

RECUPERAÇÃO DE CROMO EM RESÍDUOS DE COURO PARA A REUTILIZAÇÃO NO PROCESSO DE CURTIMENTO

Mauro Melo COSTA¹
Ézio SARGENTINI JUNIOR²
Marcos Alexandre BOLSON³

¹Bolsista PAIC/FAPEAM; ²Orientador INPA/CDAM; ³Co-orientador INPA/CDAM.

INTRODUÇÃO

O couro é uma pele animal que passa por processo de transformação normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por ribeira, curtimento e acabamento. O acabamento, por sua vez, é usualmente dividido em “acabamento molhado”, “pré-acabamento” e “acabamento final” (Pacheco 2005). Para realizar o processamento da pele em couro é necessário a utilização de produtos químicos, denominados agentes curtentes. Esse processo pode ser realizado por agentes curtentes inorgânicos e orgânicos. Dentre os produtos inorgânicos, os sais de cromo ocupam lugar de destaque uma vez que este garante ao couro características únicas de resistência, flexibilidade e maciez (Bayer 2005). O problema encontrado nos curtumes é a quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos produzidos, além do grande consumo de água, energia e produtos químicos. No processo produtivo do couro, destacam-se os resíduos sólidos como os mais gerados, formando as aparas não caleadas e caleadas, carnaça, material curtido e lodos dos sistemas de tratamento dos efluentes líquidos. Estes resíduos se forem tratados e dispostos de forma inadequada, podem causar um impacto ambiental significativo, contaminando o solo, as águas superficiais e também as águas subterrâneas (Pacheco 2005). Dentre os resíduos sólidos mais problemáticos destaca-se o material curtido por serem os resíduos que contêm cromo, metal resistente à degradação natural no meio ambiente. Além disso, destacam-se duas etapas que geram resíduos sólidos o recorte e o lixamento. O recorte gera resíduos denominados aparas ou retalhos que são provenientes das operações de refila (processo de acabamento onde se corta o excesso). O lixamento gera resíduos denominados serragens ou farelos que são provenientes da máquina de rebaixar, uma operação utilizada para uniformizar a espessura do couro curtido (Dallago *et al.* 2005). A geração de um grande volume de resíduos é, sem dúvida, o maior dos problemas ambientais enfrentados pelo setor. No Brasil, aproximadamente 90% das indústrias processadoras de couros utilizam sais de cromo em seus processos de curtimento, os resíduos gerados no setor são classificados em resíduos classe I (perigosos), por serem ricos em cromo trivalente (cromo-III) e em cromo hexavalente (cromo-VI). Diante disso, o objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um procedimento para extração de Cromo de farelo de couros (Wet-Blue) visando a obtenção do metal para a reutilização no processo de curtimento. Para isso, foi preciso identificar processos de extração de cromo, avaliar a concentração de cromo nos farelos, testar processos de extração do metal em raspas e avaliar a possibilidade de reutilização do cromo extraído em novo curtimento.

MATERIAL E MÉTODOS

Descontaminação dos materiais

Todos os materiais usados no preparo das soluções foram previamente lavados com água deionizada de alta pureza (resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) obtida em sistema Purelab Ultra, ELGA e posteriormente colocados em banho ácido (HNO_3 10%) por 24 horas. Posteriormente, foram enxaguadas com água deionizada e guardadas em recipiente fechado.

Amostra

Os estudos foram feitos com amostras de couro bovino que foram fornecidas pela Curtidora São Joaquim Ltda – São Joaquim da Barra / SP.

Abertura de amostra

Para a dissolução das amostras de couro foi utilizado Digestor de Microondas fabricado pela CEM Corporation, modelo Mars 5. Primeiramente foi feita a digestão das amostras de raspas e aparas de couro curtido com o intuito de calcular a quantidade de cromo utilizado no processo industrial conforme estabelecido pelo fabricante do equipamento.

Quantificação de Cr

Para quantificar cromo nas amostras utilizou-se um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) marca Perkin Elmer, modelo 2380.

Reagentes e soluções

Soluções analíticas de referência contendo 1,0, 2,0, 5,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr foram preparadas por sucessivas diluições dos respectivos padrões de 1000 mg L^{-1} em meio ácido 1,0% (v/v) HNO_3 a partir do padrão para absorção atômica Tirtrisol® (Merck).

Testes de extração de Cr

Com a finalidade de avaliar a capacidade de diferentes substâncias em remover o cromo presente nas raspas do couro curtido, foram controladas as variáveis de: Substâncias extratoras das amostras em teste em função do tempo. Durante os experimento foram medidas a temperatura e o pH das amostras em testes.

Avaliação do Ácido Sulfúrico na remoção de Cromo

No primeiro experimento utilizou-se 500 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) na proporção 1:10 em 25 g de raspas de couro. Foi montado um sistema utilizando agitador. Nos tempos de 10, 20 30, 40, 50 minutos e 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 22 horas foram coletados 10 mL da solução extratora para a quantificação de Cr extraído.

Avaliação de Ácido Sulfúrico e EDTA na remoção de Cromo

No segundo experimento avaliaram-se as capacidades de extração do H_2SO_4 (proporções 1:10, 2:10, 4:10), do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) 5,0 e 10% e a mistura desses ácidos nas proporções 1:10 e 2,5% respectivamente em uma mesa agitadora. Durante 5 dias (24, 48, 72, 96 e 120 horas) foram coletadas 15 mL das amostras para determinação de Cr extraído.

Avaliação do EDTA na remoção de Cromo

No terceiro experimento foi avaliada a capacidade de extração do EDTA em diferentes proporções (0,5, 1,0 e 5,0%) e H_2SO_4 com controle de pH entre 2 e 3. Nos tempos de 1, 2, 4, 8, 10 e 24 horas foram coletadas 15 mL das amostras para determinação de Cr extraído.

Estudo da capacidade de complexação de cromo por resina catiônica

Para a identificação da capacidade da resina AG MP-50 em complexar o cromo presente no couro curtido realizaram-se respectivamente experimentos com e sem resina onde se utilizou 0,5 g de resina empacotada, 2,5 g de raspas de couro em meio ácido (50 mL de solução contendo H_2SO_4 , pH entre 2 e 3). Nos tempos de 1, 3, 6, 12 e 24 horas foram coletadas 10 mL da solução para a quantificação de Cr.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação do Ácido Sulfúrico na remoção de Cromo

Na figura 1 estão expressas as porcentagem de extração do Cromo da raspa de couro utilizando H_2SO_4 na proporção 1:10 em função do tempo sob agitação.

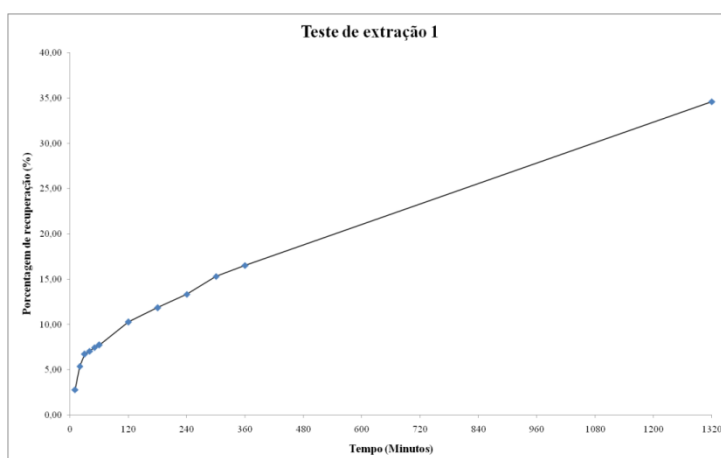


Figura 1. Determinação da capacidade de extração do ácido sulfúrico (H_2SO_4) na proporção 1:10.

Durante o desenvolvimento do experimento de extração 1 observou-se que a solução H_2SO_4 na proporção 1:10 e com pH em torno de 0 e 1 facilitou a liberação do metal ligado ao couro. Identifica-se na figura 4 o aumento da porcentagem de recuperação de Cr no decorrer do tempo. A recuperação do metal variou em torno de 2,81% em 10 minutos e 34,61% em 22 horas de teste, constatando assim a possibilidade de utilização do ácido no processo de extração.

Avaliação de Ácido Sulfúrico e EDTA na remoção de Cromo

Os resultados dos experimentos realizados com H_2SO_4 , nas proporções 1:10, 2:10 e 4:10, EDTA (5,0% e 10,0%) e da mistura de H_2SO_4 (1:10) com EDTA (2,5%) para determinar a eficiência destas substâncias na extração do Cr em raspa de couro curtido estão visualizados na Figura 2.

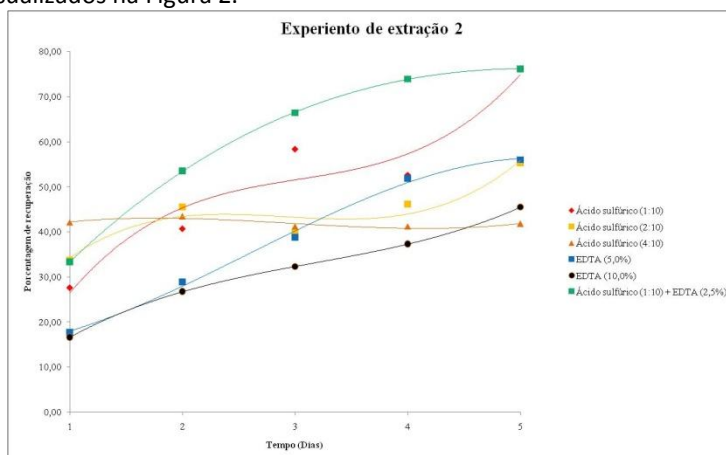


Figura 2. Variação da porcentagem de recuperação de cromo em aparas de couro curtido em função do tempo.

Durante o desenvolvimento do teste de extração 2 observou-se que a solução de H_2SO_4 na proporção 1:10 e com pH em torno de 0 e 1 continuou possibilitando a liberação do metal ligado ao couro. Observou-se que conforme a proporção ácida aumenta ocorre a diminuição da recuperação do metal. Além disso, observou-se que conforme o aumento da proporção ácida ocorria à degradação do couro.

Analisando o uso do EDTA (5,0%) verifica-se na figura 5 o aumento da porcentagem de recuperação de Cr durante o tempo de teste. A recuperação do metal variou em torno de 17,71% no primeiro dia e 55,99% no último dia de experimento sem a decomposição da raspa de couro.

Analisando o uso do EDTA (10,0%) verifica-se na figura 5 o aumento da porcentagem de recuperação de Cr durante o tempo de teste. A recuperação do metal variou em torno de 16,57% no primeiro dia e 45,48% no último dia de experimento sem a decomposição da raspa de couro.

Ao avaliar a capacidade de extração da mistura dos H_2SO_4 e EDTA, nas proporções 1:10 e 2,5% respectivamente, observou-se que esta apresentou o melhor resultado de extração do metal. 76,12% de Cr foram recuperados no decorrer dos cinco dias de experimento e também não foi observada a decomposição da raspa de couro.

Avaliação do EDTA na remoção de Cromo

Na figura 3 estão expressas as tendências de extração dos experimentos realizados com EDTA, nas proporções 5,0; 1,0 e 0,5%, e H_2SO_4 , com o controle do pH entre 2 e 3, para determinar a eficiência destas substâncias na extração do Cr em aparas de couro curtido.

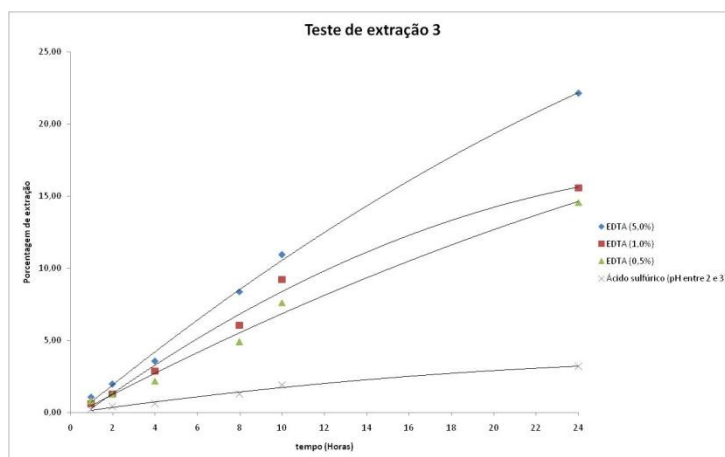


Figura 3. Variação da porcentagem de recuperação de cromo em aparas de couro curtido em função do tempo.

Durante o desenvolvimento do teste de extração 3 observou-se que a solução de EDTA 5,0% apresentou maior capacidade de extração durante 24 horas. Identifica-se que conforme a proporção ácida (EDTA) diminui ocorre a diminuição da recuperação do metal. Diante da eficiência do EDTA no processo extração, serão feitos novos experimentos com maiores concentração e em maiores tempos de extração (5 dias).

É possível perceber que a utilização da mistura de H_2SO_4 na proporção de 1:10 com EDTA na proporção 2,5% possibilita a maior porcentagem de recuperação durante 24 horas.

Avaliação da resina na remoção de Cromo

Na figura 4 estão expressas as tendências de extração dos experimentos realizados com a resina AG MP-50 e sem resina, utilizando 2,5 gramas de raspas de couro em meio ácido, com o controle do pH entre 2 e 3, para determinar a eficiência destas substâncias na extração do Cr em aparas de couro curtido.

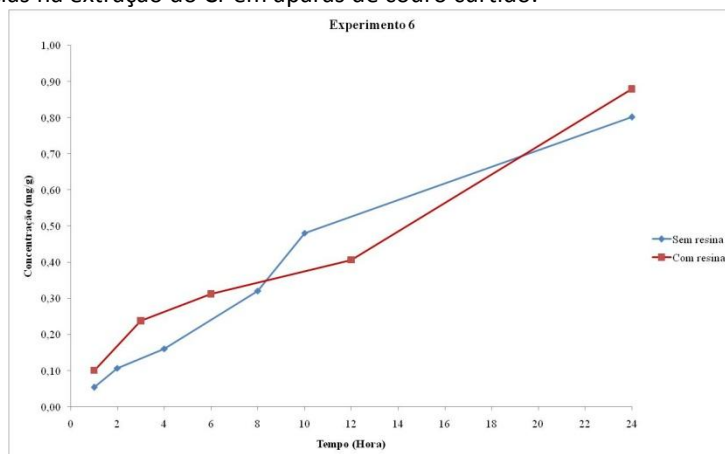


Figura 4. Variação de cromo em solução em função do tempo.

Diante dos dados tabelados percebe-se que a resina não complexou o cromo livre em solução, visto que a quantidade do metal nas soluções sem a resina apresenta-se semelhante a quantidade de cromo livre nas soluções com resina durante as 24 horas de experimento.

Esse comportamento da resina era previsível, visto que há diversas outras substâncias além do cromo proveniente do processo de transformação de peles em couros e em um processo de permuta de íons, os contra-íons na resina são substituídos por íons de amostras que tem a mesma carga.

Normalmente, a resina é utilizada numa forma iônica, com uma seletividade mais baixa para o grupo funcional do que os íons de amostras a serem trocados. Os íons da amostra são então trocados quando introduzidos, e pode ser eluídos através da introdução de um íon com uma afinidade maior para a resina ou uma elevada concentração de um íon com uma afinidade igual ou inferior.

Em geral, quanto mais baixa a seletividade do contra-íon, mais facilmente ele troca por outro íon de carga semelhante. A ordem de seletividade também pode ser utilizada para estimar a eficácia de diferentes íons como eluentes, sendo a mais altamente seletiva a mais eficiente. Finalmente, a fim de seletividade pode ser utilizado para estimar a dificuldade de converter a resina de uma forma para outra. A conversão de uma altamente selecionada para uma forma menos altamente selecionada requer um excesso de íons de novo.

CONCLUSÃO

Diante da necessidade de minimização de tempo e dos custos dos processos produtivos no processo industrial os resultados deste trabalho indicam que a utilização dos processos utilizando H₂SO₄, EDTA e H₂SO₄ com EDTA para a remoção de cromo não foi uma alternativa viável por apresentar baixa recuperação (2,81 e 76,12%) no processo de extração e requerer alto tempo (5 dias). Constatou-se que a utilização do H₂SO₄ para o controle do pH na faixa entre 2 e 3 possibilita a liberação do cromo curtido sem danificação do couro. No processo utilizando resina AG MP-50, observou-se que com a massa utilizada no experimento não foi suficiente no processo de remoção devido à competição de outros complexantes que provavelmente saturaram os sítios ligantes. No entanto, não é possível desconsiderar o uso do processo de complexação com resina devido à falta de testes variando a sua massa. O desenvolvimento de testes com o aumento de massa de resina AG MP-50 fica como perspectiva para futuros trabalhos de estudo de extração do cromo curtido em couro.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. NBR 10.004 – Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 63 p.
- Abreu, M.A. 2006. Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 169pp.
- Bayer, V. 2005. Estudos da extração de cromo hexavalente, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, visando o tratamento de efluentes líquidos de curtumes. Dissertação de mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.
- Dallago, R.M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L.C.A. 2005. Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, 28: 433 - 437.
- Gochfeld, M. 1991. Setting the research agenda for chromium risk assessment. *Environmental Health Perspectives*, 92: 3-5.
- Keller, W.; Chernicharo, C. A. 1997. O Cromo nos Resíduos Sólidos de Curtumes. Imobilização em Materiais Cerâmicos. *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. p. 1759-1768.
- Oliveira, R. de C. 2008. Contaminação de solo por alguns resíduos de curtume. Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa. 137pp.
- Pacheco, J.W.F. 2005. *Curtumes*. São Paulo: CETESB. 76pp.
- Santos, A.M.M.M.; Corrêa, A.R.; Alexim, F.M.B.; Peixoto, G.B.T. 2002. Panorama do setor de couro no Brasil. *BNDES Setorial*, 16: 57-84.