

REMOÇÃO DE CRÔMIO CONTIDO EM RESÍDUOS DE COURO “WET-BLUE” E SEU REAPROVEITAMENTO NOS PROCESSOS INDUSTRIAIS DE CURTUMES.

C. O. Souza¹; G. B. Shimada¹; Y. F. T. Araújo¹; A. Cestari¹

1 - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da São Paulo - IFSP
Rua José Bonifácio, 1176. Bairro: Centro - *Matão* - SP CEP: 15990-040.
Telefone: (16) 3394 1591 – E-mail: alexandre.ifsapaulo@gmail.com

RESUMO: Este trabalho refere-se a um processo de degradação de material orgânico presente em efluentes industriais, principalmente couro, proveniente do processo de curtimento “wet-blue” e de posterior isolamento do cromo, com objetivo de diminuir a contaminação ambiental. O método para a liberação do cromo, a partir do material sólido, baseia-se na oxidação da matéria orgânica (proteínas) com o uso do agente oxidante peróxido de hidrogênio. Após esta liberação, a remoção do metal é feita pela eluição da solução através de colunas recheadas com alumina básica, por adsorção do metal. O eluído se apresenta livre de cromo, contendo apenas resíduos da matéria orgânica e o metal é removido da fase estacionária por dessorção, pela diminuição do pH com solução ácida. Após esse procedimento, o cromo pode ser reutilizado no processo de curtimento, evitando o descarte no ambiente e a matéria orgânica pode ser utilizada em adubação para diversos tipos de culturas.

PALAVRAS-CHAVE: couro, “wet-blue”, cromo, colunas de adsorção e dessorção.

ABSTRACT: This work refers to a process of degradation of organic material present in industrial effluents, mainly leather, from the process of "wet-blue" tanning and subsequent chromium isolation, aiming to reduce environmental contamination. The method for chromium release of the solid material is based on organic matter oxidation (proteins) with hydrogen peroxide oxidizing agent. After this liberation, the metal removal is performed by eluting the solution through columns filled with basic alumina, by metal adsorption. The eluate is chromium free, containing only organic matter residues and the metal is removed from the stationary phase by desorption, decreasing the pH with an acid solution. After this procedure, chromium can be reused in the tanning process, avoiding disposal in the environment and the organic matter can be used for various types of fertilizing crops.

KEYWORDS: leather, “wet-blue”, chromium, column adsorption and desorption.

1. INTRODUÇÃO

O cromo é listado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como um dos 129 principais poluentes do ambiente, sendo o 14º mais nocivo dos metais pesados. O cromo metálico é muito estável, mas não é comumente encontrado puro na natureza, podendo existir nos estados de oxidação de -2 a +6. A maior quantidade é encontrada em estados +3 e +6, sendo os estados +2, +4 e +5 muito instáveis, que são convertidos ao

estado +3, que pode ser oxidado ao +6, dependendo do meio que este se encontra (EPA, 2014).

O cromo aparece nos minerais no estado +3, como exemplo, a ferrocromita (FeCr_2O_4), e o estado hexavalente raramente ocorre na natureza, sendo resultado da intervenção humana, devido às emissões domésticas e industriais. O cromo no estado +6 é um forte agente oxidante, o que o torna muito tóxico e carcinogênico. É encontrado como cromatos, dicromatos e ácido crômico, tendo a



maioria destes compostos, coloração amarelada forte (LEE, 1999)

Pela característica oxidante e pelo fato de facilmente atravessar membranas biológicas, pode causar danos ao DNA e a outras estruturas de tecidos, podendo afetar fígado e pulmões. O crômio +6 é muito solúvel, em relação ao crômio +3, o que faz com que se espalhe facilmente junto com a água dos lençóis freáticos, dificultando sua contenção. A presença deste estado de oxidação é associada a ambientes de alta basicidade, o que promove a oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} (CHAKRABORTY et al., 2014)

Em altas concentrações, o crômio +6 é associado à atividade enzimática anormal, composição do sangue alterada, diminuição da resistência a organismos patológicos, mudanças comportamentais, alteração na estrutura de populações e índices de diversidade de espécies, e inibição da fotossíntese (MISCORIA et al., 2014).

O aumento das atividades industriais intensificou os problemas associados à poluição, como a deterioração de diversos ecossistemas com o acúmulo de poluentes, especialmente de metais pesados. Nas áreas de eletrodeposição, acabamento metálico, curtimento de couro, indústrias têxteis, usinas nucleares, a presença de crômio em efluentes não tratados corretamente contribui muito para este desequilíbrio ecológico gerado pela toxicidade do metal (LEE, 1999).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, o descarte de crômio +6 em águas superficiais é limitado a quantidades menores do que 0,05 mg/L, e de 2 mg/L para os outros estados de oxidação. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente limita este descarte em 0,1 mg/L para Cr +6 e 1,0 mg/L para Cr +3. (CONAMA, 2014).

O crômio presente em aparas de couro, ao longo do tempo descartado no meio ambiente, é liberado. Dependendo do local, pode assumir qualquer estado de oxidação, especialmente +6, o mais prejudicial. A presença deste estado pode contaminar plantas e animais, prejudicando-os e até levando-os à morte. Alguns acidentes ecológicos já demonstraram, por exemplo, a mortalidade de peixes e animais aquáticos em quantidades enormes e também esterilidade de solos para o cultivo vegetal. Portanto, o tratamento destes resíduos de couro é de suma importância para a preservação e conservação do ambiente (TSOPMO et al., 2014).

A pele do animal, antes do processo de curtimento, apresenta aproximadamente 61% água, 2% de lipídios, 35% de proteínas (colágeno e queratina), 1% de minerais e 1% de outras substâncias. O processo de curtimento tem como objetivo primário fazer com que a pele se torne um material que não seja facilmente deteriorado, como seria o caso da pele não curtida. O processo de curtimento “wet-blue” utiliza sais de crômio no processo, sendo o elemento crômio o mais importante neste procedimento. Isto se deve ao fato de que as proteínas, que são agrupamentos de aminoácidos, presentes na estrutura da pele, após o processo de curtimento formam complexos com o crômio, formando ligações entre essas proteínas. A formação desses complexos torna a matéria orgânica menos susceptível à degradação por agentes presentes no ambiente (frio, calor, umidade, bactérias, fungos, entre outros) (HOINACKI et al., 1994).

Atentando para os inconvenientes acima elencados e visando preencher uma lacuna existente no mercado, foi desenvolvido um processo para retirar crômio de efluentes líquidos e sólidos de processos industriais, principalmente de aparas de curtume.

Este processo é feito através da utilização de agentes oxidantes (por exemplo, peróxido de hidrogênio) e colunas de adsorção recheadas com alumina básica. O metal é depois desorvido com a adição de solução diluída de ácido clorídrico e pode ser reutilizado no processo industrial de curtimento. O resíduo final constituído basicamente por matéria orgânica, pode ser utilizado na adubação de diversos tipos de culturas, sem maiores danos ao ambiente.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Uma massa determinada de aparas de couro proveniente de processo de curtimento “wet-blue” foi colocada sob agitação mecânica na presença de uma solução de peróxido de hidrogênio com concentração de 20% em massa.

A solução inicial apresentava partículas de couro azuladas dispersas no meio líquido e após aproximadamente uma hora de agitação, praticamente todas as partículas sólidas foram degradadas, formando uma solução homogênea, de coloração roxa clara, com liberação de gás e calor.

O experimento foi monitorado com um Espectrofotômetro de Absorção Molecular na

Região do Ultravioleta-Visível (Uv-Vis), durante alguns dias até a estabilização, de acordo com os resultados obtidos.

Após o tempo necessário para a estabilização da concentração de crômio em solução, a mesma foi eluída em colunas recheadas com alumina básica, com razão m/v (g de Al₂O₃ / mL de solução) aproximada de 0,75.

O metal foi adsorvido com eficiência de 100%, visto que todo o eluído apresentou-se livre de crômio em qualquer estado de oxidação, de acordo com as análises de Uv-Vis.

O metal foi removido, então, da coluna pelo processo de dessorção, utilizando-se ácido clorídrico com concentração de 2,0 mol/L.

Para a determinação da matéria orgânica residual, utilizou-se a técnica de Análises Térmicas, sendo analisados a solução inicial com peróxido de hidrogênio, o líquido eluído e o dessorvido. O gás formado foi definido como CO₂, determinado pelo método da precipitação de CaCO₃ em uma solução diluída de CaO, após o borbulhamento do gás formado na solução.

O fluxograma do processo encontra-se descrito na Figura 1.

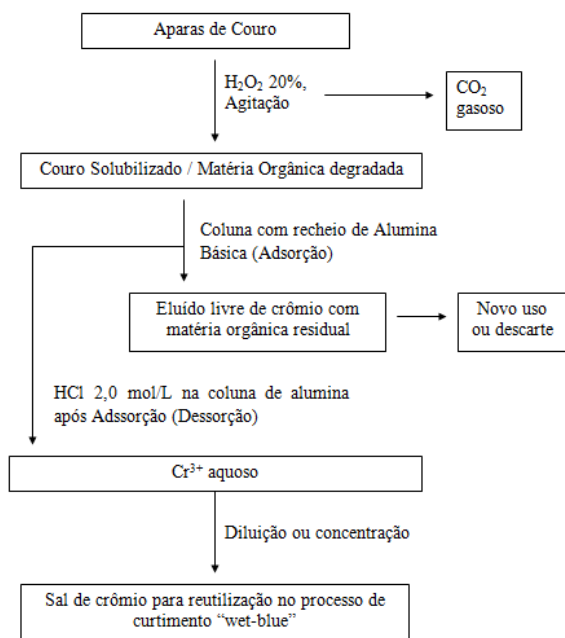


Figura 1. Fluxograma do processo.

feita com soluções aquosas padrões de CrCl₃.6H₂O para a determinação dos comprimentos de absorção e absorvidade molar do Cr³⁺, de acordo com a Lei de Lambert-Beer (Equação 1):

$$A = \varepsilon.b.c \quad (01)$$

Onde,

A – Absorbância (u.a.)

ε - Absortividade Molar (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

b – Caminho Óptico (cm)

c – Concentração (mol.L⁻¹)

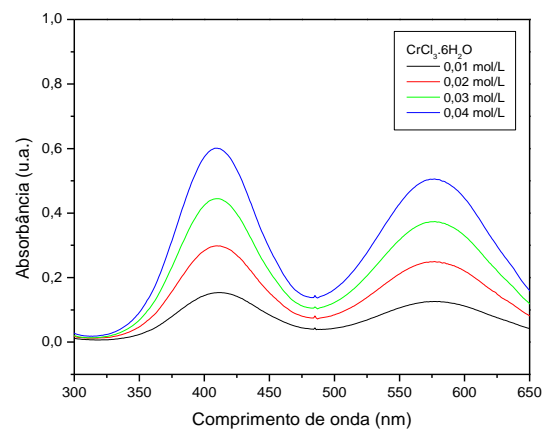


Figura 2. Espectros de absorção Uv-Vis para as soluções padrões de Cr³⁺.

Pelas absorbâncias de concentrações conhecidas, a absorvidade molar foi definida e a curva padrão foi definida para a determinação das concentrações de Cr³⁺ desconhecidas. Os comprimentos de onda de maior absorção para crômio +3 foram definidos em 411 e 578 nm.

A Figura 3 mostra a curva padrão, onde a equação da reta é definida por:

$$Y = aX + b \quad (02)$$

Onde,

Y - Absorbância

X – Concentração

a – Coeficiente Angular

b – Coeficiente Linear

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme pode ser observado através da Figura 2, a padronização do aparelho Uv-Vis foi

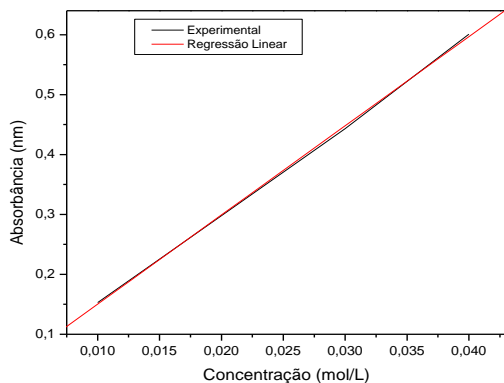


Figura 3. Regressão linear da curva de calibração do Uv-Vis.

Pela regressão linear, são obtidos os valores de a e b , sendo 14,88686 e 0,21668, respectivamente. O coeficiente de correlação (r) para esta curva padrão apresenta o valor de 0,99979 e as absorbâncias encontram-se delimitadas entre 0,2 e 0,8, ou seja, dentro dos parâmetros da Lei de Beer, não apresentando desvios negativos ou positivos.

A Figura 4 apresenta o espectro de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ para a determinação dos comprimentos de onda de absorção do crômio hexacoordenado, sendo os máximos de absorção definidos em 258 e 350 nm.

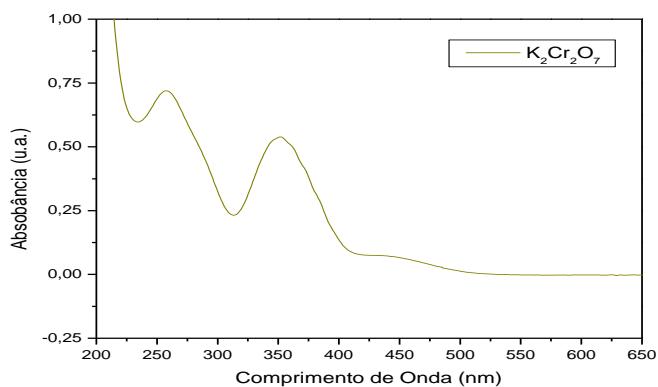


Figura 4. Espectro de absorção Uv-Vis para o crômio 6+.

Após a calibração do Uv-Vis, realizou-se a degradação da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio e a liberação do crômio na forma iônica, que foi monitorado até o 9º dia após o início, sem alteração das quantidades iniciais dos reagentes, mostrando-se estável. Após a análise de 9 dias, 25 mL de H_2O_2 (30%) foram adicionados e a concentração de Cr^{3+} praticamente não foi alterada. A pequena diminuição na concentração é

devida à diluição após a adição do peróxido. Dois dias após a adição do peróxido, amônia aquosa (28% m/m) foi adicionada, e a análise foi feita 1 hora depois, pois a solução havia liberado calor e mudado de coloração de roxo claro para amarelo forte, demonstrando a oxidação do crômio de Cr^{3+} a Cr^{6+} .

O analito foi diluído, pois a absorção inicial não foi possível de ser medida no aparelho, devido à alta absorção, pois o elemento no estado de oxidação Cr^{6+} apresenta maior absorvidade molar. O fato do elemento Cr^{3+} se oxidar a Cr^{6+} na presença de meio básico demonstra o que pode ocorrer no meio ambiente que contenha crômio +3, sendo formado um produto tóxico e cancerígeno, o crômio +6, o que confirma a importância do tratamento dos resíduos de couro não utilizáveis. A Figura 5 indica os espectros da solução inicial após o acompanhamento cinético e as adições de H_2O_2 e NH_4OH .

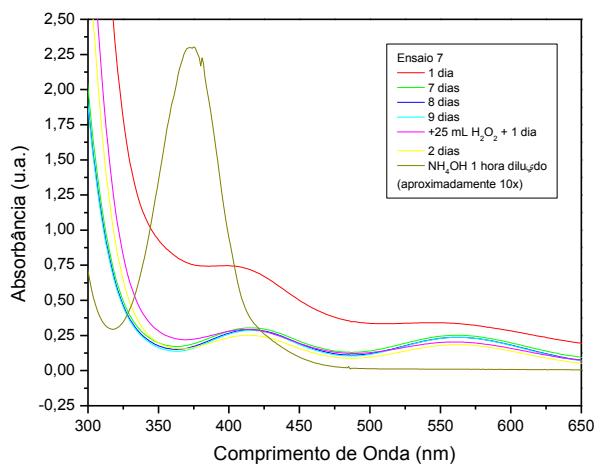


Figura 5. Espectros Uv-Vis da cinética de degradação e após adição de H_2O_2 e NH_4OH .

Para comprovar que todo o crômio havia sido ionizado, adicionou-se H_2SO_4 com o objetivo de degradar na totalidade a matéria orgânica da amostra. A Figura 6 demonstra a adição de ácido sulfúrico (96,5%) após 5 dias de agitação, tornando a solução de coloração inicial roxa clara para verde. Um acompanhamento foi feito por Uv-Vis e a diminuição da concentração é devido à adição do ácido, que aumentou o volume da solução, com a quantidade de matéria de crômio invariável.

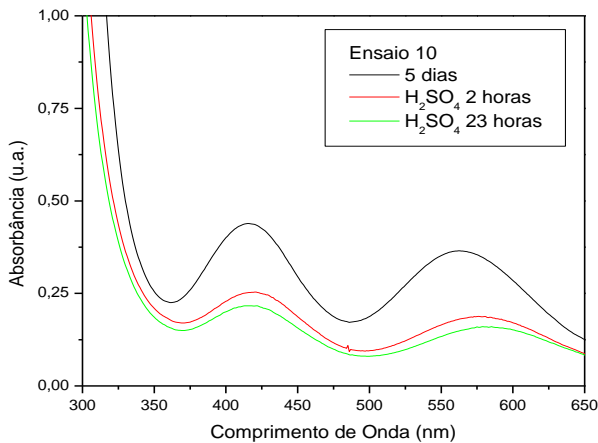


Figura 6. Espectros de Uv-Vis após a degradação com H_2O_2 e após a adição de H_2SO_4 .

Para aumentar a velocidade de degradação, realizou-se um ensaio em menor temperatura, visto que o ensaio 7 foi feito em temperatura média ambiente. Apesar da reação ser exotérmica, o uso de baixas temperaturas ($10\text{ }^\circ\text{C}$) inibiu a degradação da matéria orgânica, como comprovado pelas análises de Uv-Vis, Figura 7. Após o aumento de temperatura (T_{amb}), a matéria orgânica foi degradada e o cromo foi solubilizado. Pode-se observar que a matéria orgânica presente no meio aquoso não permite a passagem da radiação eletromagnética pela amostra, impossibilitando a realização dos espectros.

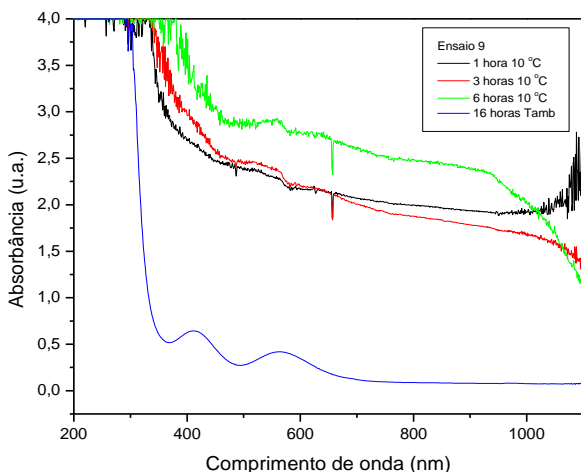


Figura 7. Espectros de Uv-Vis a $10\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura ambiente.

Na Figura 8 são mostrados os resultados das análises efetuadas no equipamento de Uv-Vis das aparas de couro degradadas com H_2O_2 , do líquido

eluído da coluna e do desorvido com HCl. Por estes resultados é possível a visualização da concentração de Cr^{3+} na solução inicial com H_2O_2 . A adsorção é de 100% do metal na coluna de alumina, visto que o eluído apresenta-se totalmente livre de cromo em qualquer estado de oxidação. Após o processo de desorção com HCl, todo o metal foi removido da coluna.

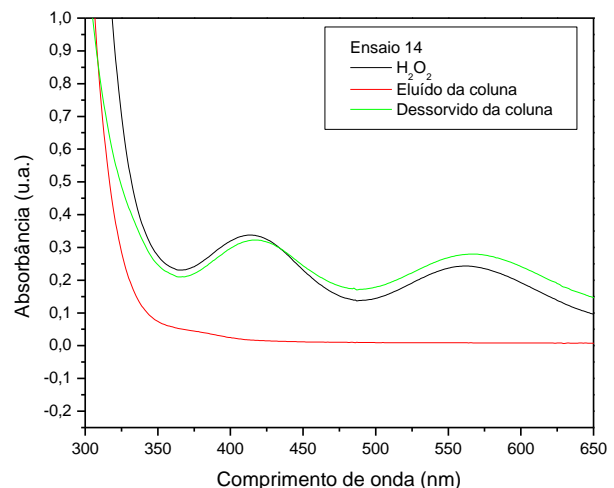


Figura 8. Espectros de Uv-vis antes da adsorção, do eluído limpo e após a desorção.

A Figura 9 demonstra as análises térmicas (TG/DTA/DSC) de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ para comparação com as análises térmicas dos materiais com peróxido de hidrogênio, adsorvido e desorvido. A análise demonstra uma perda de massa de 42,26% até $250\text{ }^\circ\text{C}$, relativa à evaporação das seis moléculas de água coordenadas e outra perda de 23,16% até $600\text{ }^\circ\text{C}$, definida pela perda de dois átomos de cloro, formando Cl_2 gasoso, sendo o material residual composto por $CrCl$.

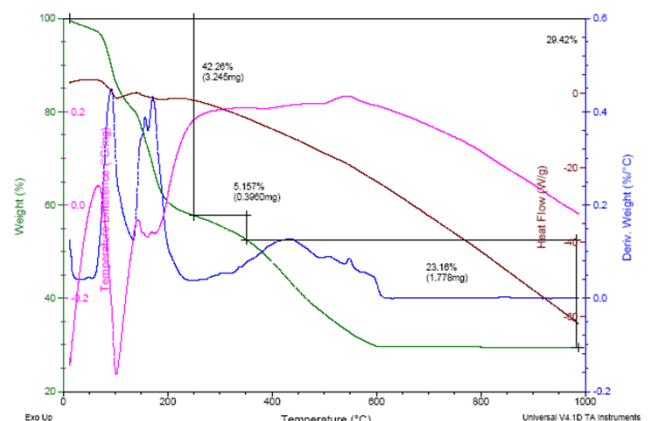


Figura 9. Análises térmicas de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$.



A Figura 10 mostra a análise térmica de aparas de couro para comparação com as análises térmicas dos materiais com peróxido de hidrogênio, adsorvido e desorvido, demonstrando que o material possui 11,94% de água adsorvida, 28,28% de matéria orgânica e 39,58% de elementos ou moléculas complexados aos metais presentes (cromo, cálcio e sódio), podendo ser considerados como material volátil, sendo o total de voláteis de 67,86%.

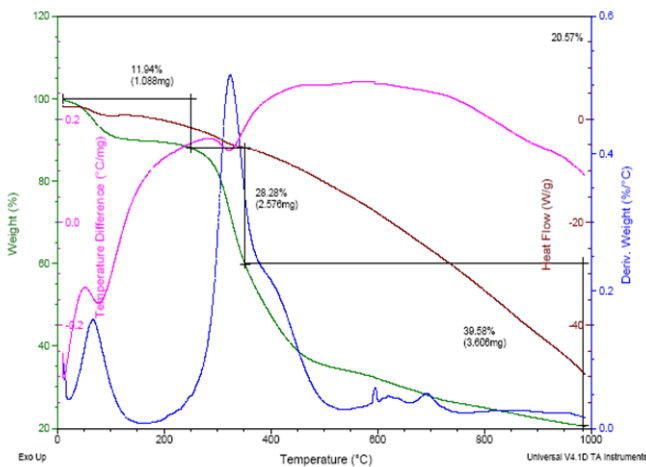


Figura 10. Análises térmicas das aparas de couro.

A Figura 11 demonstra as análises térmicas da solução de aparas de couro degradadas com H_2O_2 . Um cálculo desconsiderando a perda de massa associada à evaporação da água até 250°C (36,77%), determina que a quantidade de matéria orgânica presente no material está próxima de 17,39%, atribuída à perda de massa entre 250 e 350°C. Os complexos formados estão presentes em 31,43% em massa. Um cálculo específico, desconsiderando a evaporação de água, demonstra que o couro apresentava 32,10% de matéria orgânica e após a degradação com peróxido, 4,59% desta matéria foi decomposta e convertida a CO_2 gasoso.

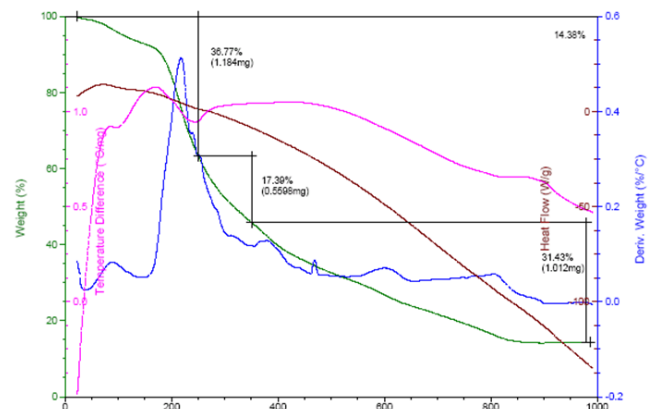


Figura 11. Análises térmicas da solução de aparas de couro, degradadas com H_2O_2 .

A Figura 12 mostra as análises térmicas do eluído livre de cromo, após percolação pela coluna de alumina. Um cálculo com base na perda entre 250 e 350 °C revela a presença de 21,42% de matéria orgânica presente no líquido. Esta matéria orgânica não apresenta os riscos ambientais relacionados ao cromo, podendo ser reaproveitada como adubo ou descartada de maneira correta, sem danos ao ambiente.

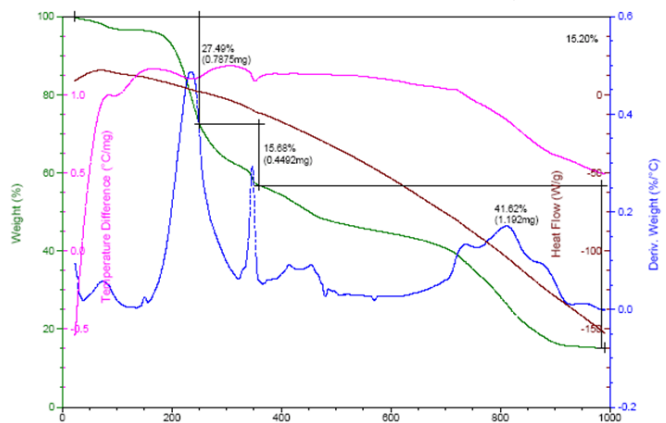


Figura 12. Análises térmicas do eluído livre de cromo.

A Figura 13 mostra as análises térmicas do líquido desorvido da coluna, com a presença de cromo +3. Matematicamente, a quantidade de matéria orgânica residual está próxima de 23,69%. Com base nos resultados, observa-se que aproximadamente 52,33% da matéria orgânica foi separada do elemento cromo.

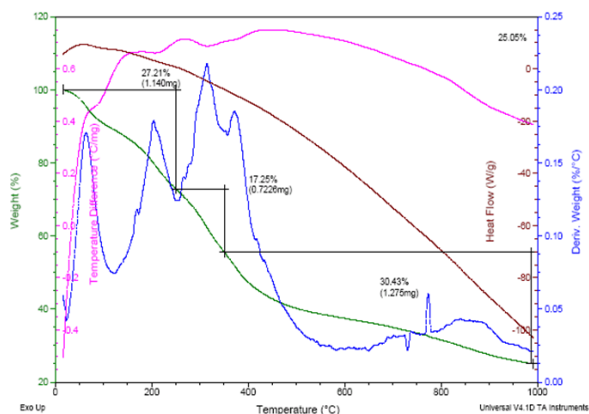


Figura 13. Análises térmicas do líquido dessorvido da coluna, com a presença de crômio +3.

4. CONCLUSÕES

O método desenvolvido para a degradação da matéria orgânica do couro, utilizando-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante e colunas de adsorção para remoção e isolamento do crômio, mostrou-se altamente eficaz. A concentração média de Cr^{3+} foi quantificada, estando próxima de 9% em massa do elemento nas amostras, resultado confirmado por espectroscopia de absorção atômica.

A oxidação das proteínas forma CO_2 gasoso, podendo este ser reaproveitado em outros processos industriais e a matéria orgânica sem o metal pesado também pode ser reutilizada, por exemplo, como fertilizante ou descartada, pois não apresenta a toxicidade e o potencial cancerígeno, atribuídos ao crômio.

O uso do peróxido de hidrogênio não acarreta tratamentos posteriores, pois os subprodutos formados são água e oxigênio, não sendo prejudicial ao meio ambiente, como ácidos e bases concentrados, utilizados em diversos processos industriais, que precisam ser neutralizados para posterior descarte.

A adsorção do crômio +3 em colunas de alumina apresentou 100% de adsorção do metal, sendo o eluído composto pela matéria orgânica residual. O crômio, por ser um ácido duro de Pearson, tem afinidade para formar complexos com bases duras de Pearson, como NH_2^- , OH^- , F. Como a alumina básica apresenta grupos OH, complexos com o metal podem ser formados, adsorvendo-o.

A dessorção com solução ácida também obteve eficiência de 100%, sendo o líquido

composto basicamente por crômio 3+. Este material dessorvido pode ser diluído ou concentrado para a reutilização do sal de crômio no processo de curtimento “wet-blue” ou disposto de maneira que não apresente riscos ao meio ambiente.

Em suma, o processo desenvolvido de extração e reaproveitamento do crômio e da matéria orgânica tem como vantagens:

- Reutilização de sais de crômio no processo industrial de curtimento “wet-blue”, reduzindo custos na compra de reagentes.
- Reaproveitamento da matéria orgânica sem metais pesados para diversos usos, como fertilizante, por exemplo.
- Diminuição na contaminação ambiental, sendo de suma importância a preservação do meio ambiente nos dias atuais.
- O dióxido de carbono gerado no processo também pode ser reaproveitado para usos industriais, não sendo este descartado na atmosfera.
- O agente oxidante utilizado no processo de degradação é ecologicamente correto, pois apresenta como produtos água e oxigênio.
- As condições de operação não são drásticas em relação a temperaturas, pressões e pH.
- Os reagentes utilizados são de custo relativamente baixo e de fácil obtenção, podendo, no caso da alumina básica, ser reciclada para ser reutilizada no processo referido.

5. REFERÊNCIAS

CHAKRABORTY S.; DASGUPTA J.; FAROOQ U.; SIKDER J.; DRIOLI E.; CURCIO S. Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Joun.. of Memb.. Scie.*, v. 456, p. 139–154, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília: CONAMA, 2011.

EPA - <http://www.epa.gov>

HOINACKI E.; MOREIRA M. V.; KIEFER C. G.
Manual Básico do Processamento do Couro. Porto Alegre: Senai, 1994.

LEE J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. Edgard Blucher Editó, 1999.

MISCORIA S. A.; JACQ C.; MAEDER T.;
NEGRI R. M. Screen-printed electrodes for
electroanalytical sensing, of chromium VI in
strong acid media. *S. and A. B: Chemical*, v. 195,
p. 294–302, 2014.

TSOPMO A.; GAO, Q; BAAKDAH M. M.
Reduction of hexavalent chromium by digested oat
bran proteins. *F. Chem.*, v. 153, p. 171–176, 2014.