

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE MINERAÇÃO E GEOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS

JOSÉ MARCELO BARBOSA DE AZEVEDO

**ESTUDO DE REDUÇÃO DO CROMO NO LODO PRIMÁRIO DE
CURTUME POR SOLUBILIZAÇÃO.**

CAMPINA GRANDE – PB

2007

JOSÉ MARCELO BARBOSA DE AZEVEDO



**ESTUDO DE REDUÇÃO DO CROMO NO LODO PRIMÁRIO DE
CURTUME POR SOLUBILIZAÇÃO.**

Dissertação apresentada à UFCG, em cumprimento dos requisitos necessário para obtenção do grau de mestre em Engenharia de Minas, área de concentração tratamento de minérios, elaborada após integralização curricular do Mestrado em Engenharia de Minas.

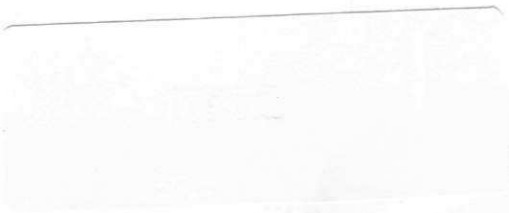
Orientador: Dr. José Avelino Freire.

*Dirigido
609.26(043)
149/4*

*1. Brasil - Hidrografia
2. ...
3. ...
4. ...
5. ...*

CAMPINA GRANDE -PB

2007



JOSÉ MARCELO BARBOSA DE AZEVEDO

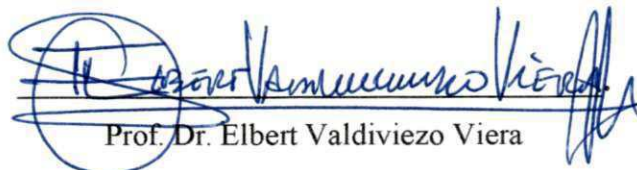
ESTUDO DE REDUÇÃO DO CROMO NO LODO PRIMÁRIO DE
CURTUME POR SOLUBILIZAÇÃO.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Avelino Freire

Orientador



Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Viera



Prof. Dr. Aarão de Andrade Lima

CAMPINA GRANDE -PB

2007

DEDICATÓRIA

Em especial aos meus pais (Alice Barbosa de Azevedo e José Celestino de Azevedo) por toda dedicação e amor dispensado a mim durante toda minha trajetória de vida... E também a minha esposa (Daniella) pelo grande apoio, incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela força e luz em todos os instantes ao longo dessa jornada.

Aos meus pais, pelo ensinamento, apoio, incentivo, dedicação e amor. **MUITO OBRIGADO!**

A minha esposa Daniella pelo companheirismo, amizade em todas as horas e por ser a grande incentivadora dos meus projetos de vida, agradeço-te pelo encorajamento que me deu para conclusão desse trabalho.

Ao professor José Avelino Freire, meu orientador, pela cordialidade, paciência que me dispensou todas as vezes que se fez necessário e por tudo, ao transmitir o máximo de seus conhecimentos acadêmicos com intuito de me tornar um profissional capacitado, minha eterna gratidão.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Mineração e Geologia da Universidade Federal de Campina Grande.

Ao LAM (Laboratório de Análises Mineraias da UFCG): Maria do Carmo, Risonete, Patrícia, Gilvan, Francisco e Gercino, os meus sinceros agradecimentos,

A coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado, apoio concedido ao longo deste trabalho.

A EMBRAPA, em nome de Dr. Rosa pela ajuda concedida na etapa experimental desse trabalho.

A todos os funcionários do SENAI, em especial a Fátima pela permissão de retirar as amostras destinadas a este estudo, como também o apoio científico nas análises.

A Dr. Marcelo Renato Arruda diretor presidente da Dolomil Complexo Industrial, pela compreensão em todos os momentos que necessitei de me ausentar da Empresa, os meus sinceros agradecimentos.

E a todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

O principal desafio da indústria coureira é a preocupação do uso de sais de cromo no processamento do couro, proporcionando uma elevada carga poluidora. O processo industrial do couro produz resíduos sólidos provenientes das etapas de processamento, acabamento e tratamento dos efluentes na estação. O resíduo sólido (lodo primário) enfoque de nosso estudo, é originado na etapa de tratamento físico-químico do efluente, onde o mesmo perfaz 60% de resíduos gerados pela indústria do couro. O lodo primário apresenta vários problemas na sua disposição final devido a presença em sua constituição de uma diversidade de elementos químicos nocivos ao ambiente, em especial o metal pesado cromo (III) e cromo (VI). Neste contexto, uma alternativa para minimizar a descarga de cromo ao ambiente pelo resíduo sólido (diminuindo assim, o impacto ambiental, como também os altos custos na disposição final) seria reduzir o cromo (III) e cromo (VI) contido no resíduo. Este estudo foi realizado com amostras (lodo primário) oriundo da Estação de Tratamento de Efluente do Centro Tecnológico do Couro e do Calçado – Albano Franco objetivando: (a) caracterização química; (b) solubilização do lodo primário através da ionização dos íons; (c) avaliar as propriedades eletrocinéticas. As frações selecionadas na prática de amostragem e quarteramento foram analisadas através de ensaios analíticos por meio do espectrofotômetro de absorção atômica; ultra violeta, método de Kjeldahl e método espectrofotométrico. O estudo conclui que o lodo primário apresenta um elevado índice de toxicidade devido a presença de metais pesados: Cr^{3+} , Cr^{6+} , Pb, Mn, Cd, mas também de micronutrientes e macronutrientes essenciais ao solo. Com a solubilização dos íons, o cromo apresentou uma certa resistência de ionização, necessitando assim, de avaliar outros parâmetros físico-químicos capaz de intensificar seu poder de solubilidade.

Palavras-chave: Resíduo sólido, solubilização, cromo (III).

Título: Estudo de redução do cromo no lodo primário de curtume por solubilização.

ABSTRACT

The main challenge of the leather industry is the concern with the use of chromium salts in the processing of leather, providing a rising polluting load. The industrial process of the leather, produces solid residues proceeding from the stages of processing, finishing and treatment of the effluent in the station. The solid residue (primary sludge), the focus of our study, is originated in the stage of physical – chemistry treatment of the effluent, this it represents 60% of residues generated for the leather industry. The primary sludge presents some problems in its final disposal due to presence in its constitution of a diversity of harmful chemical elements to the environment, especially the heavy metal chromium (III) and chromium (IV). In this context, an alternative to minimize the discharge of chromium to the environment for the solid residue (thus diminishing, the ambient impact, as well as the high costs in the final disposal) would be to remove chromium (III) and chromium (IV) contained in the residue. This study it was carried through with samples (primary sludge) deriving from the Station of Treatment of Effluent of the Technological Center of Leather and Footwear – Albano Franco, with the objective of: a) characterizing chemically b) classifying the solid residue c) evaluating electrokinetic properties d) solubilization of the primary silt through the ionization of ions. The selected fractions in the sampling practice and the quartering had been analyzed through analytical assays by means of atomic absorption espectofometro; extreme violet-visible, Kjeldahlean method and espectofométrico method. The study concluded that the primary sludge presents a high index of toxicity due the presence of heavy metals, with Cr^{3+} , Cr^{6+} , Pb, Mn, Cd, but also of micronutrients and macronutrients essential to the soil. With the solubilization of ions, the chromium presented a certain resistance of ionization, thus needing, to evaluate other parameters physical-chemistry capable to intensify its power of solubility.

Keywords: Solid wastes, solubilization, chromium (III)

Heading: Study of reduction of chromium in the primary sludge of tannery for solubilization.

SUMÁRIO

RESUMO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Histórico	13
1.2 Resíduos Sólidos	14
1.3 Metais pesados	18
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos Específicos	22
2.3 Justificativa	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 Aspectos Gerais sobre Toxidez	24
3.2 Classificação do Resíduo Sólido	26
3.3 Tipos de Curtimento	26
3.4 Propriedades Químicas do Cromo	27
3.5 Fontes Naturais de Cromo	28
3.6 Reservas Mundiais	29
3.7 Compostos de Cromo	30
3.8 Dupla Camada Elétrica	32
3.9 Ponto de Carga Zeta e Solubilidade do Sólido	34
4 MATERIAL E MÉTODO	37
4.1 Obtenção da Amostra	37
4.2 Desidratação	39

4.3	Quarteamento	40
4.4	Caracterização Química	41
4.5	Classificação do Resíduo	41
4.6	Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) do Cromo	42
4.7	Solubilização	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Análise Química do Resíduo Sólido	44
5.2	Classificação do Resíduo Sólido	45
5.3	Estudo das Propriedades Eletrocinéticas do Sulfato Monobásico de Cromo.....	47
5.3.1	Estudos das Propriedades Eletrocinéticas do Resíduo Sólido (lodo primário).....	49
5.4	Solubilização do Cromo Cr ³⁺ e Cr ⁶⁺	51
5.5	Estudo de Solubilização dos Íons	53
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		
ANEXO I – Listagem de Substâncias que Conferem Periculosidade aos Resíduos		
ANEXO II – Cálculo do Teor de Cromo no Extrato		

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Fluxograma do Processamento do Couro	15
FIGURA 2 – Diagrama Esquemático da Poluição por Cromo.....	20
FIGURA 3 – Diagrama de Especificação do íon Cromo III.....	31
FIGURA 4 – Esquema da Dupla Camada Elétrica.....	33
FIGURA 5 – Decantador Primário Utilizado no Tratamento do Efluente.....	37
FIGURA 6 e 7 – Leito de Secagem.....	38
FIGURA 8 – Bandejas de Alumínio Utilizadas na Desidratação do Lodo Primário	39
FIGURA 9 – Bombona com capacidade de (50 Litros) Utilizada para Armazenar o Resíduo Sólido	40
FIGURA 10 – Variação de carga zero do cromo em função do pH em uma amostra de sulfato monobásico de cromo	48
FIGURA 11 – Variação de carga zero do cromo em função do pH no resíduo sólido.....	50
FIGURA 12 – Solubilidade do Cr^{3+} e Cr^{6+} em função do pH e da concentração	52
FIGURA 13 – Ionização dos elementos Na, K, Ca e Mg em função do pH.....	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Classificação do resíduo sólido de acordo com a sua origem	16
TABELA 2 – Súmula dos padrões legais vigentes para resíduos sólidos.....	18
TABELA 3 – Insumos inorgânicos e orgânicos mais utilizados nos processos de curtimento .	26
TABELA 4 – Principais estados de valência do cromo.....	28
TABELA 5 – Classificação das espécies minerais de acordo com a composição do óxido de cromo.....	29
TABELA 6 – Composição físico-química do resíduo sólido (lodo primário).....	44

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
B	Boro
Ca	Cálcio
Cr(OH) ₃	Hidróxido de cromo
Cr ³⁺	Cromo trivalente
Cr ⁶⁺	Cromo hexavalente
Cu	Cobre
Fe	Ferro
HCl	Ácido Clorídrico
K	Potássio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Na	Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PCZ	Ponto de Carga Zero
S	Enxofre
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
Zn	Zinco

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

Os principais segmentos industriais segundo CLASS e MAIA (1994) nos quais o cromo e seus derivados compostos são liberados ao meio ambiente, são: curtume, manufatura de aço e liga, lâmpadas, minas, lixo urbano e industrial, fertilizantes, entre outros. Nesses processos e fontes de contaminação, a forma encontrada do cromo pode ser trivalente, hexavalente ou elementar. O cromo hexavalente desses, é o estado mais nocivo ao ambiente devido seu grau de toxicidade.

Apesar da arte de curtir ser muito antiga, a consolidação deste setor industrial de acordo com BARROS et. al. (2003) só se deu no século XIX, com a inclusão de sais de cromo no processo de curtimento. O método mais empregado mundialmente na indústria de couro é, sem dúvida, o tratamento com sais de cromo, o qual ocasiona a geração de resíduos com presença do metal.

Segundo FERREIRA (2003), a estrutura da manufatura e cadeia produtiva coureira se subdivide em:

1. Produtores de wet-blue: Estágio primário, responsável por 80% da carga poluente nos curtumes;
2. Produtores de couro semicabados e couro acabado: esses estágios de produção são responsáveis por 10% da poluição;
3. Produtores de couro cortado: Praticamente não existe carga poluente;
4. Produtores de calçados: Apresenta, nesse estágio, poluição mínima.

Os maiores produtores mundiais de couro cru, são: China, Estados Unidos e Brasil que, juntos, perfazem em torno de 50% do comércio mundial, em que é, a China atualmente, o país que mais industrializa couro. No Brasil, os maiores produtores de couro, localizam-se nos Estados do Rio Grande do Sul, Minas Gerais e São Paulo.

Ao longo deste estudo, é abordado termos como poluição e contaminação, onde se faz necessário um melhor esclarecimento, pois estes termos segundo CRATHORNE et al (1996), se confundem na linguagem comum do dia-a-dia. Na visão científica existem significados diferentes. A definição de contaminação se dá para designar uma substância química em uma amostra, sem evidências de causar mal, por outro lado, o termo poluição é utilizado em casos que a substância presente é potencial ao meio ambiente. As poluições seguem variando desde, poluição térmica a introdução de metais pesados ao ambiente por intermédio de despejos industriais.

1.2 Resíduos Sólidos

A Lei nº 9.921, de 27 de julho de 1993, dispõe sobre a gestão dos resíduos sólidos, considerando estes em seu Art. 2.º como provenientes de:

- I - atividades industriais, atividades urbanas (doméstica e de limpeza urbana), comerciais, de serviços de saúde, rurais, de prestação de serviços e de extração de minerais;
- II - sistemas de tratamento de águas e resíduos líquidos cuja operação gere resíduos semilíquidos ou pastosos, enquadráveis como resíduos sólidos, a critério do órgão ambiental do Estado.
- III - outros equipamentos e instalações de controle de poluição.

O processo industrial coureiro produz resíduos sólidos provenientes das etapas de processamento e acabamento do couro, como também, na operação de tratamentos dos efluentes na estação. De

As etapas responsáveis pela produção de resíduos na indústria coureira podem ser classificadas como segue abaixo:

Tabela 1 – Classificação do resíduo sólido de acordo com a sua origem.

RESÍDUO SÓLIDO	ETAPA DE ORIGEM
Aparas não caleadas	Processamento do couro
Aparas caleadas	Processamento do couro
Carnaça	Processamento do couro
Aparas curtidas	Acabamento do couro
Pó da lixadeira	Acabamento do couro
Farelo da rebaxadeira	Acabamento do couro
Lodo primário	Tratamento do efluente (Físico Químico)
Lodo secundário	Tratamento do efluente (Biológico)

Fonte: CTCC – Albano Franco / SENAI PB

A grande problemática da liberação de resíduos sólidos de Curtume ao ambiente, em especial o lodo primário, enfoque deste estudo, ocorre em razão de apresentar altos teores de cromo, além de outros metais pesados.

Para MUNIZ et al (2000, p. 43) “Do total de resíduos sólidos industriais gerados pela indústria de curtume, 60% correspondem aos resíduos sólidos contendo cromo, que dispostos inadequadamente contaminarão águas subterrâneas e toda cadeia alimentar”.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 10004), os resíduos sólidos são classificados nas três classes abaixo:

Classe 1 - Resíduos Perigosos: são aqueles que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Classe 2 - Resíduos Não-inertes: são os resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. Basicamente são resíduos com as características de lixo doméstico.

Classe 3 - Resíduos Inertes: são aqueles que, ao serem submetidos aos testes de solubilização (NBR-10.006 da ABNT, 1987), não têm nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água. Isto significa que a água permanecerá potável quando em contato com o resíduo.

A caracterização dos resíduos sólidos gerados durante o processo de couro auxilia na escolha do tratamento a ser utilizado na estação. A particularidade do resíduo depende das diferentes práticas tecnológicas adotadas, fluxograma do processo, da origem da matéria-prima e dos insumos químicos, entre outros aspectos, que particularizam as indústrias (CLASS e MAIA, 1994).

Os lodos provenientes do tratamento dos efluentes de curtumes são resíduos que apresentam vários problemas na sua disposição final devido a sua constituição apresentar uma diversidade de elementos químicos nocivos ao ambiente, em destaque o elemento cromo, objeto de estudo, o qual pode apresentar-se em vários estados de oxidação e um deles Cr^{6+} , altamente tóxico. Diversos estudos tecnológicos foram realizados buscando soluções para sua utilização em variadas áreas, como: agricultura, produção de tijolos e produção de biogás, em que a mais viável do ponto de vista técnico, foi a aplicação na agricultura, como fertilizante (CASTILHOS, 1998).

1.3 Metais Pesados

De acordo com o Dicionário Brasileiro de Ciências ambientais (1999), metal pesado é o grupo de metais de alto peso molecular, de peculiaridade danoso aos seres vivos, por não serem biodegradáveis e se acumularem no organismo em diversas cadeias alimentares. Normalmente os resíduos sólidos quando lançados ao solo ou em água a presença de metais pesados, propicia a ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais. Sendo assim, ABNT 10004/1987 estabelece a concentração máxima permitida de metais pesados (mg.kg^{-1}) em resíduos sólidos. Observemos assim na Tabela 2:

PARÂMETROS	LIMITES MÁXIMOS NBR 10004/1987		
	Resíduo total (mg.L^{-1})	Lixiviado (mg.L^{-1})	Solubilização (mg.L^{-1})
Óleos e graxas	5% em massa	-	-
Alumínio	-	-	0,2
Arsênio	1000	5,0	0,05
Bário	-	100,0	1,0
Berílio	100	-	-
Cádmio	-	0,5	0,005
Chumbo	1000	5,0	0,05
Cobre	-	-	1,0
Crômio total	-	5,0	0,05
Crômio Hexavalente	100	-	-
Manganês	-	-	0,1
Mercúrio	100	0,1	0,001
Prata	-	5,0	0,05
Selênio	100	1,0	0,01
Sódio	-	-	200,00
Zinco	-	-	5,0
Ferro	-	-	0,3
Cianetos	1000	-	-
Cloretos	-	-	250,0
Dureza ($\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$)	-	-	500,0
Fenóis	10	-	0,001
Fluoretos	-	150,0	1,5
Vanádio	1000	-	-
Nitratos	-	-	10,0 (mg N.L^{-1})
Sulfatos ($\text{mg SO}_4.\text{L}^{-1}$)	-	-	400,0
Surfactantes (tensoativos)	-	-	0,2

Tabela 2 - Súmula dos padrões legais vigentes para resíduos sólidos

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 10004/1987)

Dentre a presença de metais pesados existentes no lodo primário, existem intrinsecamente elementos essenciais aos seres vivos. Tais limitações oferecidas pelo uso do lodo primário ao solo é decorrente das elevadas concentrações dos metais.

As diversas atividades industriais produzem grande quantidade de rejeitos, sejam gasoso, líquidos ou sólidos que quando dispostos inadequadamente contribui para poluição ambiental. Segundo SOARES et. al (2005) , os resíduos sólidos quando expostos a ação de água (chuva), favorece a contaminação do solo e do recursos hídricos superficiais e subterrâneos. A água infiltrada e de percolação que contém metais em solução pode interagir com as fases sólida, líquida e gasosa do solo e a sua micro fauna e flora afetando o transporte e/ou retenção dos metais. Os mecanismos que presidem o transporte de solutos em meios porosos aplicam-se também ao transporte de metais no solo que, por sua vez, pode ser assemelhado ao que ocorre quando uma solução percola uma coluna cromatográfica STUMM e MORGAN (1996).

Como pode ser visto na Figura 2, os rejeitos contendo cromo são transferidos para o solo e corpos de água onde são absorvidos pelas plantas entrando desta forma na cadeia alimentar.

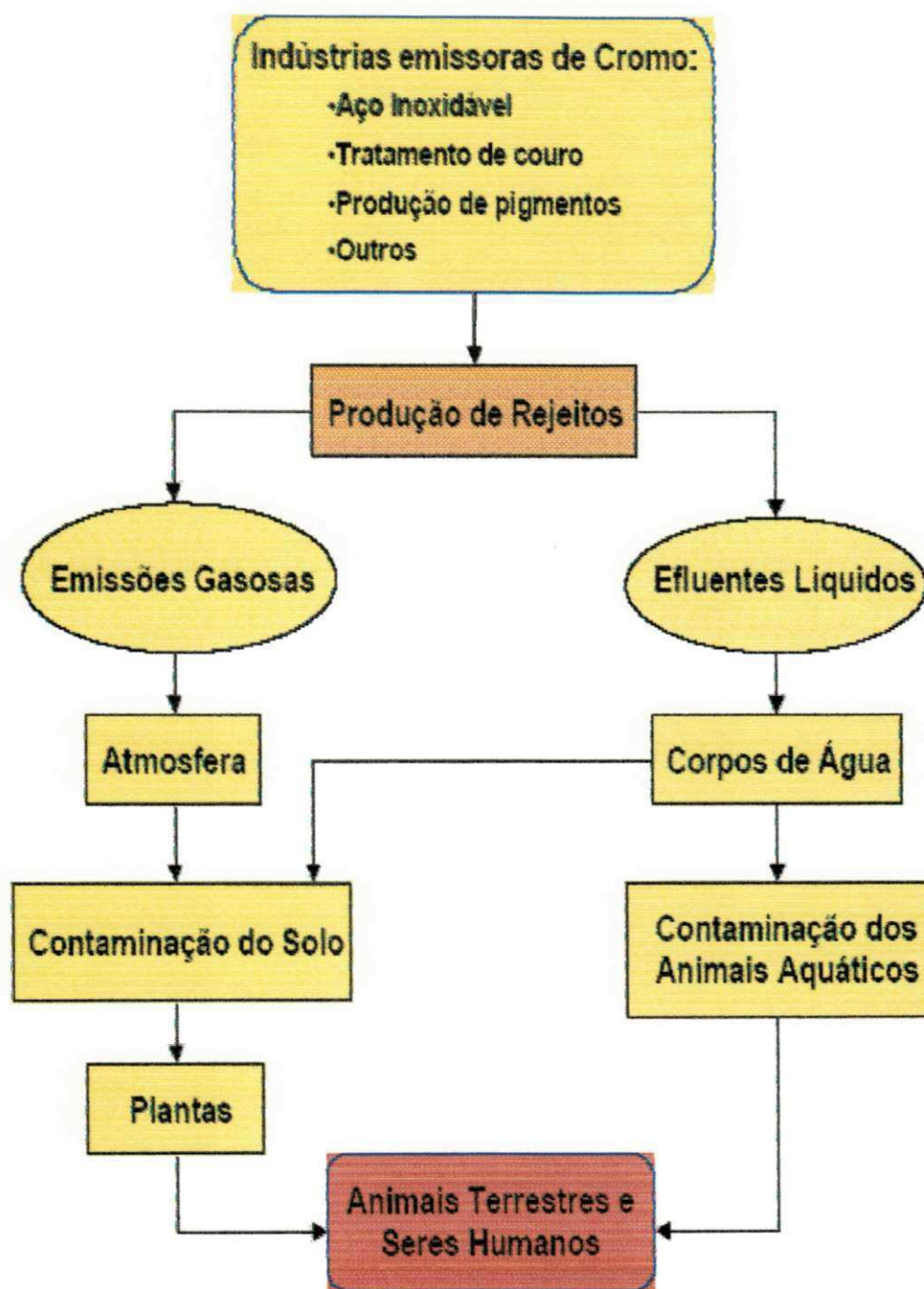


Figura 2 - Diagrama esquemático da poluição por cromo

Fonte: STUMM e MORGAN(1996).

Segundo MCBRIDE (1994) apud NOVAIS et al. (2000, p.306):

O impacto do excesso de metais pesados no solo depende principalmente da quantidade e das formas químicas em que se encontram esses metais: solúvel, trocável, ocluso ou fixado aos minerais, precipitado com outros compostos, na biomassa, e complexado na matéria orgânica.

A maneira mais correta de avaliar a capacidade dos elementos químicos na perspectiva da contaminação é a quantificação dos mesmos. Possibilitando assim o emprego de práticas ou processos capazes de minimizar o impacto ou até mesmo a disseminação da contaminação conforme MISSIO, 1996).

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

2.1 Objetivo Geral

Objetiva-se, com o presente trabalho, avaliar o resíduo sólido (lodo primário) oriundo do sistema de tratamento físico-químico do efluente gerado no setor produtivo do couro e modificar suas características de toxicidade, minimizando a carga poluente deste resíduo sólido.

O lodo isento de cromo pode ser incorporado ao solo em áreas agrícolas, em princípio, sem maiores restrições, observando somente cuidados na aplicação. (BANCO DO NORDESTE, 1999, p.96)

Ressaltando a grande importância econômica da atividade coureira, sente-se necessidade de se definir uma linha de pesquisa para aproveitar o lodo primário, na agricultura com níveis de cromo aceitável ao ambiente, uma vez que esses resíduos apresentam na sua constituição uma diversidade de elementos químicos essenciais ao desenvolvimento das plantas, como K, N, P entre outros elementos.

2.2 Objetivo Específico

Esta pesquisa foi desenvolvida com os seguintes objetivos:

1. Caracterização química do lodo primário;
2. Classificação do resíduo sólido;
3. Estudo do potencial zeta do cromo em uma amostra de sulfato monobásico de cromo;

4. Estudo das propriedades eletrocinéticas do cromo no lodo primário.
5. Estudo de solubilização do lodo através da ionização dos seguintes íons Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cr^{3+} e Cr^{6+} .

2.3 Justificativa

Os resíduos sólidos de curtume (lodo primário) constituem-se atualmente em um dos principais problemas ambientais a serem enfrentados por este setor, que encontra grandes dificuldades em gerenciá-los de modo adequado, devido ao grau de toxicidade, como também os altos custos de disposição final.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Aspectos Gerais sobre Toxidez

A toxidez de um determinado material segundo CRUZ (2005), é a sua capacidade de causar efeitos adversos sobre os organismos vivos, de peculiaridade genérica não é possível definir sem fazer referência a concentração e ao tempo de exposição do material. A estrutura química, isto é, os átomos que a constituem e a forma como se encontram organizados; o grau de absorção dessa substância pelos organismos; e a capacidade do organismo a eliminar também são aspectos que torna visível a diferenciação entre materiais tóxicos e não tóxicos.

A possibilidade de contaminação ambiental por metais pesados provenientes da utilização de resíduos sólidos de curtume, tem promovido interesse em estudos que busque diminuir os riscos de toxidez do material. Devido muitas vezes a se aplicar em áreas agrícolas indiscriminadamente, aumentando os perigos de contaminação do solo.

A conscientização mundial de redução de impactos ambientais, promove um crescimento neste âmbito, proporcionando a realização de planejamentos racionais dos processos produtivos intrínsecos nas indústrias, tal visão atualmente é difundida no ramo industrial coureiro.

As indústrias de couros e pele de acordo com CLASS e MAIA (1994), apresentam uma diferença acentuada, do ponto de vista das características dos resíduos líquidos. Sendo assim os segmentos que trabalham somente com as etapas de processamento geram efluentes distintos dos que executam separadamente os processos de acabamento. Deve-se ressaltar também que as características dos efluentes e resíduos gerados nos processos se apresentam diferentes de outros

setores industriais devido adotar outras tecnologias, fluxogramas de processo, insumos químicos, etc. As etapas de processamento do couro são as que contribuem diretamente a favor da poluição ambiental, desta maneira é necessário um controle rígido de técnicas que minimize a carga poluente.

Estudo realizado por CAMARGO e ALCÂNTRA (2001), relata a possibilidade da contaminação ambiental, por resíduo sólido de curtumes, tendo em vista a presença de metal pesado em sua constituição. A pesquisa foi desenvolvida avaliando aspectos de adsorção e a movimentação do elemento no solo. O movimento do poluente através do solo depende das características do solo, do fluido contaminante e do poluente propriamente (característica química).

A maior preocupação ambiental é a carga poluidora contida nos resíduos (lodo primário), que quando utilizado de forma irracional causa danos ao ambiente. Estudos revelam interesse em reduzir a geração dos resíduos considerados perigosos, alterando os processos químicos, utilização de tecnologia ou equipamentos de processos mais eficientes e melhorias nos procedimentos operacionais objetivando assim, reduzir o numero menor de pontos de formação de resíduos, como também, a reciclagem de resíduos dentro do próprio processo, como é o caso de nosso estudo.

RODRIGUES et al. (2001), avaliaram a adição de lodo de curtume como alternativa atrativa tanto do ponto de vista econômico quanto de reciclagem de nutrientes. Constatou que a elevação da quantidade de cromo incorporada ao solo, diante da adição elevada do resíduo, propiciou um aumento no teor de cromo no solo, como também, aumento na salinidade e nos teores de Na^+ do solo.

3.2 Classificação do Resíduo Sólido

Segundo a norma ABNT 10.004, os resíduos sólidos são classificados em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas. Um conhecimento prévio do processo industrial, a quantificação das substâncias presentes e a verificação de sua periculosidade é fundamental para classificação do resíduo. A presente norma fornece características dos resíduos em listagens padrões de concentração de poluentes como segue em anexo.

3.3 Tipos de Curtimento

O curtimento de acordo com HOINACKI (1989), é um processo que consiste na transformação das peles animais em material estável e imputrescível, ou seja, a transformação da pele em couro. Embora existir um grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas, é relativamente pequena o número de substâncias capazes de agirem eficazmente como curtentes.

Os produtos mais utilizados no curtume são apresentados a seguir:

Tabela 3 – Insumos inorgânicos e orgânicos mais utilizados nos processos de curtimento

Produtos inorgânicos	Sais de Cromo	Produtos Orgânicos	Curtentes Vegetais
	Sais de Zircônio		Curtentes Sintéticos
	Sais de Alumínio		Aldeídos
	Sais de Ferro		Parafinas Sulfocloradas

Fonte: Eugênio Hoinachi. Peles e Couros: Origens e Defeitos e industrialização. SENAI

Em destaque temos o sal de cromo o mais difundido no processo industrial da pele, denominado como Sulfato básico de cromo. O sal apresenta basicidade em torno de 33% que possibilita a

Os estados principais de oxidação do cromo são os seguintes:

Tabela 4 – Principais estados de valência do cromo

Estado	Estrutura	Nomenclatura
Cr ⁶⁺	CrO ₃	Trióxido de cromo
	CrO ₄ ²⁻	Íon cromato
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Íon dicromato
Cr ³⁺	Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo III
	CrO ³⁺	Íon cromo III
Cr ²⁺	Cr ²⁺	Íon cromoso
Cr ⁰	Cr	Cromo metálico

Fonte: Pauling, Linus. Química Geral, 1969.

3.5 Fontes Naturais de Cromo

O cromo de acordo com WILLIE et al (1977), representa 0,02% da crosta terrestre. A principal fonte natural para obtenção do cromo metálico é a cromita. Segundo GONÇALVES (2001), a cromita apresenta composição com proporções variadas de óxido de cromo, ferro, alumínio e magnésio, além de outros elementos em quantidades mínimas, como vanádio, níquel, zinco, titânio, cobalto e manganês. Distingue-se as seguintes espécies minerais:

Tabela 5 – Classificação das Espécies Minerais de Acordo com a
Composição do óxido de Cromo

Mineral	Formula
Cromita	FeCr_2O_4
Magnesiocromita	$(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$
Aluminocromita	$\text{Fe}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$
Cromopicotita	$(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$

As principais características da cromita segundo DANA, (1984) são as seguintes:

- Cristalografia: isométrico, hexaoctaédrico. Cristais pequenos e raros. Comumente maciça, granular a compacta;
- Propriedades físicas: dureza 5 a 5,5 e densidade 4,6. Brilho metálico a submetálico; freqüentemente com a aparência de piche;
- Cor: preto do ferro a preto – castanho;
- Traço: castanho escuro.

3.6 Reservas Mundiais

De acordo com o Gonçalves (2004), as reservas mundial de cromo em 2003, somaram 1,8 bilhão de toneladas de Cr_2O_3 . Os principais países produtores são África do Sul, Casaquistão e Índia respectivamente. O Brasil participa modestamente com cerca de 0,4% das reservas e de 1,2 % de

oferta mundial. As reservas brasileiras estão distribuídas geograficamente nos estados da Bahia (68,4%), Amapá (27%) e Minas Gerais (4,6%).

3.7 Compostos de Cromo

Os estados de oxidação variam de 0 a +6, mas o +3 e +6 são os mais estáveis no ambiente. Segundo OHLEILER (1971), o cromo (III) representa o mais estável estado de valência do elemento. Em solução aquosa forma dois tipos diferentes de íons: o íon hidratado $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, geralmente escrito como Cr^{3+} e de cor violeta. A outra forma $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ou simplesmente CrCl_2^+ é estável em soluções de cloretos. Os sais de cromo se hidrolisam em solução aquosa, da mesma maneira que os de alumínio. A maior peculiaridade do cromo (III) é de possuir uma forte tendência de formação de complexos.

A precipitação do cromo em hidróxido de cromo (III) $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH} \Leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ de acordo com VOGEL (1981) é uma reação reversível onde se permite dissolvê-lo facilmente pela adição de ácidos, sendo formados íons tetrahidroxicromato (III), ou íons cromito:



A especiação de um elemento significa que a distribuição de suas espécies químicas em solução é determinada pela composição da solução e outros fatores que podem interferir, como atributos ambientais (pH, potencial redox, temperatura etc). De acordo com RAMALHO (1977), o cromo apresenta uma grande variação em seus números de oxidação, dos quais o cromo (VI) representa, depois do cromo (III), o estado de valência mais estável do elemento. O óxido de cromo (VI) tem

caráter ácido, fortemente oxidante e se apresenta em solução aquosa através espécies como cromatos CrO_4^{2-} , dicromatos $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ácido crômico H_2CrO_4 e HCrO_4^- .

As espécies do íon Cr^{3+} , varia de acordo com o pH, segundo STUMM e MORGAN (1996), a partir das equações de equilíbrio das espécies iônicas é possível distribuir um diagrama de especiação do cromo III.



A Figura representa os equilíbrios entre as diversas espécies iônicas de Cr (III).

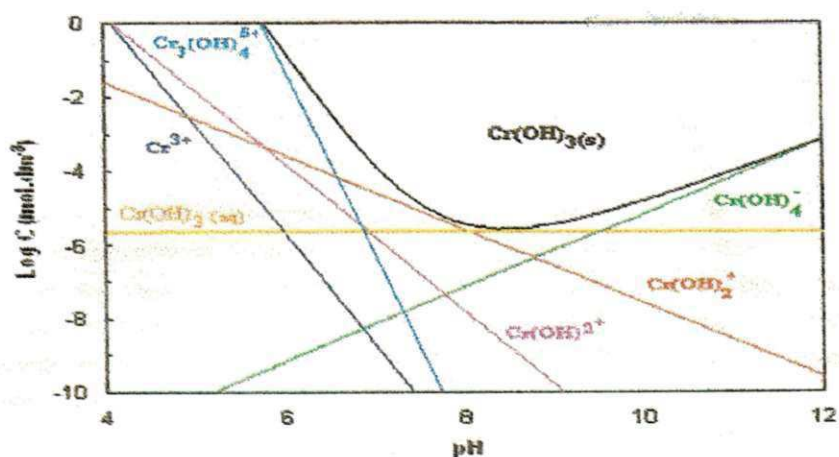


Figura 3 – Diagrama de Especiação do íon Cromo (III)²

² Fonte: STUMM e MORGAN (1996)

3.8 Dupla Camada Elétrica

O potencial zeta tem como finalidade controlar a estabilidade dos colóides que resulta da adsorção de íons. Antes de se definir potencial zeta é de fundamental importância, o entendimento da dupla camada elétrica.

De acordo com LYKLEMA (1991) a maioria das superfícies de materiais macroscópicos e particulados, quando em contato com um meio polar (aquoso) adquirem cargas elétricas em suas superfícies, resultado de distintos mecanismos envolvendo ionização molecular, dissociação de grupos da superfície e adsorção iônica.

A estrutura da dupla camada elétrica é ilustrada na Figura 4 que representa o esquema de uma interface sólido/eletrólito.

A intensidade dos potenciais elétricos que ocorre na superfície carregada é explicada pela teoria da dupla camada elétrica resultante da união de contra-íons da camada de Stern, co-íons e contra-íons:

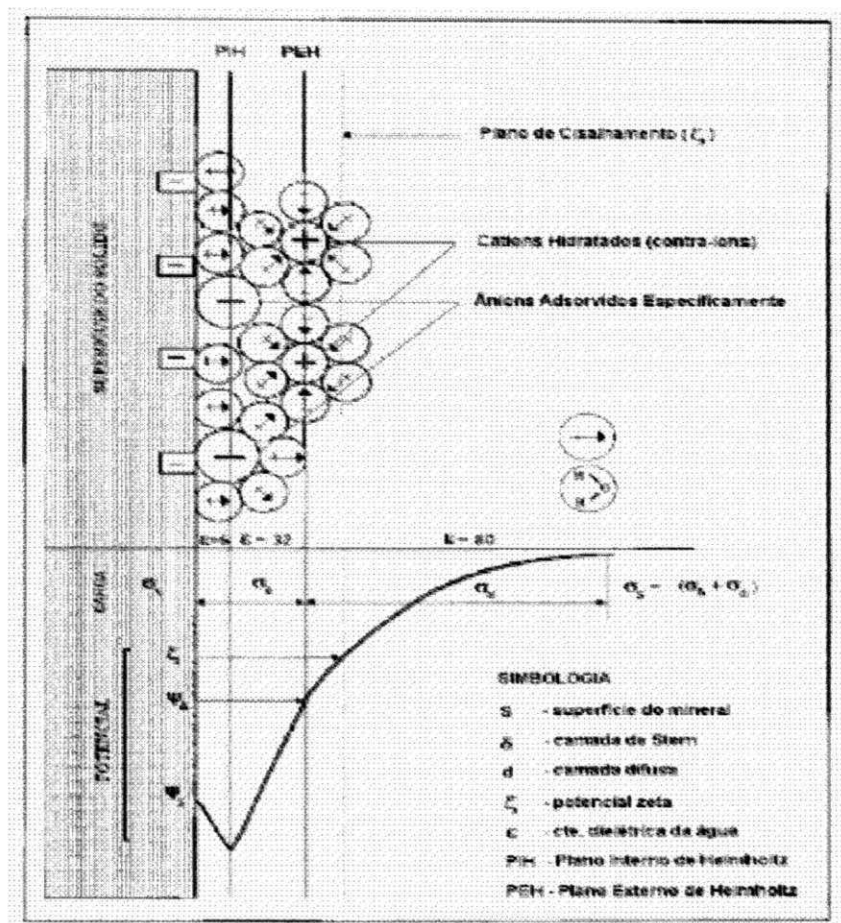


Figura 4 – Esquema da Dupla camada elétrica segundo modelo de (Bockris e Reddy 1977).

- Camada de Stern: a formação de uma rígida camada adjacente ao redor da superfície do colóide, por meio da atração de alguns íons positivos com a superfície.
- Camada difusa de contra-íons: é o equilíbrio dinâmico resultante entre alguns íons positivos atraídos pelos colóides negativos, repellido pela camada de Stern e por outros íons positivos que buscam se aproximar do colóide.
- Co-íons: é a deficiência de íons negativos na camada difusa.
- Camada compacta: as cargas positivas e negativas se ordenam de modo rígido nas duas faces da interface sólido / solução.

- Contra – íons.
- Íons determinador de potencial (IDP).

3.9 Ponto de Carga Zeta e Solubilidade do Sólido

O equilíbrio na interface sólido / solução relatado por VALADÃO et al. (1984), se estabelece quando cessa a migração iônica e o número de cargas positivas se iguala ao número de cargas negativas, permitindo a igualdade no campo elétrico. Tal situação se define como Ponto de Carga Zeta. Dessa forma o potencial zeta é função da carga superficial da partícula de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a envolve.

O conhecimento do potencial zeta é a maneira mais lógica para compreender os processos de dispersão e agregação em aplicações tão distintas quanto a purificação de água, moldes cerâmicos, formulação de tintas, cosméticos e beneficiamentos de minerais. Os sólidos por sua vez têm energia livre mais baixa do que os coloides de peculiaridade estável estão constantemente sob a influência de forças atrativas nas quais as forças repulsivas evitam a sua agregação. Na maioria dos líquidos polares essas forças são provenientes das cargas das partículas onde as mudanças na energia livre podem provocar instabilidade do estado INSTRUTÉCNICA (2006),

Segundo GIANNETTI et. al(2005), o elemento químico cromo é empregado em diversos setores industriais, mais o manuseio deste elemento deve ser cuidadoso desde o momento do processo industrial até o tratamento do resíduo gerado. Os resíduos possuem alto poder de contaminação, quando exposto ao ambiente de forma incorreta pode alcançar com facilidade o lençol freático,

rios e/ou fontes de abastecimentos de água potável. A degradação do resíduo contendo cromo no solo, permanece e pode ser absorvido pelas plantas que posteriormente participará da cadeia alimentar humana, podendo causar danos irreversíveis a saúde.

A capacidade de uma substância se dissolver em outra é chamada de solubilidade na qual segundo SHOEMAKER (1966), para que ocorra, deve existir a relação entre forças intermoleculares do soluto e do solvente. O mecanismo de dissolução considera que quando um sólido é adicionado a um líquido, a estrutura do sólido do soluto passa a sofrer um processo de desintegração. As partículas do solvente atacam a superfície do retículo cristalino, removendo partículas do soluto, ou seja, dispersando-as. O resultado é a destruição da estrutura do soluto e a alteração da estrutura do solvente. A facilidade com que ocorra a solubilidade depende de:

1. Intensidades relativas das forças entre as partículas do soluto e entre as partículas do solvente antes do processo de dissolução;
2. As forças entre as partículas do soluto e as do solvente após a dissolução.

Ou seja, a medida que ocorre a dissolução, as forças entre soluto-soluto e solvente-solvente são substituídas pelas forças entre soluto-solvente.

As discussões a efeito qualitativo e/ou quantitativo sobre solubilidade segundo BRADY E HUMISTON (1996), estabelece regras para um melhor entendimento em dois grupos:

1. Compostos solúveis:

- todos os sais de metais alcalinos são solúveis;
- todos os sais de amônia são solúveis;
- todos os sais contendo os ânions NO_3^- , ClO_4^- e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ são solúveis;

- todos os cloretos, brometos e iodetos são solúveis, exceto os de Ag^+ , Pb^{2+} e Hg^{2+}
- todos os sulfatos são solúveis, exceto os de Pb^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} . Os sulfatos de Ca^{2+} e Ag^+ são pouco solúveis.

2. Compostos insolúveis

- todos os óxidos metálicos, exceto os dos metais alcalinos e de Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} .
- todos os hidróxidos são insolúveis, exceto os de metais alcalinos, Ba^{2+} e Sr^{2+} .
- todos os carbonatos, fosfatos são insolúveis, exceto os de NH_4^+ e os de metais alcalinos.

4 MATERIAL E MÉTODO

O estudo foi realizado com as amostras (lodo primário) provenientes da Estação de Tratamento de Efluente do Centro Tecnológico do Couro e do Calçado – Albano Franco, localizado em Campina Grande, PB, e o trabalho foi dividido em três etapas: Amostragem, classificação do resíduo e estudo de solubilização do resíduo sólido.

4.1 Obtenção da amostra

A coleta foi realizada diretamente na tubulação de descarga do decantador primário Figura 5, destinado ao leito de secagem Figura 6 e Figura 7, em dias alternados, buscando-se uma maior representação do material, em virtude da produção não ser contínua. A amostra foi desidratada no pátio do SENAI, e em seguida enviada ao Laboratório de Análises Minerais (LAM), pesando aproximadamente 4,5Kg.

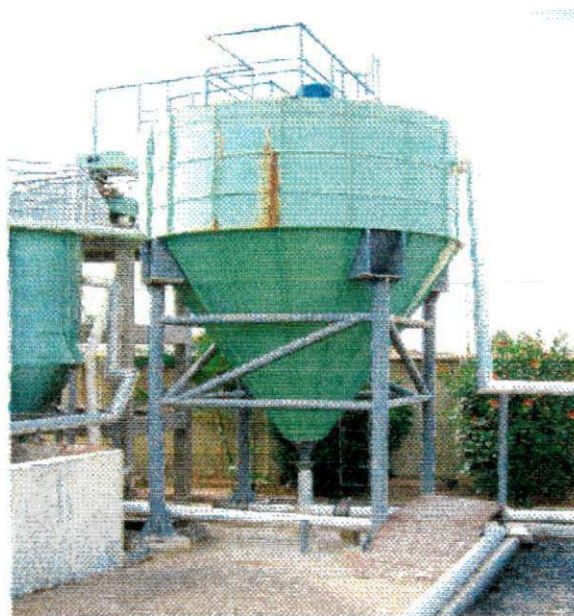


Figura 5– Decantador Primário

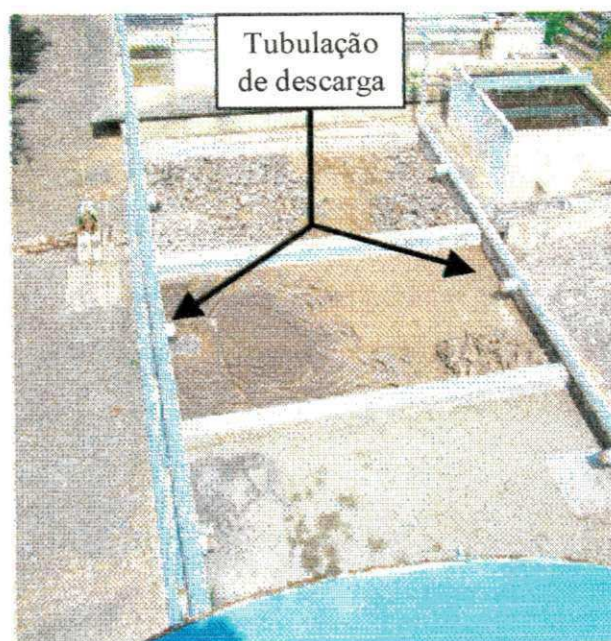


Figura 6 – Leito de secagem



Figura 7 – Leito de secagem

4.2 Desidratação

A amostra obtida foi submetida a um processo de desidratação por meio natural de evaporação, onde o lodo foi despejado em bandejas de alumínio (Figura 8) e exposto ao sol até alcançar o grau de desumidificação, em seguida armazenada em uma bombona com capacidade de 50 litros (Figura 9). Em seguida, foi adotada a prática de homogeneização e quarteamento com intuito de reduzir à amostra em frações representativas.

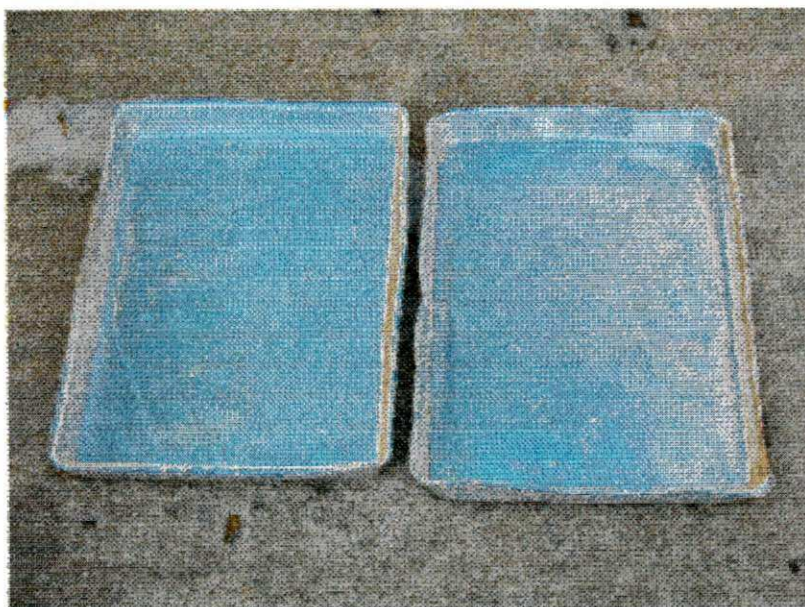


Figura 8 – Bandejas de Alumínio Utilizada na Desidratação do Lodo Primário



Figura 9 – Bombona com capacidade de (50 Litros) utilizada para armazenar o resíduo sólido

4.3 Quarteamento

Colocou-se a amostra sobre uma superfície limpa e com auxílio de uma pá empilhou-se a amostra, homogeneizando o material o máximo possível, em seguida formou-se um cone tirando da base e colocando em cima, até notar-se que o material foi todo homogeneizado. Achatando-se o cone no vértice até a base verticalmente, dividiu-se em quatro partes iguais. Selecionaram-se

quartos opostos, repetindo-se os procedimentos descritos anteriormente até obter frações com finalidade de caracterização química e estudo físico-químico.

4.4 Caracterização química

Uma das frações selecionadas na etapa de quarteamento foi enviada ao Laboratório de Análise de Tecido de Planta / UFPB – Areia, com finalidade de caracterização química a partir dos seguintes elementos: Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn P, K, Na, S, B e N. Através de ensaios analíticos por meio do espectrofotômetro de absorção atômica; ultra violeta e o método de Kjeldahl, O cromo foi determinado no Laboratório de Análises Mineraias da UFCG – PB pelo método espectrofotométrico e volumétrico.

4.5 Classificação do resíduo

De acordo com a Norma da ABNT 10.004 após a identificação e quantificação das substâncias presentes no resíduo foi classificado seguindo o procedimento:

1. Buscou-se conhecer processo industrial, ou seja, a origem do resíduo;
2. Uma vez identificada a origem, verificou-se a presença nas listagens 1 e 2 ou 5 e 6 como segue em anexo A, B, C, e D.
3. Os resíduos que não foram identificados nestas listagens, devem ser avaliados quanto a presença em sua composição de substâncias constantes na listagem 4, Anexo I, substâncias que conferem periculosidade aos resíduos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram discutidos os resultados obtidos no estudo de redução do cromo no lodo primário, desenvolvido em várias etapas: caracterização química, classificação do resíduo, estudo das propriedades eletrocinéticas do cromo e do resíduo sólido, estudo de solubilização do lodo primário, avaliado-se nas faixas de pH de 2,0 a 10,0,

5.1 Análise Química do Resíduo Sólido

Os resultados da análise química do lodo primário observados na Tabela 6 abaixo, apresentam quantidades diversificadas de elementos químicos contidos no resíduo, dos quais o N, P, K, Ca, Mg, Na e outros, são fundamentais a nutrição vegetal. Em quanto, alguns apresentam caráter tóxico ao meio ambiente como o Cu, Pb, Cd e Cr.

Tabela 6 – Composição físico-química do resíduo sólido (lodo primário)

ELEMENTO	N	CONCENTRAÇÃO	20650ppm	pH	8,4
	P		2610 ppm		
	K		200ppm		
	Ca		43830ppm		
	Mg		1950ppm		
	S		11020ppm		
	Na		69942,6ppm		
	B		658,92ppm		
	Cu		151ppm		
	Fe		1343,04ppm		
	Mn		1857,72ppm	UMIDADE	96%
	Zn		990,36ppm		
	Pb		85,8ppm		
	Ni		35,42ppm		
	Cd		22ppm		
	Mo		Traço		
	Cr total		190.000 ppm		
Cr 6+	0,70ppm				

De acordo com FABIANI et. al. (1997), os sais de cromo são amplamente usados em processos de curtimento de couro, mas somente 60% do total reagem com as peles, sendo que cerca de 40% do cromo permanece nos resíduos sólidos e líquidos, isso explica, a elevada concentração de cromo contido no resíduo. Porém a baixa concentração do Cr^{6+} provavelmente se dá em virtude das condições não serem favoráveis a oxidação de Cr^{3+} a Cr^{6+} .

De acordo com BIENKIEWICZ (1983), o estado trivalente do cromo é a forma mais estável deste elemento, e as espécies químicas tendem a permanecer no menor estado de energia. Para que ocorra oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} é necessário fornecer temperaturas superiores a $150\text{ }^\circ\text{C}$, e pH inferior a 1,0 e substâncias que podem ser reduzidas (receptoras de elétrons). A reação de oxirredução é formada por uma espécie que reduz enquanto outra espécie oxida, ou seja, para o cromo oxidar, passar de Cr^{3+} para Cr^{6+} é necessário estar presente uma espécie que se reduz e que receba estes três elétrons.

Pelos resultados obtidos, verificou-se que o lodo primário apresenta uma alto índice de toxicidade devido a presença de metais pesados como: Cr^{3+} , Pb, Cu e Cd, propiciando uma elevada carga poluidora. A partir desses resultados, tornou-se possível classificar, o resíduo sólido de acordo como as normas da ABNT 0004 (2002), os quais serão discutidos a seguir.

5.2 Classificação do Resíduo Sólido

A partir do estudo anterior de determinação da composição química do resíduo sólido, (Tabela 6), é possível classificar o resíduo, na classe I de acordo com a NBR 10004. As substâncias presentes no resíduo como o, cromo total, cromo hexavalente, chumbo, entre outros, são os que

comprovadamente se revelam tóxicos e cancerígenos aos seres vivos. A seguir, são discutidos outros fatores, que permitiram caracterizar o resíduo como pertencente à classe I, tais como:

1. Concentração dos constituintes no resíduo: a composição química apresentada na Tabela 6, põe em evidência sua característica tóxica, dada a elevada concentração de metal, como é o caso do cromo, entre outros.
2. Potencial para que os elementos presentes se desloquem do resíduo ao ambiente com o manuseio inadequado: Segundo SOARES et. al (2005), unidades de disposição de resíduos sólidos, expostas à ação da água podem constituir-se em fontes de contaminação do solo e dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Este é o caso de rejeitos de mineração ou de outras fontes geradoras de resíduos sólidos, onde a água da chuva reage com os resíduos. Ao atingir estes resíduos, parte da água da chuva é captada pela vegetação, e a outra se acumula na superfície infiltrando-se no solo ou sofrendo evaporação.
3. Capacidade para que os constituintes de sua degradação se biocumulem no ecossistema: como já foi mencionado o metal pesado apresenta como principal característica se acumular nos seres vivos. Segundo JIMENEZ et al (2004), os resíduos contendo, cádmio, cromo, níquel, e manganês possuem um alto poder de poluição e facilmente atingem os lençóis freáticos ou mesmo os reservatórios e rios que são fontes de abastecimentos de água a cidades, participando assim, do ecossistema.

Diante destes argumentos, é possível comprovar, a periculosidade do referido resíduo em estudo, classificando-o como pertencente a classe dos perigosos. Daí a importância de estudos capazes de minimizar a carga tóxica.

5.3 Estudo das Propriedades Eletrocinéticas do Sulfato Monobásico de Cromo

Estudos do ponto de carga zero do cromo (Cr^{3+}) através de uma amostra de sulfato monobásico de cromo ($\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)_2$), possibilitou um melhor entendimento do comportamento desse elemento (Cr^{3+}) em meio aquoso. Nesse estudo foram realizadas medições do potencial zeta, em solução eletrolítica de KCl, as distribuições de suas cargas positivas (+) e / ou negativas (-) em função do pH. O estudo dessas cargas elétricas na interface com sulfato monobásico de cromo foi determinado pelo método de MULLAR e ROBERT (1966) resultando em dois pontos de carga nula de superfície em (pH 4,0 e em pH 8,0); como observados na Figura 10.

O mecanismo de geração das cargas elétricas deve-se ao desenvolvimento de cargas superficiais na interface sólido / solução aquosa, no caso do sulfato monobásico de cromo, é controlado tanto pela dissolução das espécies constituintes do sal, quanto pela possibilidade de formação de vários complexos através da reação de hidrólise segundo BIENKIEWICZ (1983).



(Sulfato Básico de Cromo) (Água) (Íons de Cromo III) (Íons Sulfato) (Íons Hidroxila)¹

¹ Fonte: BIENKIEWICZ, 1983.

Com a geração de cargas ocorreu uma diminuição na magnitude do potencial como o acréscimo do pH de 2,0 para 4,0. Entre pH 2,0 e 8,0, verificou-se uma inversão de carga positiva a negativa, provocado provavelmente pela formação de outras espécies iônicas. De acordo com LEJA (1982) os altos valores de pH em solução eletrolítica, possivelmente ocorre por motivo do excesso dos grupos OH^- e SO_4^{2-} , porém baixos pH ocorre a elevação dos grupos iônicos, Cr^{3+} . A presença das espécies iônicas na solução eletrolítica de KCl, foram responsáveis pelo comportamento da curva apresentada na Figura 10.

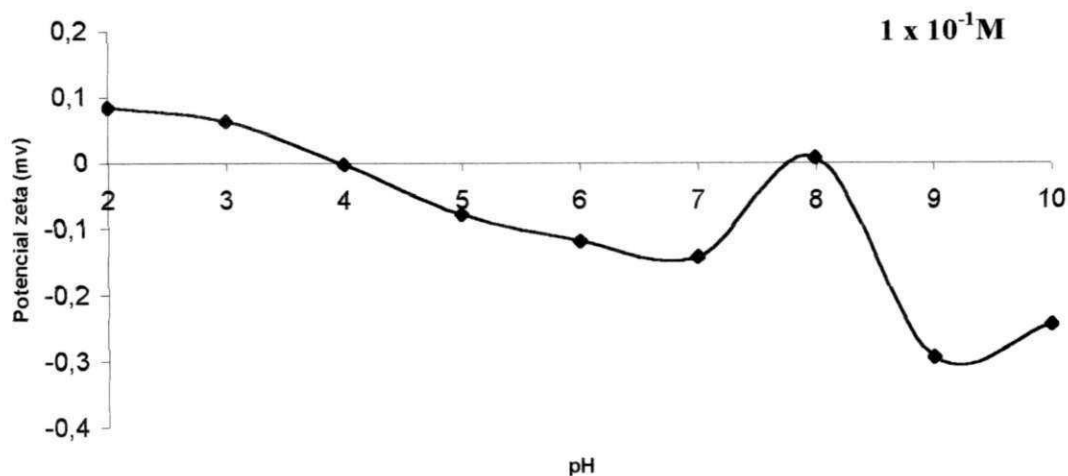


Figura 10 - Variação de carga zero do cromo em função do pH em uma amostra de sulfato monobásico de cromo

Segundo BARTON e HARRISON (1976), a concentração de dois ou mais íons para minerais que possuem cristais poliônicos como o cromo, permite a obtenção de um produto de solubilidade que possibilite a localização de um ou mais pontos de carga zero, o que pode ter ocorrido com o cromo.

Conhecido o comportamento do cromo em solução eletrolítica através do sulfato monobásico de cromo em solução, a seguinte etapa é conhecer as propriedades eletrocinéticas do cromo no resíduo sólido.

5.3.1 Estudo das Propriedades Eletrocinéticas do Resíduo Sólido (Lodo Primário)

Comparando-se os dados do potencial zeta do sulfato monobásico de cromo (Figura 10), como o resultado do hidróxido de cromo presente no resíduo sólido (Figura 11), observou-se uma inversão de potencial de seus valores negativo para positivo. O decréscimo na magnitude dos valores do potencial zeta, em solução de KCl com o sulfato monobásico de cromo, pode ser atribuído a compressão da dupla camada elétrica sob altas condições de força iônica. Na figura 8, observou-se que, abaixo de pH 4,0 ocorre um decréscimo nos seus valores negativos de potencial zeta, acima desse pH, ocorreu uma inversão na sua magnitude, devido provavelmente, a presença de íons Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , entre outros como apresentado na composição química do lodo primário, (Tabela 6), produzidos na interface sólido / solução aquosa.

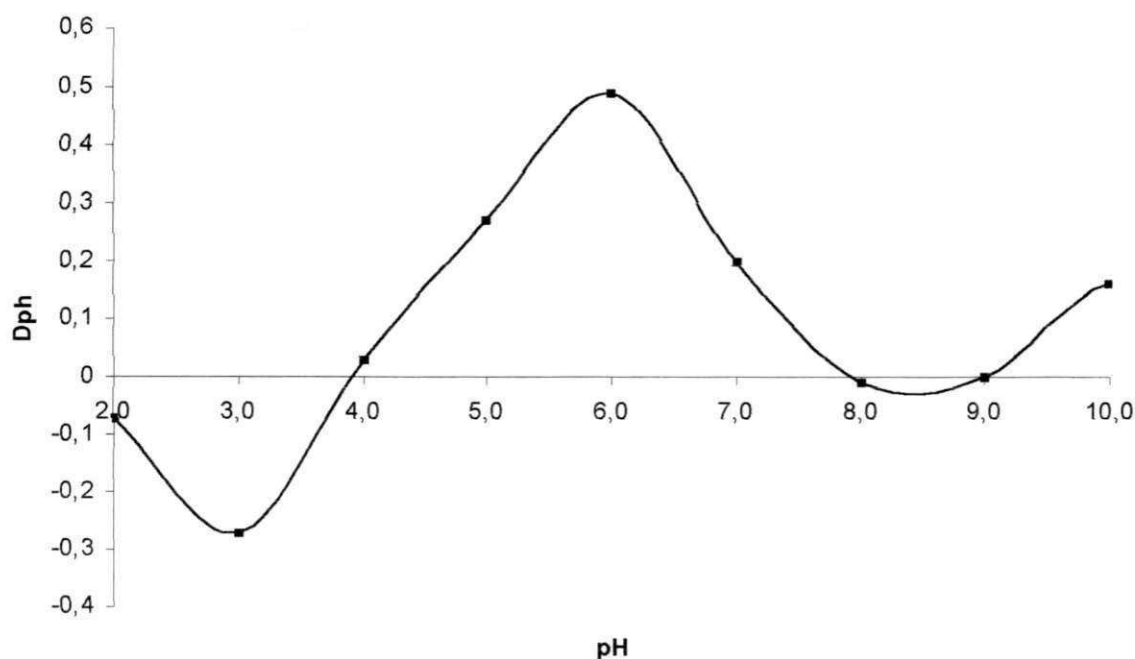


Figura 11 - Variação do Potencial Zeta do cromo em função do pH
em uma amostra do resíduo sólido

Quando partículas minerais são imersas em água, elas sofrem dissolução. Esta dissolução depende do tipo de mineral e de condições tais como: pH, força iônica, tipo e concentração das espécies químicas em solução, solubilidade, entre outras. As espécies dissolvidas por outro lado, podem sofrer reações adicionais de complexação, hidrólise, adsorção e mesmo de precipitação na superfície sólida ou em solução de acordo com ROOTARE et al (1962).

O estudo eletrocinético permitiu conhecer o resíduo sólido contendo o cromo na forma de complexo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), apresentado uma possibilidade de dissociação de sua estrutura cristalina em, conseqüência permitindo encontrar em solução um maior nível de concentração.

Efetuada os estudos de potencial zeta tanto do sulfato monobásico de cromo como no resíduo sólido, foi estudado a solubilização do cromo Cr^{3+} e Cr^{6+} .

5.4 Solubilização do Cromo III e VI

A solubilização apresentada na Figura. 12, objetivou a ionização do cromo III e VI, presente no resíduo sólido, em faixa de pH entre 2,0 a 10,0.

Observando-se as curvas apresentadas na Figura 12 mostraram que, para todos os valores de pH (2,0 a 10,0) o cromo VI, encontra-se em sua forma iônica. Segundo REIS (2006), o cromo VI é solúvel tanto em pH na faixa ácida como na alcalina. Em pH 4,0 sua ionização apresentou-se mais acentuada. Enquanto que para o cromo III, a sua ionização aconteceu em uma baixa faixa de pH (2,0 a 3,0), acima desses valores de pH, como observados na Figura 12, o cromo sofreu hidrólise. Segundo BARROS et al (2003) o cromo no estado trivalente encontra-se hidrolisado na faixa acima de pH 4,0. Provavelmente ocorrendo uma diminuição na sua solubilização originada pela hidrolização do cromo, resultante da associação do Cr^{3+} por meio do grupo hidroxila.

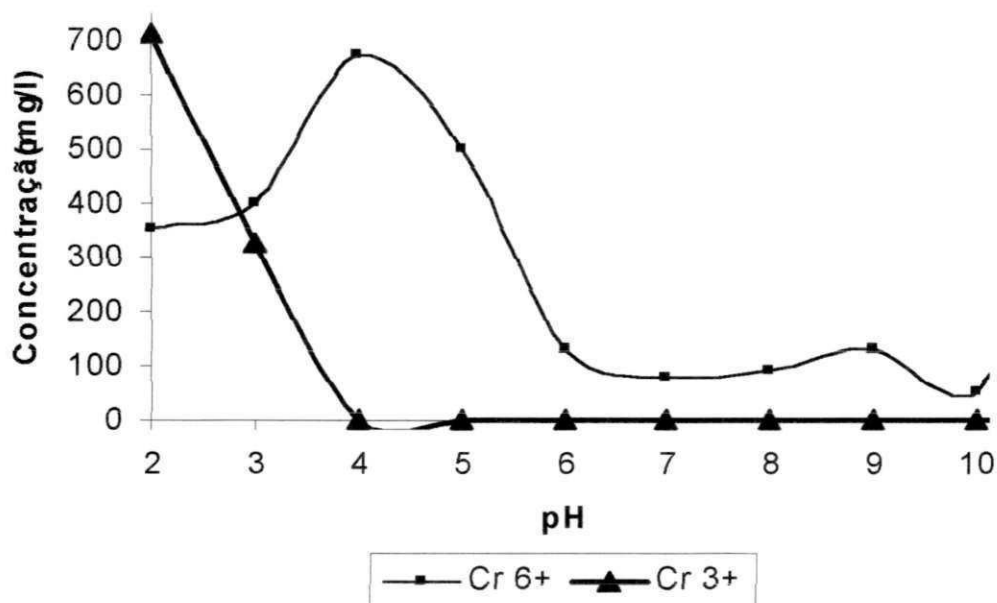


Figura 12 – Solubilidade do Cr³⁺ e Cr⁶⁺ em função do pH e da concentração

BARROS (2004), observou também, que em pH acima de 4,0 as moléculas de água se dissociam aumentando a concentração de OH⁻ presente em solução aquosa, provocando uma acentuada tendência de redução na solubilidade, como podemos observar na Figura 12.

A presença de grupos OH⁻ possibilitou a formação de espécies iônicas, favorecido pelo poder hidrogeniônico em que se encontra, Segundo STUMM e MORGAN (1996), a variação de pH entre 4,0 a 10,0 possibilita a formação de diversas formas de Cr³⁺, como por exemplo Cr(OH)₃(s), Cr(OH)₂⁺ e Cr(OH)₄⁻ entre outras espécies. Porém embora não ter sido possível detectar a concentração de cromo III em pH acima de 4,0, ainda segundo STUMM e MORGAN (1996) existe a presença de cromo na forma livre Cr³⁺, possivelmente em concentrações de traço.

Com os resultados das análises no resíduo sólido (lodo primário) avaliou-se o teor total de cromo no material. Observou-se que o elemento cromo apresentou-se no resíduo sólido com concentração em torno de 190.000 ppm. Na tentativa de solubilizar o cromo, introduziu-se uma concentração de cromo proporcional a massa utilizada de lodo, propiciando extrair o máximo possível do elemento em condições diferentes de pH.

No anexo II, estão relatados os cálculos do percentual de extração do Cr^{3+} em pH 2,0, perfazendo um teor de 7,34 %. Embora o teor de cromo no resíduo sólido não ter sido reduzido a valores satisfatórios há possibilidade de reaproveitamento do cromo extraído em solução para o processo de curtimento.

5.5 Estudo de solubilização dos íons¹

O estudo de solubilização dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} em valores de pH entre 2,0 e 10,0, permitiu encontrar o potencial hidrogeniônico em que cada elemento se apresentava em sua forma dissociada. Tomando-se como referência os maiores índices de concentração para cada íon.

A solubilidade dos elementos segundo BOURG (1995), é limitada pela sua precipitação em sólidos, na forma de carbonatos, óxidos, fosfatos, silicatos e sulfetos. Os principais fatores que compreendem a biodisponibilidade, solubilidade e mobilidade dos elementos entre as fases sólidas e líquida são: adsorção/dessorção e precipitação/dissolução.

¹ Os valores das concentrações dos elementos K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} são divididos por dez.

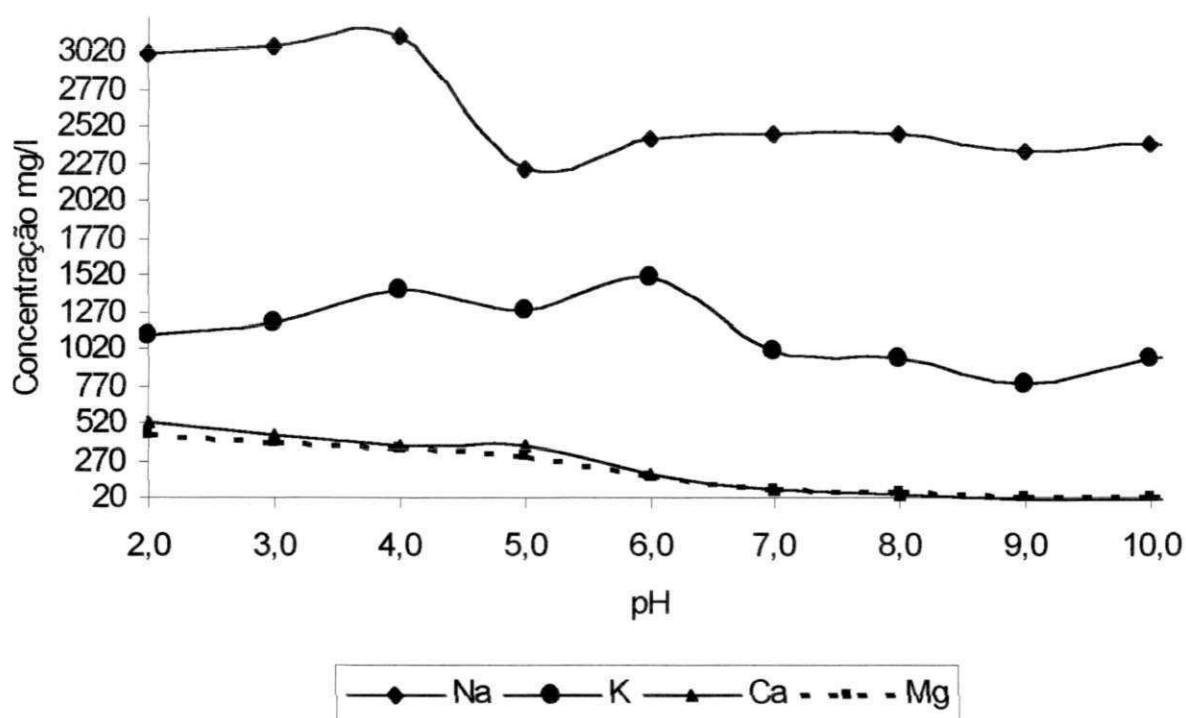


Figura 13 – Ionização dos elementos Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} em função do pH

O estudo da solubilização do potássio nas condições de pH entre 2,0 e 10,0, conduziu a determinar que há uma maior concentração desse elemento na fração líquida em pH 6,0, indicando, que a ionização do elemento depende do pH, entre outros fatores. Na faixa de pH alcalino apresentou-se menos solúvel.

Esse fenômeno foi explicado por EURIPEDES (1981), e segundo ele a alcalinização do meio provoca uma redução na disponibilidade do elemento potássio sob condições de solubilização e ao mesmo tempo eleva a capacidade de troca iônica, tendo em vista a existência do elemento Al^{3+} trocável no resíduo, onde o mesmo é precipitado e hidroxilado sob forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Logo a

base retira íons trivalentes de Al^{3+} da concorrência com o K^+ e provoca uma redução na quantidade de potássio na solução do resíduo sólido neste meio.

O elemento sódio em solução variando o pH de 2,0 a 10,0 apresentou uma certa estabilidade de ionização. Em pH 3,8 observou-se uma maior concentração do elemento na forma ionizada. A partir do pH 6,0 constatou-se um equilíbrio de solubilização do elemento no resíduo nas condições experimentais avaliadas. De acordo com EURIPEDES (1976), a combinação de concentrações de Na e K estabelece uma forte competição entre os dois elementos pelo mesmo sítio de adsorção.

Ainda na Figura 13, observou-se uma redução da solubilização do resíduo dos elementos cálcio e magnésio a medida que aumenta o pH do meio. Em condições de pH 2,0 a 6,0 observou-se uma maior ionização dos elementos mas mesmo assim em torno de pH 6,0 verificou-se a redução de ionização. A partir de pH 6,5 ocorre um decréscimo de ionização até limites de traços na perspectiva das concentrações de ambos elementos estudados.

De acordo com RAIJ (1991), os elementos cálcio e magnésio são encontrados na forma catiônica de Ca^{2+} e Mg^{2+} nos quais ambos os elementos apresentam comportamentos similares. A elevação do pH possibilitou a precipitação do cálcio na forma de carbonatos, fosfatos, sulfatos e hidróxidos. O cálcio trocável é mais retido no resíduo sólido do que o Mg trocável, por ser este íon hidratado de menor diâmetro.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apartir do resultados obtidos neste trabalho foram extraídas as seguintes conclusões:

O lodo primário é constituído de uma ampla elevada diversidade de elementos químicos, sendo muito desses, metais pesados, em especial o cromo. A utilização do cromo de forma não racional poderá causar sérios danos ao ambiente.

Constatou-se também a presença de elementos essenciais às plantas, a qual estimularia a utilização do lodo primário como fonte de nutrientes para os vegetais, após redução ou eliminação dos elementos tóxicos ao ambiente.

A partir da análise química do lodo primário foi possível confirmar o seu grau de toxicidade, classificando-o na classe I, tidos perigosos. O seu manuseio deve ser rigorosamente controlado afim de evitar prejuízos ao meio ambiente.

O estudo do potencial zeta na amostra de sulfato monobásico de cromo, em meio aquoso, propiciou encontrar dois pontos de carga zero (PCZ) em pH 4,0 e 8,0, indicativo de que há formação de compostos de partículas coloidais. Em decorrência disso a dissociação do complexo ocorrerá em condições de pH inferior a 4,0 para o cromo III.

Com a determinação do potencial zeta no resíduo sólido, foi possível verificar três pontos de carga zero em pH 4,0, pH 8,0 e pH 9,0 como também algumas inversões de potencial, provavelmente devido a influência de outros íons como é o caso do Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} , entre outros.

No estudo de solubilização dos íons foi possível verificar que nas condições de pH em que o cromo se apresentou mais ionizável os demais elementos Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} , também encontravam-se disponíveis na fase líquida em altas concentrações.

O percentual máximo extraído de cromo do lodo primário, atingiu 7,47% em pH 2,0. Embora baixo, indicou que, em quantidades mais elevadas de resíduo em solução, reaproveitar uma maior quantidade de cromo contida no lodo primário.

Em virtude da baixa recuperação do cromo, sugere-se verificar a influência das variáveis tempo e temperatura visando amentar a percentagem de extração do cromo no resíduo sólido.

Sugere-se também estudar a influência dos outros elementos presentes no extrato, Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} ; quando do reaproveitamento do cromo no processo de curtimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004. 1987.

ALCÂNTARA, Marco A.K. de; CAMARGO, Otávio A. de. *Transporte do cromo trivalente influenciado pelo pH, horizonte do solo e fontes do cromo*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campinas, nº 3, V. 5, p.497 – 501, 2001.

BANCO DO NORDESTE. *Manual de impactos ambientais: orientações básicas sobre aspectos ambientais de atividades produtivas*. Fortaleza, 1999. p. 86-98.

BARROS, et al. *Tratamento de Efluentes da Indústria de Curtume*. III Fórum de Estudos Contábeis / Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET) – UNICAMP, São Paulo, 2003.

BARTON; S.S; HARRISON, B.H. *Surface properties of hidroxyapatites*. Journal of Coll and Interface Science, 55(2): 409 – 510, May, 1976.

BIENKIEWICZ, Krysztof. *Physical chemistry of leather making*. Flórida: Robert E. Krieger, 1983.

BOURG, A.C.M. *Speciation of Heavy Metals in soils and groundwater and infications for their natural and provocad mobilidy*. Berlin, Springer Verlag, 1995, 18-29 p.

BRADY, James e.; HUMISTON, Gerard. E. *Química geral*. Rio de Janeiro: JC editora, 2. ed., 1.V. 1986.

BRASIL. Lei nº 9.921, de 27 de julho de 1993. *Leis Ambientais: lei dos resíduos sólidos*. Disponível em: < <http://www.ambientec.com.br/leidosresiduossolidos.htm> > Acesso em: 07/2005

CASTILHOS, D.D. *Alterações químicas e biológicas do solo resultantes da adição de resíduos de curtume e cromo hexavalente*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998, 194p.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. *Manual básico de resíduos industriais de curtume PADCT / CNPq - SENAI/RS*, Porto Alegre, 1994. 664p

CRATHORNE, B.; DOBBS, A.J; REES, Y. Chemical pollution of aquatic environment by priority pollutants and its control. In: HARRISON, R.M (ed) *Pollution causes effects and control*. 3 ed. London: The Royal Society of Chemistry, 1996. Part.1.

CRUZ, Antônio João. *O risco da arte: a toxicidade dos materiais utilizados na execução e conservação das pinturas de cavalete*. Disponível em: <http://ciarte.no.sapo.pt/biblio/textos/risco.htm> > Acesso em: 03/2005

DA LUZ, J. A. M. *Efeito do Estado de Agregação na Separação entre Calcita, Dolomita e Apatita por Flotação*. Belo Horizonte: UFBH. 1988. p.268.

DANA, James D. *Manual de mineralogia*. São Paulo: livros técnicos e científicos, editora S.A, 9. ed. 1984. p333-350.

DICIONÁRIO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS. *Um caso especial: os metais pesado*. Disponível em: <http://www.recicloteca.org.br/default.asp> Acesso em/: 05/2007.

EURIPEDES, Malavolta. *Manual de química Agrícola: Nutrição de plantas e fertilidade do solo*. São Paulo: ed Agronômica Ceres Ltda, 1926, 1.V. 527p.

FABIANI, C.; et.al. *Chromium (III) Salts Recovery from Tannery Wastewateres: Desalination*. V. 108, 1997. p 183-191.

ANEXO I– Substâncias que Conferem Periculosidade aos Resíduos

ANEXO I- Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos

SUBSTÂNCIAS QUE CONFEREM PERICULOSIDADE AOS RESÍDUOS ESTÃO RELACIONADAS ABAIXO:

- acetaldeído;
- acetato de chumbo;
- acetato de fenilmercúrio;
- acetato de tálio (1);
- 2-acetilaminofluoreno;
- acetil-2-tiouréia;
- 3-(α -acetonilbenzil)-4-hidroxycumarina e sais;
- acetonitrila;
- ácido arsênico;
- ácido benzenoarsônico;
- ácido cianídrico;
- ácido cresílico;
- ácido 1-(p-clorobenzoil) S-metóxi-2-metilindol-3-acético;
- ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D);
- ácido fluorídrico;
- ácido 7-oxabicyclo 2,2,1-heptano-2,3-dicarboxílico;
- ácido selenioso;
- ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T)
- ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxipropiônico) (2,4,5-TP) (Silve);
- acrilamida;
- acrilonitrila;
- acroleína;
- aflatoxinas;
- alcatrão de carvão;
- álcool alílico;
- álcool 3,4-diidroxi- α -metilamino-metilbenzílico;
- álcool isobutílico;
- aldrin;
- 4-aminobifenila;

/continua

ANEXO I- Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos

- 5-(aminometil)-3-isoxazolol;
- 4-aminopiridina;
- amitrol;
- anidrido ftálico;
- anidrido maléico;
- anilina;
- antimônio e compostos;
- aramite;
- arsênio e compostos;
- auramina;
- azaserina;
- bário e compostos;
- benzo (c) acridina;
- benzo (a) antraceno;
- benzo (b) fluoranteno;
- benzo (j) fluoranteno;
- benzo (a) pireno;
- benzeno;
- benzenos clorados;
- benzenotiol;
- benzoquinona e isômeros;
- benzidina;
- benzotricloreto;
- berílio e compostos;
- bifenilas policloradas (PCB);
- bis-(2-cloroetil)-éter;
- N, N-bis-(2-cloroetil)-2-naftilamina;
- bis-(2-cloroetóxi)-metano;
- bis-(2-cloroisopropil)-éter;
- bis-(clorometil)-éter;
- bis-(dimetiltiocarbamil)-dissulfeto;

/continua

ANEXO I- Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos

- 1,2-difenil-hidrazina;
- di-hidrossafrol;
- diisocianato de tolueno (TDI);
- diisopropilfluorofosfato (DFP);
- p-dimetilaminoazobenzeno;
- 3,3-dimetilbenzidina;
- 7,12-dimetilbenzo(a)antraceno;
- 0,0-dimetil-0-(p-(N, N-dimetilsulfamoil)fenil)tlfosfato;
- α,α -dimetilfenetilamina;
- 2,4-dimetilfenol;
- dimetilftalato;
- 1,1-dimetil-hidrazina;
- 1,2-dimetil-hidrazina;
- 3,3-dimetil-1-(metiltio)-2-butanona-0-(metilamina)carboniloxima;
- dimetilnitrosoamina;
- dimetoato;
- 1-((2,5-dimetoxifenil)azo)naftol ("citrus red" n 2);
- 3,3-dimetoxibenzidina;
- dinitrobenzenos;
- 4,6-dinitro-0-cresol e sais;
- 2,4-dinitrofenol;
- 2,4-dinitrotolueno;
- 2,6-dinitrotolueno-di-n-octilftalato;
- 1,4-dioxano;
- dióxido de nitrogênio;
- di-n-propilnitrosamina;
- dissulfeto de carbono;
- dissulfoton;
- 2,4-ditiobiureto;
- endossulfan;
- endrin e metabólicos;
- epiclorigrina;
- éster NN-dimetilbenzeno sulfonamida com éster 0,0-dimetil do ácido fosforotióico;

ANEXO I- Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos

- éster 0,0-dietil-s-(2-etiltio) etílico de ácido fosforotióico;
- éster 0,0-dietil-s-metil do ácido fosforoditióico;
- éster 0,0-nitrofenil do ácido 0,0-dietilfosfórico;
- éster metílico do ácido isociânico;
- ésteres de ácido ftálico;
- estricina esais;
- éter 2-cloroetilvinílico;
- éter clorometilmetílico;
- ésteres de cloroalquila;
- etilcarbamatos (“uretha”);
- etilenobisditiocarbamato (EBDC);
- etilenoimina;
- etilenotiouréia;
- fenacetina;
- fenildicloroarsina;
- fenilenodiamina;
- N-feniltiouréia;
- fenol;
- flúor;
- flúor carbonos clorados;
- 2-fluoracetamida;
- fluoranteno;
- formaldeído;
- fosfato de chumbo;
- fosfato de tris-(2,3-dibromopropila);
- fosfeto de alumínio;
- fosfeto de zinco;
- fosfina;
- fosforotioato de 0,0,0-trietila;
- fosgênio;
- gás-mostarda;
- glicidilaldeído;
- halometanos;

/continua

ANEXO I – Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos

- heptacloro;
- heptacloroepóxi (isômeros α , β , γ);
- hezaclorobenzeno;
- hexaclorobutadieno;
- hexaclorocicloexano (todos os isômeros);
- hexaclorociclopentadieno;
- hexacloroetano;
- hexaclorofeno;
- 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexaidro-1,4,5,8-endo, endodimetanonaftaleno;
- hexacloropropeno;
- hidrazina;
- indeno-(1,2,3-c,d)-pireno;
- iodometano;
- “iron dextran”;
- isossafrol;
- “kepone”;
- lasiocarpina;
- malanonitrila;
- “melphalan”;
- merúrio e compostos;
- metacrilato de metila;
- metanossulfonato de etila;
- metanossulfonato de metila;
- metapirileno;
- “methomil”;
- “methoiclor”;
- 2-metilactonitrila;
- 2-metilaziridina;
- 3-metilacolantreno;
- 4,4-metileno-bis-(2-cloroanilina);
- metiletilcetona;
- metil-hidrazina;
- 2-metil-2-(metiltio)-propionaldeído-0-(metilcarbonil) oxima;

/continua

ANEXO I- Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos

- N-metil-N'-nitro-N-nitrosoguanidina;
- "metilparathion";
- metiltiouracila;
- mitomicina ?;
- mostarda de uracila;
- mostarda nitrogenada e seus cloretos;
- naftaleno;
- 1-naftilamina;
- 2-naftilamina;
- 1-naftil-2-tiouréia;
- 1,4-naftoquinona;
- nicotina e sais;
- níquel e compostos;
- nitrato de tálio (1);
- p-nitroanilina;
- nitrobenzeno;
- 4-nitrofenol;
- nitroglicerina;
- nitrosaminas;
- N-nitrosodi-N-butilamina;
- N-nitrosodietanolamina;
- N-nitrosodietilamina;
- N-nitrosodifenilamina;
- N-nitrosodimetilamina;
- N-nitrosodi-N-propilamina;
- N-nitroso-N-etiluréia;
- N-nitroso-N-metiluretano;
- N-nitrosometilvinilamina;
- N-nitrosomorfolina;
- N-nitrosonornicotina;
- N-nitrosopiperidina;
- N-nitrosopirrolidina;
- N-nitrosossarcosina;

/continua

ANEXO I- Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos

- 5-nitro-o-toluidina;
- octametilpirofosforamida;
- óxido de etileno;
- N-óxido de mostarda nitrogenada e seus cloretos;
- óxido de tálio;
- óxido nítrico;
- 1-oxi-4-nitroquinolina;
- “parathion”;
- pentaclorobenzeno;
- pentacloroetano;
- pentaclorofenol;
- pentacloronitrobenzeno (PCNB);
- pentóxido de arsênio;
- pentóxido de vanádio (pó);
- peróxido de 2-butanona;
- tetraetilpirofosfato;
- tetrafosfato de hexaetila;
- tetróxido de nitrogênio;
- tetróxido de ósmio;
- “thiuran”;
- tioacetamida;
- tiossemicarbazida;
- tiouréia;
- tolueno;
- toluenodiamina;
- toxafeno;
- tribromometano;
- 1,2,4-triclorobenzeno;
- 1,1,1-tricloroetano;
- 1,1,2-tricloroetano;
- tricloroetano (tricloroetileno);
- 2,4,5-triclorofenol;
- 2,4,6-triclorofenol;

/continua

ANEXO I– Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos

- triclorometanotiol;
- tricloropropanos;
- 1,2,3-tricloropropano;
- trinitrobenzeno;
- trióxido de arsênico;
- “trypan blue”;
- uretano;
- vanadata de amônio;

ANEXO II – Cálculo do Teor de Cromo no Extrato

CÁLCULO DO TEOR DE CROMO NO EXTRATO

Considerando que o teor de cromo no resíduo é de 190.000 mg/l. É possível denotar com 190.000mg/Kg.

No estudo de solubilização do cromo, usou-se 50 g (gramas) do resíduo sólido com a referida concentração.

Logo,

$$\begin{array}{l} 190.000 \text{ mg} \text{-----} 1,0 \text{ Kg} \\ X \text{-----} 0,05 \text{ Kg} = (50,0 \text{ g}) \\ \qquad \qquad \qquad = 9500 \text{ mg de Cromo} \end{array}$$

Sendo assim, a concentração máxima encontrada no extrato em condições de pH 2,0 foi de 710 ppm de cromo.

$$\begin{array}{l} 9500 \text{ mg} \text{-----} 100\% \\ 710 \text{ mg} \text{-----} X \\ \qquad \qquad \qquad = 7,47\% \end{array}$$