



## AVALIAÇÃO DO pH DE PRECIPITAÇÃO DO CROMO NO PROCESSO DE RECICLAGEM

**Tsunao Matsumoto** <sup>(1)</sup>

Engenheiro Civil

Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento – EESC - USP

Professor Assistente Doutor do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - FEIS/UNESP

**Gabriel Amaro Gonçalves**

Graduando em Engenharia Civil - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS/UNESP – Bolsista de Iniciação Científica da FAPESP.

**Fernando Yogi**

Graduando em Engenharia Civil - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS/UNESP – Bolsista Auxiliar Técnico FINEP.

**Endereço** <sup>(1)</sup>:

Alameda Bahia 550 - CEP15385-000 – Ilha Solteira – SP

Fone - (18) 3743-1125.

e-mail: tsunao@dec.feis.unesp.br

### RESUMO

O crescente desenvolvimento industrial e urbano tem acarretado a introdução de grandes quantidades de produtos nocivos nos ecossistemas, dentre os quais os metais pesados. Entre os metais considerados pesados ou tóxicos, o cromo destaca-se devido a grande utilização em diversos processos industriais. Muitos estudos sobre o comportamento dos metais pesados no meio aquático vêm sendo desenvolvidos, pois os mesmos representam um problema ambiental por sua persistência e não biodegradabilidade.

O elemento químico cromo é largamente empregado nas indústrias, principalmente para fazer aços inoxidáveis e outras ligas metálicas em indústrias siderúrgicas, mas também é largamente utilizado no curtimento e amaciamento de couros.

Os resíduos gerados possuem alto poder de contaminação, quando não são convenientemente tratados e simplesmente abandonados em corpos d'água, aterros industriais ou mesmo lixeiras clandestinas, facilita o cromo atingir o lençol freático, reservatórios ou rios que são as fontes de abastecimentos de água das cidades.

No curtimento do couro ao cromo utiliza-se geralmente o óxido crômico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que por ser um metal pesado tem potencialidade tóxica, pode inibir a ação de microrganismos evitando a deterioração do couro, mas por outro lado, pode inibir a ação de microrganismos na remoção da matéria orgânica em sistemas de tratamento. Para não haver interferência do cromo na eficiência do processo de tratamento biológico é recomendável precipitar o cromo juntamente com outros materiais sólidos do curtume sob a forma de hidróxido insolúvel.

Para o presente trabalho de investigação, o sistema de recuperação de cromo será do tipo separação físico-química utilizando como composto precipitante, o hidróxido de sódio ( $\text{Na}(\text{OH})$ ) e para ressolubilização do cromo é utilizado o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Palavras-Chave:** Cromo, Recuperação, Jar-Test, Precipitação

## 1 – INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial e urbano tem acarretado a introdução de grandes quantidades de metais pesados e produtos nocivos nos ecossistemas aquáticos, expondo a biota e toda a cadeia alimentar que dela se origina à contaminação por esses elementos. Entre os metais pesados considerados tóxicos, o cromo destaca-se devido a grande gama de utilização em diversos processos industriais. Nos últimos anos, muitos estudos sobre o comportamento dos metais pesados no meio aquoso vêm sendo desenvolvidos, pois os mesmos representam um problema ambiental por sua persistência no ambiente e a não biodegradabilidade (GUSMÃO, 2004).

A sociedade brasileira está tomando consciência do conceito de desenvolvimento sustentável, como o novo paradigma do desenvolvimento humano, cujo objetivo é conciliar justiça social, equilíbrio ambiental e eficiência econômica. O desenvolvimento sustentável é um novo paradigma que está conciliando, de forma gradual e negociada, ações que estão resultando em um planejamento participativo em níveis global, nacional e local (GIANNETTI et. al. 2002).

O cromo é um elemento traço essencial (mas também tóxico) para o ser humano. Este elemento químico se encontra naturalmente no solo, na poeira e gases de vulcões. Pode apresentar diversas formas em ambiente aquático, sendo as duas principais o  $\text{Cr}^{+6}$  (hexavalente) e o  $\text{Cr}^{+3}$  (trivalente), ocorrendo interconversões entre essas duas formas. O Cromo Hexavalente ocorre apenas em formas oxidadas como o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  utilizado muito no curtimento de peles. O estado de oxidação mais importante do Cromo é  $\text{Cr}^{+3}$ , que forma um grande número de complexos cineticamente inerte (Moore & Ramammorthy, 1984).  $\text{Cr}^{+3}$  tem ocorrência natural no meio ambiente, enquanto que o  $\text{Cr}^{+6}$  é geralmente produto de processos industriais.

Em ambientes de água doce, o Cromo Hexavalente solúvel introduzido é removido pela redução a Cromo Trivalente por  $\text{Fe}^{+2}$ , sulfitos dissolvidos e certos componentes orgânicos e subseqüentemente absorção a partículas e sedimento. Em contraste, o Cromo Trivalente é oxidado rapidamente com um excesso de  $\text{MnO}_2$ , e vagarosamente pelo oxigênio em condições similares às águas naturais.

O Cromo é transportado em rios primariamente em fase sólida (Moore & Ramammorthy, 1984), podendo parte do Cromo se manter como material em suspensão e acabar sendo depositado, permanecendo na forma particulada no sedimento em águas superficiais, podendo, sob certas condições ambientais, ser solubilizado e retornar ao meio.

Algumas pesquisas desenvolvidas até o momento foram para propor soluções de remoção do cromo presente em efluentes de curtume (DAHBI, 2002; SRISATIT & SENGSAI, 2001). No entanto, no Brasil, pouco se divulga a respeito de reuso do cromo presente no efluente do curtimento de couro, devido aos custos elevados no processo de recuperação.

O cromo será avaliado quanto a sua reciclagem em uma indústria de curtimento de couro. Na indústria em questão, o efluente dos banhos de cromo é reciclado parcialmente e reutilizado no processamento, adicionado em banhos sucessivos até a perda da capacidade adequada ao curtimento. O sobrenadante do banho após precipitação de grande parte do composto de cromo, é descartado e encaminhado ao tanque de equalização para tratamento e remoção juntamente com os demais resíduos. Leo (2002) e Yendo (2003) constataram que parte do banho do cromo era encaminhada diretamente ao sistema de tratamento de efluentes, e removidos juntamente com os lodos nos decantadores.

Assim, na indústria de curtimento de peles que utiliza uma grande quantidade de água para processamento do couro, a reciclagem da água e do cromo torna-se alternativas viáveis e necessárias do ponto de vista de preservação ambiental e econômico.

A Indústria Curtume Fuga Couros Jales Ltda, em fase de ampliação de produção, tem aumentado o número de fulões de curtimento. Devido a esse aumento, a indústria necessitou de um melhor controle e monitoramento de insumos de curtimento, principalmente, o cromo, estudando a viabilidade da reciclagem, pois a mesma não era feita de forma adequada.

Neste trabalho de investigação são analisados alguns parâmetros tal como o cromo, pH e aspectos visuais para determinar a potencialidade de sua reutilização e, por conseguinte diminuir sua concentração enviada para o tratamento de efluente.

## **2 – OBJETIVOS**

O principal objetivo foi a verificação do melhor intervalo de pH utilizando um dispositivo de *Jar Test* para promover a precipitação do cromo com hidróxido de sódio e solubilização com ácido sulfúrico, visando posterior reciclo tanto do cromo como do sobrenadante no processo de curtimento da indústria.

## **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

A Indústria Curtume Fuga Couros Jales Ltda, em fase de ampliação de produção, passou de 1.000couros/d para até 4.000couros/d, com ampliação do número de fulões de curtimento. No entanto, a Estação de Tratamento de Efluente (ETE) não foi alterada significativamente. Neste contexto, a indústria instalou um sistema de recuperação do cromo, o qual é operado sem controle adequado.

### **- Reciclo**

As amostras foram coletadas após a separação por peneiramento de material grosseiro e centrifugação do efluente do banho de curtimento, no tanque reservatório para o processo de recuperação.

Os parâmetros analisados foram o cromo total, pH e aspecto visual do sobrenadante. As metodologias de análises foram realizadas pelas preconizadas no Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA & WPCF, 1999) e demais metodologias correntes de análises.

## **4 - ATIVIDADES DO PROJETO DESENVOLVIDAS**

As etapas desenvolvidas do projeto foram:

- 1 . Coleta das amostras na indústria Curtume Fuga Couros Jales Ltda
- 2 . Separação de 2 litros da amostra para cada cuba do aparelho de *Jar Test*
- 3 . Acerto do pH com hidróxido de sódio (Na(OH)) em condições básicas em torno de 8,0 a 10,5.
- 4 . Uso do aparelho de *Jar Test* para agitação da amostra e homogeneização da mistura.
- 5 . Verificação do tempo de precipitação do hidróxido de cromo, e da aparência visual do sobrenadante.
- 6 . Determinação dos valores de pH e cromo do sobrenadante

## **5 – RESULTADOS OBTIDOS**

Os resultados obtidos após a execução das etapas do projeto são os apresentados na Tabela 1. Como pode ser observado, o intervalo ideal para a precipitação de cromo foi obtido entre os valores de pH 9,00 e 9,70, sendo mais preciso entre os valores 9,50 e 9,70.

As amostras 8 e 9 com pH igual a 10,0 e 10,5 respectivamente ficaram com um aspecto um pouco diferenciado das outras amostras, sendo provavelmente ocasionado pela ressolubilização do cromo, podemos observar também que o valor da concentração de cromo no sobrenadante começou a aumentar novamente. Também podem ser descartadas as amostras 1, 2, 3 com valores de pH 8,00, 8,10, 8,30 respectivamente, devido a alta concentração de cromo no sobrenadante em relação as outras amostras.

O líquido oriundo da filtração ou decantação pode ser utilizado no processo de píquel ou ser enviado para a estação de tratamento, mas antes da reutilização deve-se fazer ajuste do pH do sobrenadante.

**Tabela 1 – Resultados obtidos nos ensaios de precipitação do cromo.**

AMOSTRA	pH	VOL. NaOH (ml)	CONCENTRAÇÃO NO SOBRENADANTE		ASPECTO VISUAL
			CROMO(mg/l)	pH	
1	8,00	30,7	0,75	6,19	Turva
2	8,10	33,5	0,65	6,23	Turva
3	8,30	34,2	0,46	6,26	Turva
4	8,50	36,7	0,31	6,49	Turva
5	9,00	40,0	0,21	7,27	Transição
6	9,50	49,3	0,06	8,41	Límpido
7	9,70	61,0	0,02	8,66	Límpido
8	10,00	69,0	0,04	8,91	Transição
9	10,50	100,0	0,04	9,51	Turva

Segundo o MANUAL BÁSICO DE RESÍDUOS DE CURTUME (Claas & Maia, 1994) a reação de precipitação do cromo ocorre entre pH 8,0 a 8,5, sendo que em valores menores ainda encontra-se cromo em solução e a valores maiores (acima de 9,0) ocorrerá a formação de “cromito” ( $\text{CrO}_2$ ), o qual é solúvel.

Portanto, fica evidente que o ponto ideal de precipitação do cromo em cada indústria de curtimento depende da sistematização operacional adotada podendo haver valores diferentes de pH ideal para a precipitação do cromo em relação ao adotado pela literatura. Assim sendo, em cada descarga para recuperação do cromo, há a necessidade de realizar o teste de precipitação para encontrar o pH ideal, que levará a economia de insumos utilizados.

Pode-se observar que o intervalo ideal de pH, a concentração de cromo no sobrenadante de pH 9,50 está acima dos limites estabelecidos pela CETESB, podendo ser ajustado para a faixa limitante, 0,05mg/L, aumentando não muito significativamente o volume de NaOH na amostra 6.

Outra prática utilizada para a reciclagem do cromo é a turbidez, parâmetro de controle de substituição do banho com uma nova solução.

Como podemos observar a turbidez foi analisada por meio do aspecto visual do sobrenadante. O aspecto límpido do sobrenadante mostra que se pode reutilizar para o processo de reciclagem da água tanto para atividade fabril como para uso menos nobre.

## 6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Nas amostras do efluente analisado, a melhor faixa encontrada de pH foi de 9,5 a 9,7, sendo este o intervalo ideal para a precipitação do cromo no tempo de aproximadamente 7 horas, sendo utilizado NaOH como agente precipitante.

Na ressolubilização do precipitado de cromo com ácido sulfúrico verificou-se no intervalo de pH entre 2,00 e 3,00, a melhor solubilização do cromo devido a sua maior concentração na solução.

Para poder reciclar infinitamente o cromo, uma das recomendações seria a de analisar a turbidez e a DQO para melhor aproveitar o sobrenadante e o cromo reciclado.

## 7 - AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelas concessões de suporte financeiro para a execução do trabalho e pela bolsa de Iniciação Científica.

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA & WPCF. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 20<sup>th</sup> ed. Public Heart Association Inc. New York, 2001.
2. BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. (1993) Curtumes. In: Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. São Paulo: Cetesb, Capítulo 11, p.233-278.
3. CLAAS, I.C., MAIA, R.A.M.(1994) Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes. *Porto Alegre*: SENAI-RS, 664 p.
4. DAHBI S., AZZI M., SAIB N., DE LA GUARDIA M., FAURE, Rua DURAND R. (2002). Removal of trivalente chromium from tannery waste waters using bone charcoal. Springer-Verlag, New York, 7p.
5. DEXHEIMER, M.A. Physical-chemical and microbiological monitoring of tannery effluents. Revista do couro. Anais do XXII congresso da IULTCS. Porto Alegre/RS, ano XIX, edição especial, vol I, p.140-143, novembro/1993.
6. GIANNETTI B.F., ALMEIDA C.M.V.B., BONILLA S.H., VENDRAMETO O. (2002). Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista.
7. GUSMÃO, L. F. M. de, (2004). Efeitos do Cobre e Cromo na Comunidade Zooplanctônica: Um Estudo Experimental em Mesocosmos. São Carlos, Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
8. LÉO, L. F. R (2002) Avaliação do comportamento de um reator UASB com separador de fases simplificado no tratamento de efluentes de curtumes. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 124 p.
9. METCALF, EDDY. (1992) Wastewater Engineering. Treatment. Disposal. Reuse. 3 ed. New York: McGraw-Hill. 1334p.
10. MOORE, J. W. & RAMAMMORTHY, S. (1984). Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment. Springer-Verlag, New York. 268p.
11. SRISATIT, T. SENGSAI, W. (2001). Chromium Removal Efficiency by *Vetiveria Zizanioides* and *Vetiveria Nemoralis* in Constructed Wetlands for Tannery Post -Treatment Wastewater. Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Interdepartment of Environmental Science. Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 8p.
12. YENDO, A. Y. (2003) Uso de um Biofiltro Aerado Submerso como unidade de pós-tratamento de efluente de tratamento anaeróbio de curtume Ilha Solteira - SP, Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista. 119 p.

# XXX CONGRESO DE LA ASOCIACIÓN INTERAMERICANA DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL (AIDIS)

<b>FORMULARIO PARA INSCRIPCIÓN DE TRABAJO ACEPTADO F2</b>	
Número de Registro (igual al del resumen): BR03295/Poster/03 Saneamento y Drenaje Urbana	
<b>1- TÍTULO DEL TRABAJO</b>	
Avaliação do pH de Precipitação do Cromo no Processo de Reciclagem	
<b>FORMA DE PRESENTACIÓN ACEPTADA</b> (decisión de AIDIS)	
Exposición <b>Oral</b> [   ]	Exposición <b>Cartel (póster)</b> [ X ]
<b>Autor(es)</b> Señalar con * al principal	<b>Institución o Empresa</b>
1. Tsunao Matsumoto*	Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP
2. Gabriel Amaro Gonçalves	Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP
3. Fernando Yogi	Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP
4.	
5.	
6.	
Equipos disponibles para presentación oral: Proyector de Transparencias (filminas o acetatos), un proyector de data (PowerPoint) y la pantalla.	
<b>DIRECCIÓN PARA CORRESPONDENCIA (autor principal)</b>	
Nombre: Tsunao Matsumoto	
Institución o Empresa: Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP	
Dirección: Alameda Bahia, 550	
Colonia: Centro	Código Postal: 15385-000
Ciudad/Urb.: Ilha Solteira	Estado: São Paulo
País: Brasil	Teléfono: 55 018 37431125
FAX: 55 018 37431160	E-mail: tsunao@dec.feis.unesp.br
<b>COMPROMISOS DE LOS AUTORES</b>	
Las instrucciones para la preparación del trabajo completo fueron seguidas por los autores para trabajos orales y para carteles (pósters). [ X ] Sí [   ] No	
Al menos uno de los autores se compromete a asistir al Congreso con inscripción pagada. De no hacerlo antes del <b>30 de septiembre de 2006</b> , el trabajo será retirado del programa y del disco compacto (Memorias del Congreso). Se requiere realizar el trámite y pago de inscripción antes de esa fecha.	
<b>Firma(s) de los autor(es)</b>	
1.	4.
2.	5.
3.	6.
Lugar: Ilha Solteira	Fecha: 20/09/2006

Utilizar el formulario (**F2**) para cada trabajo aceptado. Anexarlo al texto del trabajo y enviar ambos documentos (en un solo archivo electrónico - Word) al Comité Técnico del XXX Congreso de AIDIS ([aidis2006@personas.com.uy](mailto:aidis2006@personas.com.uy)), antes del **16 de septiembre de 2006**