

REMOÇÃO DE CROMO DE BANHOS RESIDUAIS DE CURTIMENTO ATRAVÉS DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E ELETROCOAGULAÇÃO

B. MELLA¹, A. C. GLANERT¹ e M. GUTTERRES¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO)
E-mail para contato: bianca@enq.ufrgs.br

RESUMO – Curtumes empregam grandes volumes de água no processamento das peles, bem como, em sua maioria, utilizam sais de cromo como agente curtente, metal que possui seus efeitos nocivos conhecidos quando disposto inadequadamente no ambiente. Este trabalho visa à remoção do cromo presente nos banhos de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação como uma alternativa ambientalmente correta e economicamente viável, pois testa sua reutilização como matéria-prima no processo. Nos ensaios de precipitação química obteve-se remoção de até 99,74% nas amostras. Nos ensaios de eletrocoagulação observou-se 97,76% de remoção com eletrodos de alumínio, 69,91% com eletrodos de cobre e 90,27% com eletrodos de ferro. Após estes testes o cromo foi empregado novamente como agente curtente, onde as peles curtidas com o cromo recuperado por precipitação química e eletrocoagulação com eletrodos de cobre apresentaram resultados satisfatórios se comparados ao curtimento com sal de cromo comercial.

1. INTRODUÇÃO

O processo de curtimento de peles no Rio Grande do Sul e no Brasil possui grande importância econômica. Segundo o CICB, desde 2008, o Brasil é o segundo maior exportador e produtor mundial de couros, com 20,7% do mercado. A indústria do couro tem dado crescente atenção e vem empreendendo esforços para tratar os efluentes líquidos e dar uma destinação adequada aos lodos e resíduos gerados nos processos.

Os curtumes consomem elevadas quantidades de água para a produção do couro, de acordo com dados da IUE de 2008, utiliza cerca de 12 a 37 m³ de água por tonelada de pele processada, porém esta estimativa pode ser ultrapassada em função das águas de lavagem que são empregadas entre as operações nos fulões. Entre as principais características dos efluentes gerados em curtumes, destacam-se altas demandas biológicas de oxigênio (DBO), demandas químicas de oxigênio (DQO), elevadas concentrações de sólidos em suspensão, nitrogênio orgânico, sulfetos e cromo nos efluentes do processo (COOPER *et al.*, 2011).

No Brasil, a ABNT NBR 10.004 (2004) classifica aparas e serragens de couro curtidos ao cromo e lodos gerados nas estações de tratamento de efluentes como resíduos tóxicos (Classe I) e determina que estes resíduos devem ser dispostos em aterros especiais (ARIPs).

O curtimento de peles com sais de cromo é o método mais amplamente empregado, geralmente o cromo utilizado no processamento do couro está na forma de sulfato básico de cromo (CrOHSO_4) e segundo Gutterres (2011), o curtimento ao cromo é relativamente econômico e tem uma tecnologia bem estabelecida. Propriedades destacadas dos couros curtidos ao cromo são, por exemplo, sua boa estabilidade química, versatilidade nas propriedades físicas (maciez, elasticidade), tingimentos e acabamentos com cores brilhantes, alta estabilidade hidrotérmica e dimensional. Atualmente, nenhum agente curtente é capaz de substituir completamente o sulfato básico de cromo na produção de toda gama de artigos com qualidade, custos de fabricação competitivos e facilidade de execução similar.

Considerando o teor de cromo nos banhos residuais, é relevante o desenvolvimento de técnicas adequadas que visem à recuperação do cromo presente nos banhos residuais de curtimento, pois isto possibilita o reuso dessas águas no processo, podendo ser empregadas nos banhos de píquel ou de curtimento, e o cromo recuperado é passível de ser utilizado novamente como matéria-prima no processamento das peles em couro.

Muitos métodos são utilizados para remover metais pesados de efluentes como: precipitação química, troca iônica, adsorção, osmose reversa, coagulação-flocação, eletrocoagulação, flotação, filtração por membranas, etc. (FU *et al.*, 2011; KURNIAWAN *et al.*, 2006).

A precipitação química é um método efetivo e largamente utilizado em processos industriais (KU e JUNG, 2001), pois se trata de um processo relativamente simples e com custo operacional baixo (FU *et al.*, 2011). Já o processo de eletrocoagulação ocorre quando o ânodo de sacrifício sofre oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre redução, ocorrendo formação de íons hidroxilas, através da hidrólise da água. Estes íons metálicos combinam-se com os íons hidroxila e acabam formando os hidróxidos metálicos (BENSADOK *et al.*, 2007).

No caso do cromo, ele precipita sob a forma de hidróxido de cromo III e após sedimentação, este cromo uma vez redissolvido com ácido forte, pode ser empregado novamente no processo de curtimento.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi realizar testes para avaliar a eficiência de remoção do cromo de banhos residuais de curtimento através da precipitação química e da eletrocoagulação empregando placas de cobre, alumínio e ferro em diferentes tensões e testá-lo novamente como agente curtente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realizar os testes de recuperação do cromo com precipitação química e eletrocoagulação foram coletados em um curtume 80 litros de efluente. Este curtume possui capacidade para processar até 500 couros/dia e gera uma vazão de efluentes média total de 200 m^3/dia , da qual, cerca de 60 m^3/dia destes efluentes contém cromo. Os experimentos de precipitação química e eletrocoagulação foram realizados no banho coletado no Curtume. Este banho foi coletado diretamente do fulão de curtimento, sem qualquer tipo de tratamento prévio.

2.1. Experimentos de Precipitação Química

Foram realizados 12 ensaios em *jar test*, onde em cada cuba do equipamento foram adicionados 1000 mL de efluente e deixados sob agitação de 50 rpm por 1 hora. Em cada cuba foram dosados de 2,0 a 24,0 mL de NaOH (12 M). Após agitação, deixou-se o sistema em repouso para sedimentação do lodo formado e realizou-se coletas de amostras do líquido sobrenadante (clarificado) e do lodo.

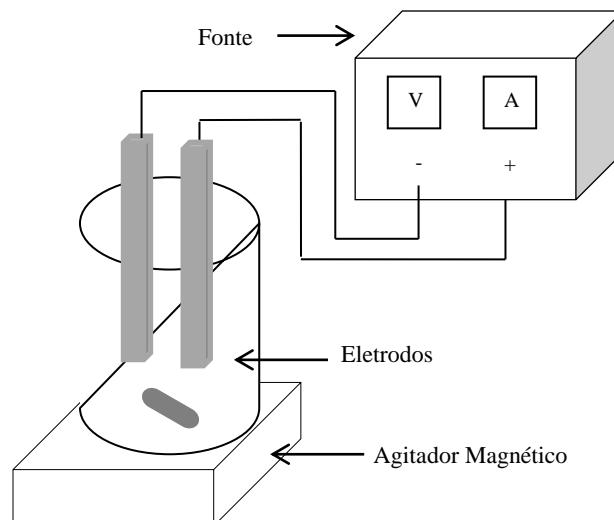
2.2. Experimentos de Eletrocoagulação (EC)

O reator de eletrocoagulação de escala laboratorial foi feito de vidro com 8,5 cm de diâmetro e 13 cm de altura. O experimento foi montado conforme esquema mostrado na

Figura 1:

Foram empregados eletrodos de ferro, cobre e alumínio, nas seguintes dimensões: (150 x 51 x 0,9) mm, (137 x 53 x 1,0) mm e (143 x 50 x 1,5) mm, respectivamente. Estes eletrodos foram distanciados em 2,0 cm e tiveram 52 cm² de área de submersão cada um.

A fonte empregada foi a MPL-1303M, da Iminipa, com tensão de 0 – 30V e amperagem 0 – 3A de ajustes reguláveis.



O banho de curtimento foi previamente filtrado com lã de vidro, conforme a NBR 13336/1995, a fim de remover os sólidos suspensos.

Figura 1 - Esquema dos experimentos de EC

2.3. Experimentos de Curtimento com Cromo recuperado

Após obter os melhores resultados de remoção de cromo dos banhos de curtimento a partir dos experimentos de precipitação química e de eletrocoagulação, seus lodos foram coletados e adensados em centrífuga a fim de se obter um licor de cromo mais concentrado quando da redissolução com ácido sulfúrico.

Para os cálculos de volume de ácido sulfúrico a adicionar considerou-se a estequiometria da reação (Eq. 1) e 5 % de cromo em massa seca sobre o valor total pesado.



Os experimentos foram realizados em fulão de bancada em amostras de pele piqueladas, ou seja, peles que tiveram pH ajustado para valores menores que 3,0 em um meio salino-ácido (FUCK, 2008), e tiveram sua massa determinada a partir do volume do banho gerado.

2.4. Métodos Analíticos

Além dos métodos analíticos descritos abaixo, foram realizadas também, análises de pH, DBO, DQO, condutividade, turbidez do efluente bruto e dos efluentes tratados.

O teor de óxido de cromo no couro foi determinado conforme ASTM D 2807-93 (1998). Para tal, primeiramente as amostras foram processadas sob a forma de cinzas de acordo ASTM 2617 (1998). Para os banhos residuais de curtimento o teor de óxido de cromo foi determinado de acordo com a ABNT NBR 13341 (2010).

Para quantificar os teores de cromo, alumínio, cobre e ferro nas peles curtidas foram realizadas análises por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

Os ensaios de retração do couro foram realizados conforme ABNT NBR 13.335 (2009), onde corpos-de-prova de 2,0 cm x 5,0 cm foram cortados e imersos em água destilada sob aquecimento. Após ebulação da água, aciona-se o cronômetro e mantém-se os corpos-de-prova totalmente imersos por 2 minutos. Após este tempo retira-se os corpos-de-prova e mede-se novamente o couro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Experimentos para remoção de cromo dos efluentes

Caracterização do efluente bruto

Inicialmente realizou-se uma caracterização prévia do banho de curtimento, conforme parâmetros apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 - Caracterização do banho de curtimento utilizado nos experimentos

Parâmetro	Unidade	Valor
pH		4,07
Temperatura	°C	20,00
DBO	mg O ₂ /L	116,20
DQO	mg O ₂ /L	387,20
Condutividade	m/Scm	71,91
Cromo Total	mg Cr/L	2000,00
Turbidez	NTU	14,56
Sólidos Suspensos	mg/L	456,00
Sulfetos	mg/L	0,05

Análise do processo de recuperação do cromo por Precipitação Química (PPT)

Realizados os testes de precipitação química observou-se uma remoção eficiente de cromo nas amostras dos banhos de curtimento, atingindo valores superiores a 99 % com pHs acima de 7,0 (MELLA *et al.* 2013). A amostra na qual foram adicionados 14 mL de NaOH, foi a que apresentou melhor resultado, com eficiência de remoção de 99,74 % e concentração final de 5,3 mg/L de Cr₂O₃. Portanto, a eficiência na remoção de cromo está relacionada proporcionalmente ao aumento do pH e confirma o que foi relacionado por Pourbaix (FROIS, 2010), onde a formação do hidróxido de cromo se dá na faixa de pH de 8 a 11.

Análise do Processo de recuperação do cromo por Eletrocoagulação (EC)

Testes preliminares de eletrocoagulação foram realizados com o efluente bruto variando a tensão de 0,5 a 3,0 V durante 60 minutos a fim de se determinar a melhor faixa de remoção de cromo. Constatou-se que para as placas de alumínio e ferro obteve-se melhor remoção de cromo nas tensões de 2,5 V e 3,0 V e para as de cobre 1,5 V e 2,0 V. Portanto, escolhidas as tensões ótimas para cada eletrodo, realizaram-se novamente os testes, prolongando o tempo para no mínimo 100 minutos a fim de se obter melhores eficiências de remoção do cromo (MELLA *et al.* 2013).

Para os eletrodos de alumínio (Figura 2) obteve-se maior eficiência de remoção, de 97,76% em 3,0 V e 110 minutos, mas para a tensão de 2,5 V, as eficiências foram muito próximas. Em experimentos realizados por Benhadji *et al.* (2011) nas melhores condições obteve-se eficiência de remoção de DBO₅, DQO, turbidez, cromo, ferro e nitrato, acima de 90%, em efluente de um curtume da Argélia com eletrodos de alumínio.

Os eletrodos de cobre (Figura 2) não apresentaram valores elevados de eficiência na remoção de cromo, obteve-se 68 % de remoção para um tempo de 50 minutos a 1,5 V e 69,91% de remoção em 100 minutos a 2,0 V. Para eletrodos de ferro na tensão de 2,5 V obteve-se a remoção de 90,27% e a 3,0 V a melhor remoção foi de 82,57 %, ambas no tempo de 100 minutos. Portanto, pode-se concluir que o aumento da tensão não influenciou na remoção do cromo.

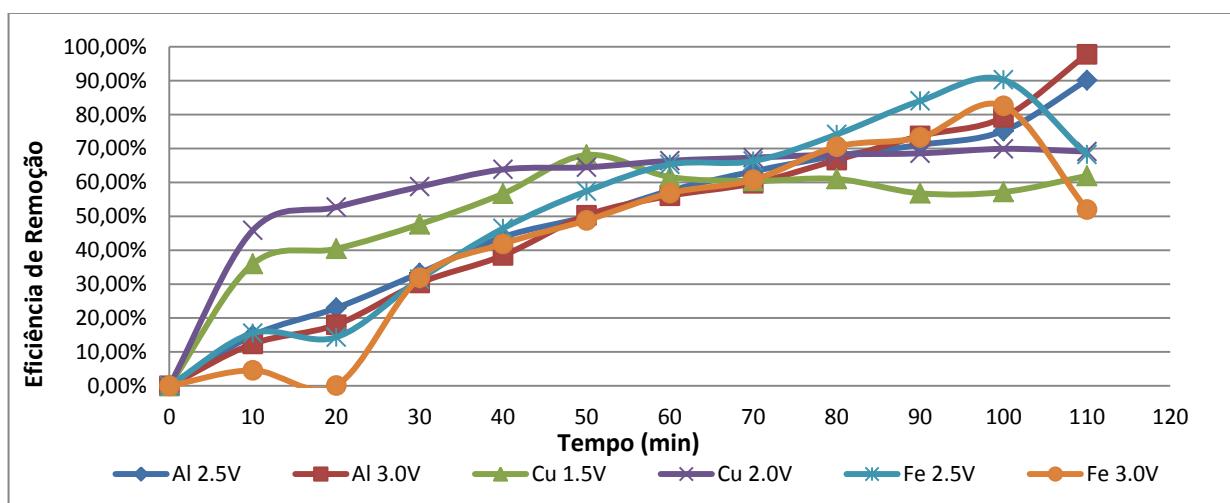


Figura 2 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação para eletrodos de alumínio, cobre e ferro em diferentes tensões.

Portanto, os experimentos que apresentaram melhores eficiências de remoção são os colocados na Tabela 2.

Tabela 2 – Melhores eficiência de remoção obtida nos testes de eletrocoagulação

Eletrodos	Tensão (V)	Tempo (min)	Eficiência de Remoção (%)
Al-Al	3,0	110	97,76
Cu-Cu	2,0	100	69,91
Fe-Fe	2,5	100	90,27

3.2. Testes para verificar o poder curtente do sal de cromo obtido

Os banhos de cromo recuperados utilizados nos testes de curtimento foram preparados a partir da redissolução do lodo com ácido sulfúrico, tomando-se os lodos formados com os melhores resultados do teste de precipitação química (PPT) e com os três melhores resultados de eletrocoagulação (EC).

As quantidades de banho, cromo e pele utilizadas em cada processo de curtimento estão colocadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados dos banhos de cromo recuperado gerados por cada processo

Parâmetros	Precipitação Química	EC Al-Al	EC Cu-Cu	EC Fe-Fe
Volume (mL)	105	95	32	65
Concentração de cromo (g/L)	6,85	7,58	14,14	13,13
Oferta de cromo (g)	0,72	0,72	0,45	0,85
Peso da pele (g)	32,0	32	20	38

Para verificar se houve total atravessamento do cromo utilizado no curtimento se realizaram cortes transversais nas peles.



Figura 3 - Curtimento com cromo recuperado por: a) precipitação química; b) EC com eletrodos de Al; c) EC com eletrodos de Cu; d) EC com eletrodos de Fe;

Pode-se observar na Figura 3 que todos os quatro cortes transversais apresentaram um bom atravessamento do cromo, porém, a amostra “d” apresentou coloração escura devido à oxidação do ferro.

Nos ensaios de retração as amostras curtidas com cromo recuperado por precipitação química e EC com eletrodos de cobre apresentaram boa estabilidade hidrotérmica, conforme observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Retração dos couros obtidos nos experimentos

Amostra	Retração Linear (%)	Retração Superficial (%)
Precipitação Química	0,0	0,0
Al-Al	34,00	53,80
Cu-Cu	0,0	0,0
Fe-Fe	16,00	37,00

Uma fibra isolada ou um pedaço de couro encolhe a certa temperatura de acordo com a sua estabilidade hidrotérmica. Isso ocorre devido à transição da hélice tríplice do colagênio para uma estrutura enrolada aleatória, o fenômeno é também conhecido como desnaturação. Para Werver (1979), couros curtidos ao cromo a temperatura de retração está na faixa de 90 – 105 °C. Couros resistentes à fervura normalmente tem quantidade suficiente de cromo ligado ao couro (CTCCA,

2002). Gutterres (2008) confirmou através de ensios de DSC em couros *wet-blue* que a temperatura de retração se dá a 106°C.

Para verificar o poder curtente do sal de cromo recuperado foram realizadas análises para quantificar o teor de óxido de cromo e dos outros metais presentes nas amostras de couros através de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), conforme resultados apresentados na Tabela 5:

Tabela 5 - Determinação de cromo e outros metais nos couros obtidos

Amostra	Cinza (%)	Óxido Cromo (%)	Alumínio (%)	Cobre (%)	Ferro (%)	pH final
PPT	37,0231	3,3075	-	-	-	4,20
Al-Al	38,1566	1,0885	4,1650	-	-	4,02
Cu-Cu	26,1778	4,8650	-	2,7965	-	3,99
Fe-Fe	40,9876	3,3600	-	-	7,9100	3,74

Todas as amostras apresentaram valores de pH de acordo o mínimo exigido pela NBR 13525/2005 de 3,5, já para os valores de óxido de cromo III, as amostras PPT, Cu-Cu e Fe-Fe apresentaram valores satisfatórios de acordo com o mínimo exigido de 2,5%, enquanto apenas para Al-Al foram insatisfatórios. Por este motivo a amostra Al-Al apresentou retração.

Provavelmente a retração da amostra Fe-Fe deveu-se ao fato do pH da pele no início do curtimento estar acima do ideal que é entre 2 e 3, o que prejudicou a distribuição do cromo. De acordo com Fuck (2008), as peles piqueladas ao entrarem no banho de curtimento devem apresentar pH entre 2,0 e 3,0, de forma que a taxa de reação entre a proteína e o cromo é bastante reduzida. Esta condição permite que o sulfato básico de cromo penetre na matriz colagênica sem que haja deposição sobre a superfície.

4. CONCLUSÕES

Nos testes realizados com precipitação química observou-se uma remoção eficiente de cromo nas amostras atingindo valores de até 99,74 %, onde se obteve concentração final de 5,3 mg/L de Cr₂O₃. Nos testes de eletrocoagulação obteve-se melhor eficiência de remoção com os eletrodos de alumínio a 3,0 V, de 97,76 % a 110 minutos, com os eletrodos de cobre a 2,0 V de 69,91 % e com os eletrodos de ferro a 2,5V de 90,27%, ambos a 100 minutos.

Nos testes de curtimento todas as peles apresentaram bom atravessamento de cromo durante o curtimento e valores de pH adequados; as peles curtidas com cromo recuperado por precipitação química e por EC com eletrodos de cobre apresentaram boa estabilidade hidrotérmica. Quanto ao teor de cromo, as peles curtidas com cromo recuperado por precipitação química e por EC com eletrodos de cobre e ferro apresentaram a quantidade acima da mínima exigida pelas especificações técnicas (2,5% Cr₂O₃ b.s.), porém, a amostra curtida com cromo recuperado por EC com eletrodos de ferro apresentou coloração escura devido à oxidação do metal.

Pode-se concluir que o curtimento das peles com o cromo recuperado por meio de precipitação química e por eletrocoagulação com eletrodos de cobre apresentaram resultados satisfatórios se comparados ao curtimento tradicional.

A remoção do cromo diretamente dos banhos de curtimento possibilita o reuso dessas águas novamente no processo, podendo ser empregadas nos banhos de píquel ou de curtimento e o cromo

precipitado sob a forma de hidróxido apresentou bons resultados para ser utilizado novamente como matéria-prima nas etapas de curtimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS (Edital FAPERGS 04/2012 - Programa PgG), à FINEP (Chamada Pública MCTI/FINEP CT-HIDRO 01/2013) pelo apoio financeiro e à CAPES pela concessão de bolsa de pesquisa.

5. REFERÊNCIAS

- ABNT – NBR 10.004 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Resíduos Sólidos – Classificação, 2004.
- ABNT – NBR 13.335 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação da retração, 2009.
- ABNT – NBR 13.336 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Couro – Requisitos quanto à análise química, 2005.
- ABNT – NBR 13.525 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Banho residual e efluente líquido – Amostragem, 2013.
- ASTM D 2617-96 – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Total Ash in Leather, p. 272 e 2732, 1998.
- ASTM D 2807-93 (Reapproved 1998) – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation), p.280-282, 1998.
- BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G., 2007, Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, n.1, p. 423-430.
- BENHADJI, A.; AHMED, M. T.; MAACHI, R., 2011, Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of polluants from tannery wastewater of Rouiba. *Desalination*, v. 277, p. 128-134.
- CICB - Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil - Brazilian Leather Book, Edição 1, 2013.
- COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. *SLTC Journal*, v.95, p. 243-249, 2011.
- CTCCA – *Materiais: Couro e Outros Materiais de Corte*, Novo Hamburgo, 2002.
- FROIS, S. R. Utilização de Fases Minerais para Concentração e Espéciação de Íons Cr(III) e Cr(VI). Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Química, 2010.
- FU, F., QI, W., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407 – 418.
- FUCK, W.F. Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro. Dissertação de Mestrado – UFRGS, 2008.
- GUTTERRES, M. . A Ciência rumo à Tecnologia do Couro. 1. ed. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, v. 1, 505 p., 2008.
- GUTTERRES, M. ; SILVA, M. C. ; DETTMER, A. . Dossiê sobre Cromo. 2011.
- IUE - International Union of Environment. IUE- 6: Pollution Values from Tannery Processes Under Conditions of Good Practice, 2008. Disponível em: http://www.iultcs.org/pdf/IUE6_2008.pdf
- KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W., BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83-98, 2006.
- KU, Y., JUNG, I.L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* 35, 135-142, 2001.
- MELLA, B.; GLANERT, A. C. C.; GUTTERRES, M. Removal of Chromium from Tanning Wastewater by Chemical Precipitation and Electrocoagulation. XXXII IULTCS, 2013.
- WERNER, W. Ledertechnik, Ed. Fachbuchverlag, VEB, 1979.