento esgotado é o hidróxido de cromo, com basicidade de 100 %. Neste trabalho foi usado hidróxido de sódio (4,0 N) para precipitar o cromo. Assim temos :



Partindo das quatro soluções solubilizadas em ácido sulfúrico concentrado, foram testados para cada uma, valores de pH que variaram de 8 a 14. Os volumes de NaOH gastos bem como o pH final de cada solução encontram-se nas tabelas abaixo:

Tabela 4.4 : Volume de NaOH gasto na precipitação do cromo da solução 01

Solução	pH (inicial)	pH (final)	Vol. NaOH (mL)
1.1	1,23	8,03	2,80
1.2	1,23	10,25	3,80
1.3	1,23	12,00	4,30
1.4	1,23	13,08	7,10

Tabela 4.5 : Volume de NaOH gasto na precipitação do cromo da solução 02

Solução	pH (inicial)	pH (final)	Vol. NaOH (mL)
2.1	1,30	8,07	0,50
2.2	1,30	10,28	1,20
2.3	1,30	12,06	1,50
2.4	1,30	13,09	5,00

Tabela 4.6 : Volume de NaOH gasto na precipitação do cromo na solução 03

Solução	pH (inicial)	pH (final)	Vol. NaOH (mL)
3.1	2,44	8,01	0,50
3.2	2,44	10,04	0,90
3.3	2,44	12,00	1,60
3.4	2,44	13,00	3,00

Tabela 4.7 : Volume de NaOH gasto na precipitação do cromo na solução 04

Solução	pH (inicial)	pH (final)	Vol. NaOH (mL)
4.1	3,50	8,13	2,10
4.2	3,50	10,30	3,20
4.3	3,50	12,19	3,40
4.4	3,50	13,00	6,70

Analisando os dados apresentados, observou-se que os melhores resultados foram obtidos na faixa de pH 8-10 das soluções 02 e 03. Nessas duas soluções, gastou-se um menor volume de NaOH para que a precipitação se completasse. De fato, em alguns curtumes que realizam o reciclo e recuperação do banho esgotado, o pH de precipitação mínimo econômico é de 8,0 a 8,5. Quando se faz um reciclo direto, haverá sempre um volume recuperado superior ao que se vai usar. Por isso é que a precipitação se faz necessária pois, quando não se usam polieletrólitos, há uma redução de 50 % do volume inicial do banho. Alguns estudos comprovaram que a precipitação é tanto mais facilitada quanto maior for a temperatura do licor, sendo máxima a 70 °C. Neste caso, a redução do volume pode chegar até 70 – 80 % do volume inicial. (COMPASSI, 1991). No entanto, os experimentos deste trabalho foram realizados à temperatura ambiente.

#### 4.7 – Análise dos Precipitados e dos Sobrenadantes.

Na etapa de precipitação a preocupação era com a quantidade de NaOH que seria gasto como forma de se reduzir os custos do processo. Agora, levou-se em consideração a forma e estabilidade do precipitado, a coloração dos sobrenadantes e dos precipitados, bem como a quantidade de ambos. Mais uma vez comprovou-se que os melhores resultados encontravam-se na faixa 8 a 10 para as soluções 02 e 03.

Todos os sobrenadantes cujo pH ficaram em torno de 8,0, possuíam uma coloração transparente. Em relação às amostras de pH 10,0, os que tiveram coloração transparente foram os sobrenadantes das soluções 02 e 03. Já os sobrenadantes das soluções 01 e 04 ficaram com uma cor levemente amarelada. O mesmo aconteceu com as amostras de pH 12,0. Nas amostras de pH 14,0 todos os sobrenadantes ficaram com uma coloração amarelada Este fato ocorreu devido ao caráter anfótero que o hidróxido de cromo possui. Em excesso de NaOH ou de qualquer outra base esse tipo de precipitado começa a se redissolver. Como se pôde perceber nas tabelas 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, não foi possível em nenhuma das amostras atingir pH de 14 devido a esse fato. A partir de pH 12,0 a elevação do pH se torna muito lenta mesmo com quantidade grande de NaOH. O máximo que se conseguiu atingir foi pH 13,0, depois disso tornou-se inviável a continuidade da operação.

Em relação aos precipitados, todos eles sem exceção, apresentaram um aspecto gelatinoso, não uniforme e de coloração cinza-esverdeado. Dessa análise concluiu-se que a melhor faixa de pH está entre 8,0 a 10,0 e as soluções com menores volumes de precipitados foram a 02 e a 03.

#### 4.8 – Análise do Tempo de Sedimentação

O objetivo dessa análise foi investigar o comportamento do precipitado e analisar o tempo de sedimentação e compactação. No tratamento de efluentes industriais ou urbanos é muito importante ter em mãos esses tipos de parâmetros para calcular a área e volume de sedimentadores. No caso do hidróxido de cromo, o volume final de precipitado influencia na concentração de cromo, após o descarte do sobrenadante e ressolubilização em ácido.

Para este experimento foram analisados os seguintes valores de pH : 8,0; 8,5; 9,0; 9,5 e 10 das soluções 02 e 03. A partir dessa análise foi selecionado o melhor pH e a melhor solução. Os resultados foram graficados em uma curva de tempo de sedimentação *versus* altura do precipitado. As figuras 4.1 e 4.2 mostram as curvas de sedimentação, isto é, altura do precipitado contra tempo de sedimentação para as soluções 02 e 03, respectivamente.

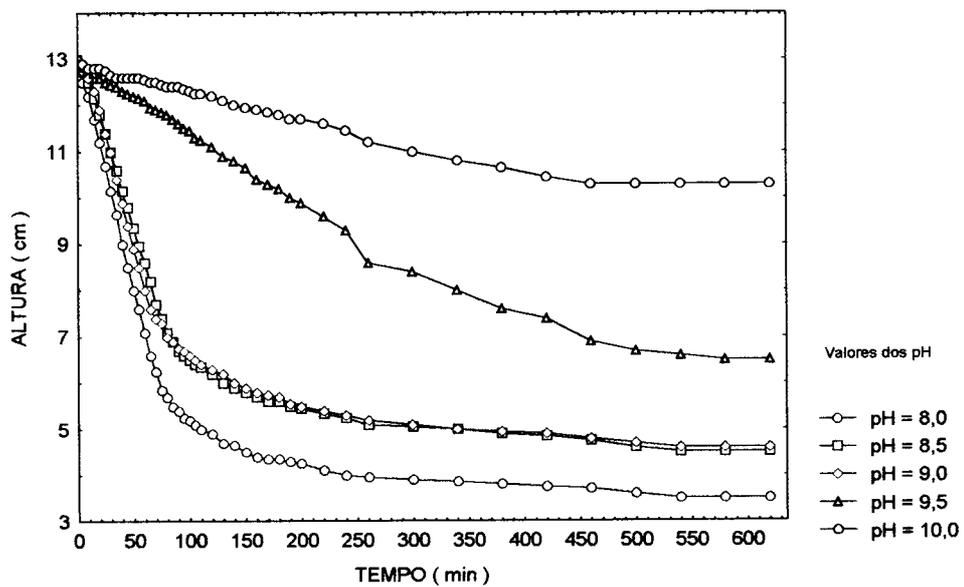


Figura 4.1 : Curva de sedimentação para diferentes pH (solução 02)

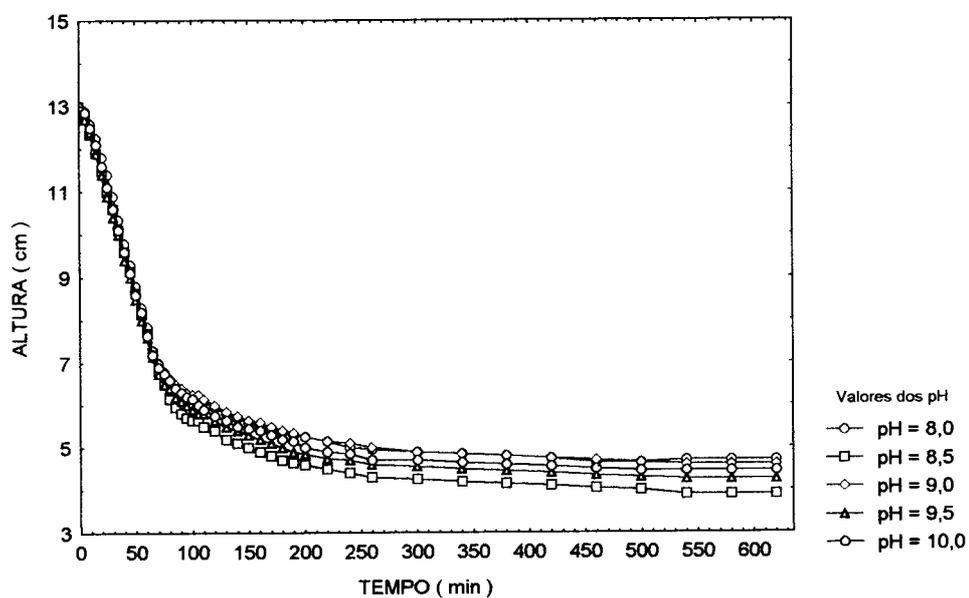


Figura 4.2 : Curva de sedimentação para diferentes pH (solução 03)

Analisando as curvas de sedimentação para a solução 02 (figura 4.1) concluiu-se que o melhor pH é 8,0. Nesse valor, conseguiu-se uma curva de sedimentação onde as duas principais regiões estão distintas, a de sedimentação e a de compactação. Observando-se a curva de pH 8,0 pode-se ver nitidamente que a sedimentação foi rápida e a compactação atinge valores excelentes já que o volume ocupado pelo precipitado foi mínimo. Em segundo lugar, vem as curvas dos pH 8,5 e 9,0, onde estas se sobrepõem mostrando semelhanças em seu comportamento, mas sua compactação foi razoável se comparada com a curva de pH 8,0. Para o pH 8,0, a velocidade de sedimentação foi de 5,83 cm/h e para os pH 8,5 e 9,0 foi de 4,39 cm/h.

Já para a solução 03 como mostra a figura 4.2, observa-se que não há muita diferença entre uma curva e outra já que elas estão praticamente sobrepostas. As duas regiões também estão bem distintas mas a altura do sedimentado e a da compactação ainda estavam em valores mais altos que o ocupado pelo precipitado da solução 02 (pH 8,0). A velocidade de sedimentação foi de 5,10 cm/h.

#### **4.9 – Adsorção do Cromo em Resinas**

Para a realização deste experimento foi usado um licor solubilizado em ácido sulfúrico concentrado cujo pH era de 2,96. As resinas usadas foram a Amberlite 200 e a Amberlite IRP-88 ambas da marca SIGMA. Mas antes da solução ser passada pela coluna de troca-iônica o pH foi ajustado para 3, 4, 5 e 6. Como o licor estava muito concentrado foi necessário fazer uma diluição de 1:5, para que problemas de leitura no Espectrofotômetro e até mesmo na adsorção fôssem evitados. O uso do

licor concentrado foi adotado devido a dificuldade de saturar as resinas e o carvão ativo com cromo, uma vez que sua concentração no sobrendante é muito baixa, o que demandaria longos tempos para a realização dos experimentos.

Na coluna de adsorção foi utilizada a resina Amberlite 200 que possui como grupo funcional o Sódio e é destinada à adsorção em soluções fortemente ácidas e , por isso, os pH foram 3, 4 e 5. Foi passado por esta coluna um volume total de 500 mL de solução e cada amostra coletada continha cerca de 10 mL.

A passagem do efluente através da coluna aconteceu lentamente a uma vazão média de 1,37 mL/min. Suponha-se que esta vazão deveria ser menor para que a adsorção ocorresse de maneira mais eficiente, mas foi impossível diminuí-la ainda mais.

Foram tomados os devidos cuidados para que a resina ficasse perfeitamente acomodada evitando assim caminhos preferenciais para o efluente. Durante o empacotamento da resina na bureta procurou-se evitar que bolhas de ar ficassem dentro da coluna já, que estas também favoreciam a formação de caminhos preferenciais.

Nos primeiros volumes coletados pode-se observar que o cromo estava sendo adsorvido pela resina porque o efluente original possuía uma cor levemente esverdeada e depois de passado através da coluna a coloração foi gradativamente diminuindo. Esse fato ocorreu até por volta de 120 mL coletados, a partir daí a amostra já passou a voltar aos poucos a cor esverdeada até chegar na sua cor inicial por volta de 400 mL.

Comparando-se visualmente o desempenho das três colunas, concluímos que a coluna na qual foi passado efluente de pH 3,0, obteve melhor desempenho. Nesta coluna a saturação da resina foi visível e foi atingindo estágios uniformes o que não aconteceu com as demais. A saturação foi percebida porque a resina foi aos poucos mudando de cor adquirindo uma coloração escura. Mas nas colunas nas quais foram passados os efluentes com pH 4,0 e 5,0 a saturação ocorreu desordenadamente, isto é, não foi aumentando de cima para baixo, mas sim em partes distintas da coluna, o que pode ter ocorrido porque esta resina é fortemente ácida e também pela formação de caminhos preferenciais. A figura 4.3 mostra curvas de adsorção de cromo em resina Amberlite 200.

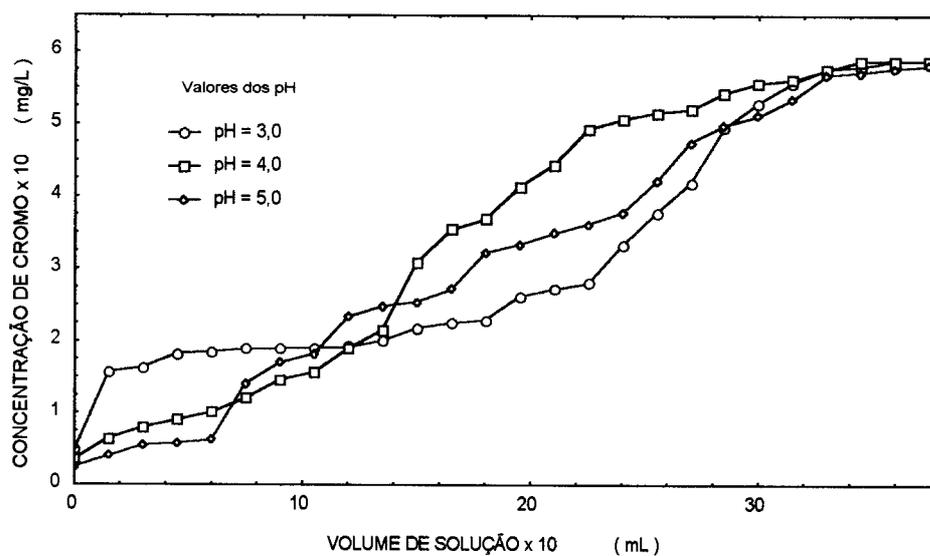


Figura 4.3 : Curvas de adsorção de cromo.

Os experimentos com a resina Amberlite IRP-88 não foram realizados em colunas por causa da estrutura do material. Esta resina encontrava-se sob a forma de um pó branco finamente dividido, o que é uma característica pouco habitual, já que a

maioria das resinas são encontradas sob a forma de pequenas esferas. Para se evitar o entupimento da coluna, preferiu-se fazer a adsorção em um béquer. Foram adicionados 0,25 g da resina a um béquer contendo 80 mL do licor de cromo com pH 4,0 sob agitação com magneto. O mesmo procedimento foi repetido para soluções de pH 5,0 e 6,0. O volume de 80 mL não foi escolhido ao acaso, foram feitos vários testes com volumes diferentes até que se chegasse a um grau máximo de saturação da resina, e este volume foi de 80 mL. A resina era fracamente ácida e possuía como grupo funcional o potássio.

Deixou-se sob agitação durante meia hora e em seguida filtrou-se a solução em papel filtro comum e a amostra reservada para análise. A tabela 4.8 mostra os resultados obtidos, onde se observa que a maior percentagem de adsorção ocorreu em pH 4,0.

Tabela 4.8 : Adsorção em resina Amberlite IRP-88

pH	Vol. de efluente (mL)	Conc. (mg/L)	Adsorção (%)
4,0	80	0,122	99,96
5,0	80	3,189	98,91
6,0	80	5,492	98,13

Concentração de cromo na solução original - 293,6 mg/L

Com relação a resina Purolite C-106, não foi possível a reprodução dos resultados obtidos por PETRUZELLI et. al. (1995), devido a faixa de pH ( 8,5-9,0 ) utilizada em seus experimentos. Nesses valores de pH a precipitação do cromo é inevitável não permitindo a sua adsorção em resina.

#### 4.10 – Adsorção em Carvão Ativado

O procedimento aqui empregado foi o mesmo da resina Amberlite IRP-88. Pesou-se cerca de 0,25 g de carvão ativado e foram adicionados a essa massa um volume de 20 mL de efluente nos pH 4,0; 5,0 e 6, e deixou-se agitando por mais ou menos meia hora e filtrou-se a amostra. A tabela 4.9, em semelhança a tabela 4.8, mostra que a percentagem de adsorção é tanto maior quanto menor for o pH. Em pH 4,0, houve adsorção de 1170,45 mg de cromo por 1,0 g de carvão ativo. Comparando-se a resina Amberlite IRP-88 com carvão ativo, verifica-se que a resina tem capacidade de adsorção cerca de 4 vezes maior que a do carvão, porém este tem custo menor, que é uma vantagem industrial.

Tabela 4.9 : Adsorção de cromo em carvão ativado

pH	Vol. de efluente (mL)	Conc. (mg/L)	Adsorção (%)
4,0	20	0,987	99,66
5,0	20	2,962	98,99
6,0	20	3,251	98,89

Concentração de cromo na solução original - 293,6 mg/L

#### **4.11 – Análise de Outros Elementos**

As amostras coletadas na etapa de adsorção em resina e em carvão ativado foram submetidas a uma análise em Espectrofotometria de Absorção Atômica para a identificação dos íons cromo, ferro, alumínio e cálcio.

Não foi possível em nenhum instante detectar traços de ferro, cálcio e alumínio. Isso aconteceu porque as concentrações destes elementos eram menores que os valores mínimos que o aparelho permite determinar.

#### **4.12 – Caracterização do efluente**

Através de análises realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, pôde-se ter uma idéia da composição do lodo de cromo. As análises foram de Fluorêscencia de Raio X de Energia Dispersiva e através dessa técnica observou-se a presença dos seguintes metais : cromo (principal), ferro e cobre. Já enxofre e cálcio estavam em menores proporções. Foram usadas duas metodologias nessa análise, uma usando filtro de celulose que detecta a presença de metais mais leves e em menores quantidades e a outra sem filtro que detecta somente os elementos mais pesados e em maiores quantidades. Os resultados das análises encontram-se nas figuras 4.4 e 4.5.



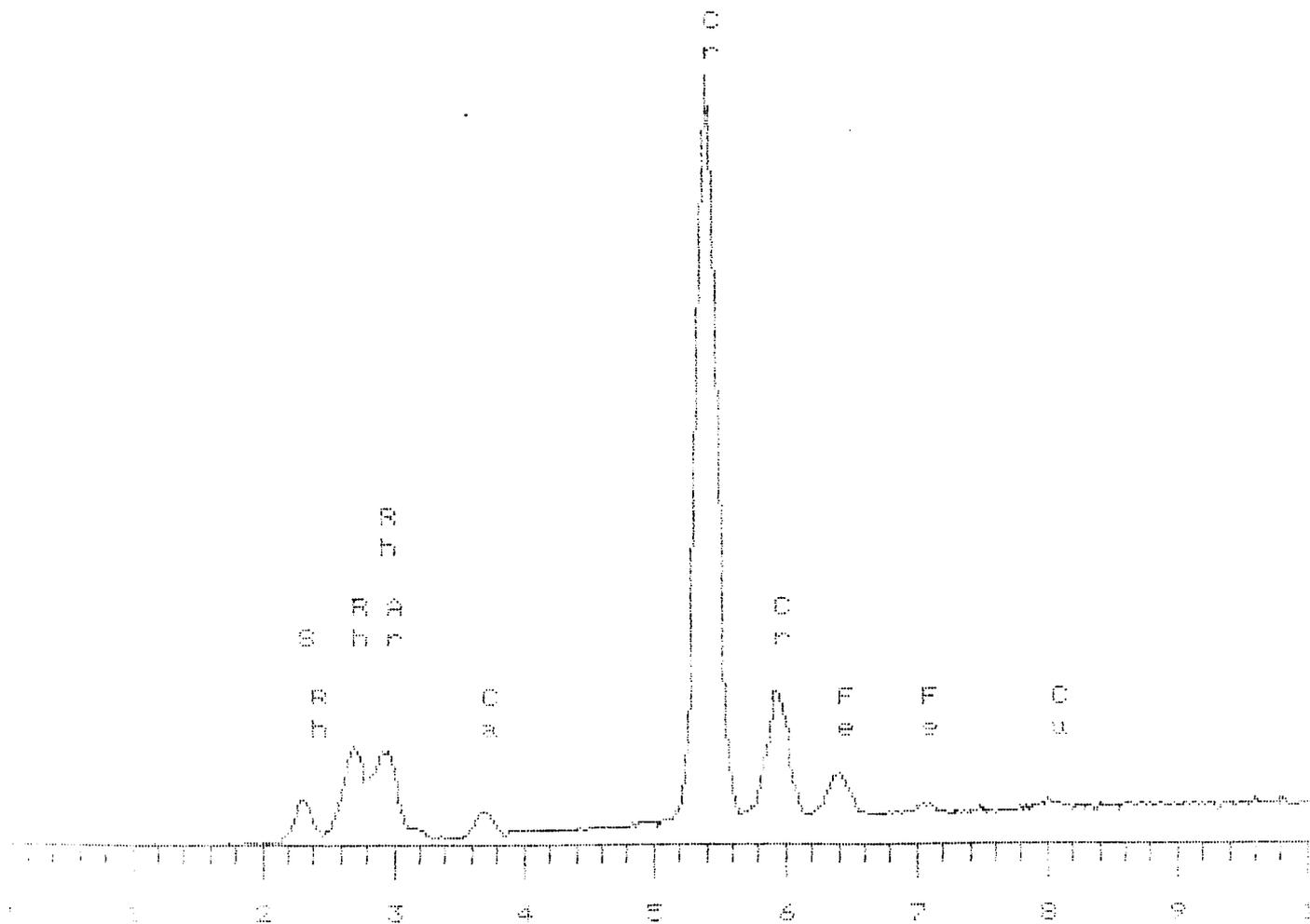


Figura 4.5 – Análise do efluente de curtume sem filtro de celulose

## **5 – Conclusões**

1 - ) Foi possível recuperar cromo (III) dos banhos esgotados de curtumes através do uso de resinas trocadoras catiônicas e através de carvão ativado.

2 - ) As melhores faixas de pH ficaram entre 8 e 10, dando maior destaque para o pH 8,0. Nesse pH, encontrou-se as melhores condições de sedimentação e compactação.

3 - ) A quantidade de lodo usada no preparo das amostras pouco influenciou nos resultados de sedimentação e compactação.

4 - ) A utilização de ácido sulfúrico concentrado permitiu solubilizar as amostras mais rapidamente e melhor que ácido sulfúrico 2 N.

5 - ) Os resultados obtidos através da Fluorescência em Raio X comprovou a grande quantidade de cromo presente, o que ressalta mais ainda a importância de reciclagem desse metal em resíduos de curtumes como forma de reduzir os custos do processo e os riscos de contaminação ambiental.

6 - ) Em pH 4,0 A resina Amberlite IRP-88 adsorveu 4 vezes mais cromo que o carvão ativado.

---

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19 ed. Washington D.C. 1995.

ANDERSON, R. A. An Improved Assay for Biologically Active Chromium. **Journal Agric. Food Chemical**, S.I., v.26, n.5, p.1219-21, 1978.

AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo : Escolas Profissionais Salesianas. 300p, 1969.

BALDI, F.; CHARLEY, H. Chromium (VI) Resistent Yeast Isolated from a Sewage Treatment Plant. **Applied and Environmental Microbiology**, v.56, n.4, 1990.

BASSET, J.; DENNEY, R. C.; MENDHAM, J. **Vogel : Análise Inorgânica Quantitativa** London : Longman Group Limited. p. 125-139, 1978.

BARTLETT, R. J. Chromium Cycling in Soils an Water. **Environmental Health Perspectives**, v.92, p.17-24, 1991.

BOCK, R.M.; LING, N.S. Exchange Resins. **Analysis Chemical**, v.26, p.1543, 1954.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. **A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo : CETESB. p. 233-275, 1979.

CASARETT, I. J.; DOULL'S, W.H. **Toxicology : The Basic Science of Poisons**. 3 ed. New York : Macmillan Pub. 275p, 1986.

CID, M. G.; BRITT D. L. Leather Tanning Workers: Chromossomal Aberrations in Pripheal Lymphocytes and Micronuclei in Exfoliated Cells in Urine. **Elsevier Science Publisher (Biomedical Division) - Mutation Research**, v.259, 197-201, 1991.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume**. Porto Alegre : SENAI. 255p. , 1994.

COMPASSI, M. K. **Efluentes Urbanos e Industriais – Enfoque : Curtumes** Santo Ângelo – RS. 125p, 1991.

CRISIT, R. H.; CASEY, C. E. Interaction of metal and protons with Algae. Ion Exchange in Adsorption and Displacement by Protons. **Environmental Science Technology**, v.24, n.13, p.234-237, 1990.

FABIANI, C.; RUSCIO, F.; SPADONI, M.; PIZZICHINI, M. Chromium (III) Salts Recovery from Tannery Wastewaters. **Desalination**. v.108, n.1/3, p.183-191, 1997.

HACH HANDBOOK for SPECTROPHOTOMETER DR/4000U. 1997.

HOINACKI, E.; ZOOK, E. G. **Manual Básico de Processamento do Couro**. Porto Alegre: SENAI. 240 p, 1994.

IMAI, A.; GLOYNA, E., F. Speciation of Chromium (III) in Activated Sludge. **Water Environment Research**. v. 68, n.3, p.031-310, 1996.

JOST, P. T. **Tratamento de Efluentes de Curtumes**. Rio de Janeiro : SENAI. 185 p. 1989.

KABDASLI, I.; TUNAY, O.; ORHON, D. The Treatability of Chromium Tannery Wastes. **Water Science and Technology**. v.28, n.2, p.97-105, 1993.

KVASNIKOV, E. I.; MOORE, J. W. Chromium Reducing Bacteria in Natural and Industrial Sewage. **Applied and Environmental Microbiology**, v.57, n.4, p.1322-1327, 1987.

LANDGRAVE, J. A Pilot Plant for Removing Chromium from Residual Water of Tanneries. **Environmental-Health-Perspect**. México, v.103, n.1, p. 63-5, 1995.

- MOORE, S.; STEIN, W.H.J. Adsorption in Resins. **Applied and Environmental Microbiology**, v.192, p.663, 1951.
- NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE. Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants : Chromium. **National Academy of Sciences**, S.l., p.37-9 e 68-72, 1974.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA. Effects of Chromium in the Canadian Envir. **NRCC**, Canadá, no 15017, p. 43-70, 1976.
- NAVARRETE, A.F. **Cromo : Curso Básico de Toxicologia Ambiental**. Organização Mundial de Saúde. p. 231-43, 1985.
- O'DWYER, T.; HOLDNETT, B. K. Recovery of Chromium from Tannery Effluents Using Redox-absorption Approach. **Journal Chemical Technology**, S.l., v.62, n.1, p.30-37, 1995.
- PATTERSON, K. E. Tradicional vs. state-of-the-art methods of treating wastewaters containing heavy metal: a consultant's point of view. **Chemical Wastewater Treatment**, S.l., v.73, p.384-389, 1977.
- PETRUZZELLI, D.; PASSINO, R.; TIRAVANTI, G. Ion Exchange Process for Chromium Removal and Recovery from Tannery Wastes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.34, n.8, p.2612-2617, 1995.
- RAMALHO, R. S. **Introduction to Wasterwater Treatment Process**. Academic Press: New York. p.502-511, 1977.
- ROMOSER, G. L. Nutrient Toxicities in Animals and Man : Chromium. **M. CRC Handbook series in nutrition and food**. West Palm Beach, CRC Press, v.1, n8, p.319-327, 1978.
- SARAVIA, R. A. **Utilização da Biossorção na remoção de cromo de efluentes de Curtumes**. Maringá, 1997. 144p. Tese (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá.

SPADARO, C. C.; Cromatografia por Troca Iônica. In : COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P.S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 6<sup>a</sup> ed. Campinas : Editora da UNICAMP. Capítulo: 5, p.71-94, 1995.

STEIN, K.; SCHWEDT, G. Speciation of Chromium in the Waste from Tannery. **Fresenius Journal Analysis Chemicals**, v.350, n.1/2, p.38-43, 1994.

SUN, G.; SHI, W. X. Sunflower Stalks as Adsorbents for the Removal of Metal Ions from Wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.37, n.4, p.1324-1328, 1998.

SZPYRKOWICZ, L.; SKRIBA, M.C. Pilot Plant Studies on Tannery Waste Water Treatment with the Objective to Reduce Sludge Production. **Water Science Technology**, v.23, n.10/12, p.1863-1871, 1991.

VENVGOPAL, B.; LUCKEY, T.D. **Metal Toxicity in Mammals**. 2. ed. New York : Plenum Press. p.248, 1978.

YOSHINOBU, I. Chromium Reduction in Pseudomonas Putida. **Applied and Environmental Microbiology**, v.56, n.7, p.1672-1677, 1990.