

## **CARACTERIZAÇÃO DE UM LODO DE CROMO PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE COURO DO DISTRITO INDUSTRIAL DE FRANCA, SP**

M. M. Chambi, S. M. Toffoli

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da USP

Av. Prof. Mello Moraes, 2463 – 05508-010 São Paulo, SP

E-mail: marvinchp@usp.br

### **RESUMO**

*A indústria de produção de couro gera uma grande quantidade de resíduos com características poluentes e de elevada periculosidade, entre os quais se destacam os resíduos curtidos (aparas de couro), lodo de curtimento e os lodos primários e secundários, gerados nas estações de tratamento de efluentes. Esses resíduos possuem Cr(III), o qual, sob condições oxidantes, pode transformar-se em Cr(VI), que é altamente tóxico. No entanto, estes resíduos constituem uma potencial fonte de óxido de cromo (tradicional colorante industrial), que poderia ser aproveitada pela indústria de vidros e de esmaltes. Neste trabalho foi realizada a caracterização preliminar de um lodo de cromo proveniente do pólo industrial de Franca, SP, objetivando determinar as principais características físicas e químicas desse resíduo: análises químicas (FRX), térmicas (ATD/TG/DTG) e DRX, discutindo-se as potencialidades de uso desse material como pigmento para as indústrias de esmaltes e de vidros.*

Palavras-chave: resíduos sólidos, resíduos de curtume, lodo de cromo

### **INTRODUÇÃO**

O Brasil é o segundo maior produtor de couro cru no mundo, superado apenas pela China e à frente da Índia e dos Estados Unidos. No Brasil, os principais produtores encontram-se nos estados de São Paulo, Rio Grande do Sul, Paraná e Ceará (1). A indústria de produção de couro é considerada um dos grandes motores da economia brasileira, segundo dados do Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB). Estima-se que a cadeia produtiva do couro que abrange os setores de curtumes, calçados, componentes, máquinas e equipamentos para artigos em couro, reúnem ao redor de 10 mil indústrias, emprega mais de 500 mil pessoas e movimentam aproximadamente 21 bilhões de dólares por ano.

O processo de transformação da pele em couro envolve uma ampla série de etapas físicas e químicas, nas quais são utilizadas grandes quantidades de água e diferentes reagentes químicos, gerando uma grande quantidade de resíduos sólidos líquidos e gasosos (2). Dentre eles, destacam-se os resíduos curtidos (pó de rebaixadeira e aparas de couro), lodos de curtimento e os lodos primários e secundários, gerados nas estações de tratamento de efluentes. Estes resíduos possuem elevado conteúdo de Cr(III), o qual, sob condições oxidantes, pode transformar-se em Cr(VI), que é altamente tóxico para plantas, animais e seres humanos (3).

Estes sólidos são gerados em diferentes etapas do processo de transformação de pele em couro. Pó de rebaixadeira e aparas de couro são gerados na etapa de acabamento, lodos de curtimento são produtos do pré-tratamento do efluente gerado na etapa de curtimento. Já os lodos primários e secundários são produtos gerados durante o tratamento primário e secundário de efluentes nas estações de tratamento. Na Figura 1 é apresentado um fluxograma simplificado das etapas de tratamento de efluentes e os resíduos gerados durante estas etapas.

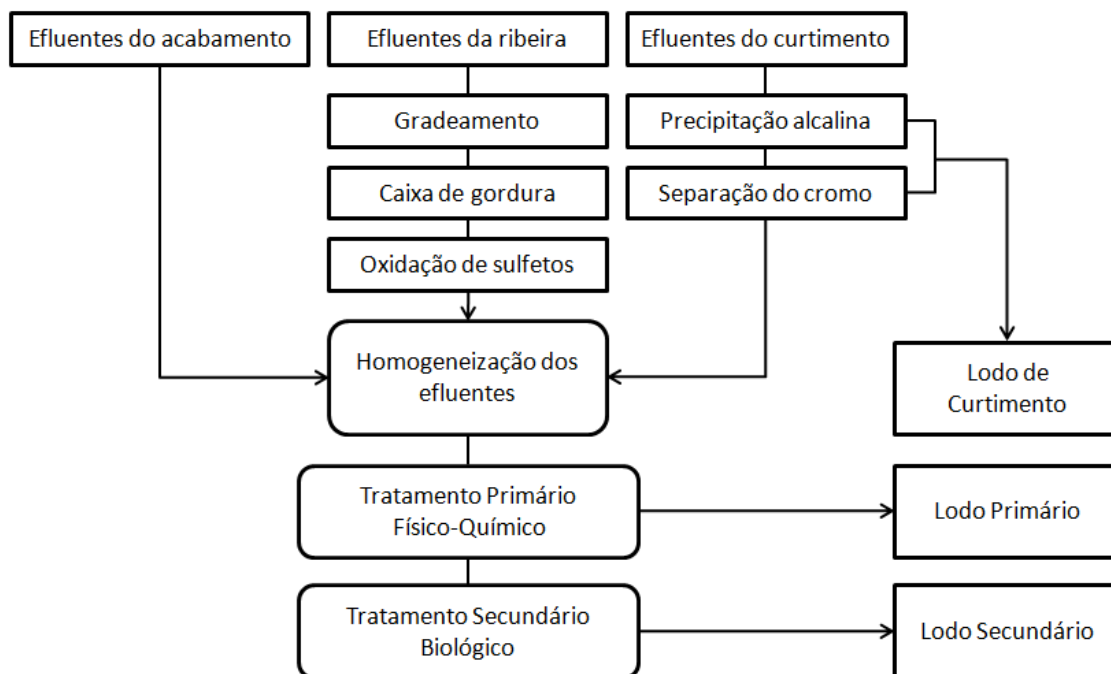


Figura 1. Etapas do tratamento de efluentes na indústria de produção de couro e os resíduos gerados durante estas etapas, adaptado do trabalho de Ananias (4).

Devido à sua periculosidade, reatividade e toxicidade, estes resíduos são classificados como resíduos de Classe I (perigosos) pela legislação brasileira. A disposição final destes resíduos é normalmente realizada em aterros sanitários classe I. No entanto, devido às enormes quantidades de resíduos gerados nos processos de produção de couro, os custos de coleta e disposição final resultam relativamente altos, sendo necessário procurar alternativas mais viáveis para a disposição destes resíduos.

Os resíduos sólidos curtidos, lodos de curtimento e lodos dos tratamentos primários e secundários, devido a seu alto conteúdo de cromo constituem potenciais fontes de óxido de cromo (tradicional colorante industrial), que poderia ser aproveitada pela indústria de vidro na fabricação de vidros verdes. No presente trabalho foi realizada a caracterização preliminar de um lodo de cromo proveniente do pólo industrial de Franca, SP, objetivando determinar as características físicas e químicas desse resíduo. Para este propósito, foram empregadas as técnicas de fluorescência de raios X (FRX), análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) e difração de raios X (DRX), discutindo-se as potencialidades de uso desse material como pigmento para as indústrias de esmaltes e de vidros.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Para a realização do presente trabalho foi coletada uma amostra de lodo de curtimento de aproximadamente 7 kg no Curtume Belafranca Ltda., localizada no distrito industrial do município de Franca, SP. A coleta foi realizada retirando-se porções de material em vários pontos da massa do precipitado. O material coletado (Figura 2) apresentava a forma de um precipitado de coloração verde, de granulação grossa, com a presença de impurezas como pedaços de tecido, restos de plástico e material orgânico. Finalmente o material coletado foi triturado e homogeneizado em moinho de rolos e quarteado, a fim de obter-se uma amostra reduzida, mas representativa para a realização dos ensaios de caracterização.



Figura 2. Lodo de curtume coletado no Curtume Belafranca, Franca, SP.

### Caracterização

A caracterização das fases presentes na amostra foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Philips X'Pert MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e velocidade de varredura de  $1^\circ(2\theta)/\text{min}$ . A caracterização química foi realizada por fluorescência de raios X (FRX) em equipamento Philips, modelo PW2404. Foram realizados também ensaios de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG/DTG) usando o equipamento Netzsch, modelo STA409C, da temperatura ambiente a  $1000^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química da amostra de lodo de curtume, expressa em porcentagem de óxidos. Pode-se observar que o lodo analisado possui uma considerável quantidade de óxido de cromo (37,6%) e pequenas porcentagens de outros óxidos, tais como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$  e  $\text{PbO}$ , os quais podem estar relacionados aos produtos auxiliares utilizados no processo de curtimento. A amostra apresentou 33,7% de perda ao fogo que está relacionada à perda de água e matéria orgânica.

Tabela 1. Composição química do lodo de curtume (por FRX).

Composição química	Porcentagem (%)
SiO <sub>2</sub>	2,07
MgO	2,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03
CaO	6,88
Na <sub>2</sub> O	2,78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,27
SO <sub>3</sub>	6,64
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,6
Cl	4,03
TiO <sub>2</sub>	0,03
K <sub>2</sub> O	0,04
NiO	0,07
CuO	0,01
ZnO	0,03
SrO	0,05
PbO	0,01
Perda ao fogo	33,7
<b>TOTAL</b>	<b>100,1</b>

Os padrões de difração de raios X apresentados na Figura 3 mostram a presença de sulfato de cálcio hidratado (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) e monohidrocalcita (CaCO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O). Embora a análise química tenha revelado a presença de 37,6 % de óxido de cromo, este não foi identificado por meio da DRX, provavelmente devido ao fato de que o cromo presente na amostra se encontra combinado com outros elementos, formando outros compostos provavelmente amorfos ou por causa da interferência da matéria orgânica presente na amostra.

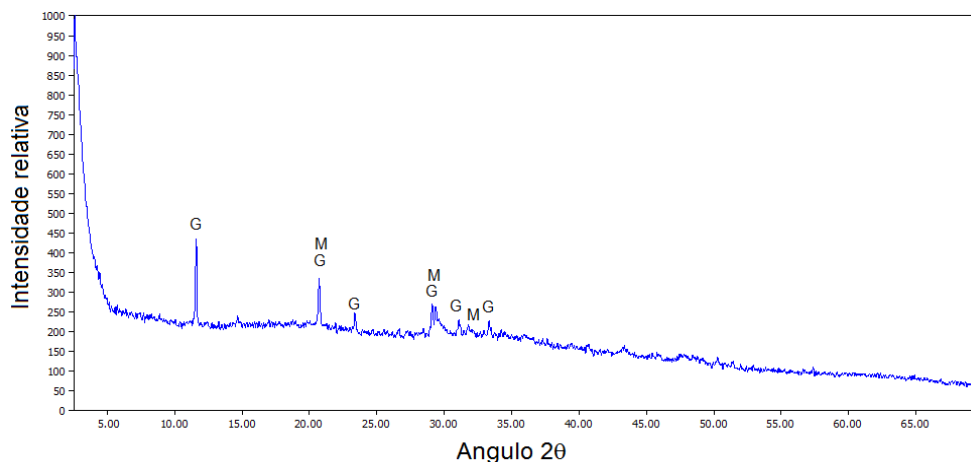


Figura 3. Curvas de difração de raios X do lodo de curtume, (G) sulfato de cálcio hidratado (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) e (M) monohidrocalcita (CaCO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O).

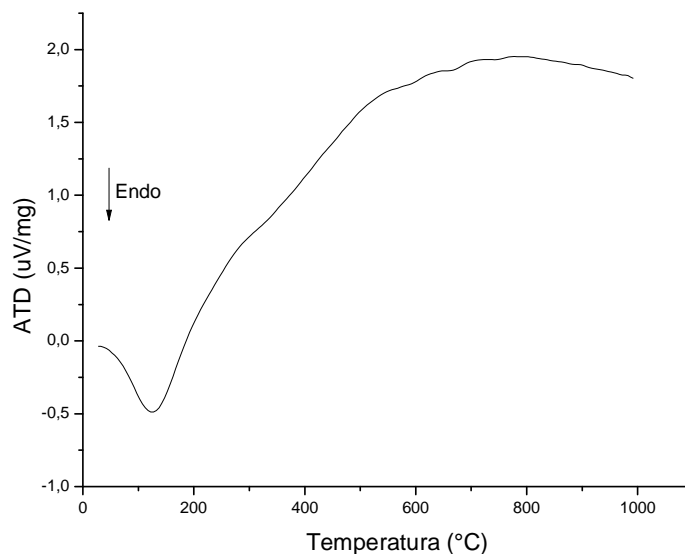


Figura 4. Curva de análise térmica diferencial (ATD) do lodo de curtimento.

Nas Figuras 4 e 5 são apresentadas as curvas ATD e TG/DTG, respectivamente. O análise da curva de ATD (Figura 4) mostra a presença de um pico endotérmico em temperaturas da ordem de 127°C, associado à perda de água de umidade e de moléculas de água de constituição do sulfato de cálcio hidratado e da monohidrocalcita (5). A seguir, se observa um crescimento na curva que corresponderia à fenômenos de decomposição de colágeno e outras proteínas provenientes da matéria orgânica presente na amostra. Na Figura 5 observa-se uma perda de massa inicial (aproximadamente 25%) no intervalo de 27°C a 220°C, que estaria relacionada inicialmente à perda de água de umidade da amostra e posteriormente à perda de água de constituição do sulfato de cálcio hidratado e da monohidrocalcita (5). Entre 220°C e 420°C espera-se a presença de duas perdas discretas de massa, relacionadas à degradação do colágeno e das gorduras (6,7), processos que se somam e geram uma curva resultante nos gráficos de análises térmicas. A partir dos 420°C até 1000°C (temperatura superior do ensaio) o material continua a perder massa, provavelmente devido à soma dos processos de decomposição de grupos carbonatos, que ocorre em temperaturas a partir dos 850°C (8), e a queima de material carbonoso residual. A decomposição dos grupos sulfato não deve ser evidenciada nestas curvas de análises térmicas, devido ao fato de sua decomposição térmica começar (para o material puro) somente a partir dos 1240°C (9).

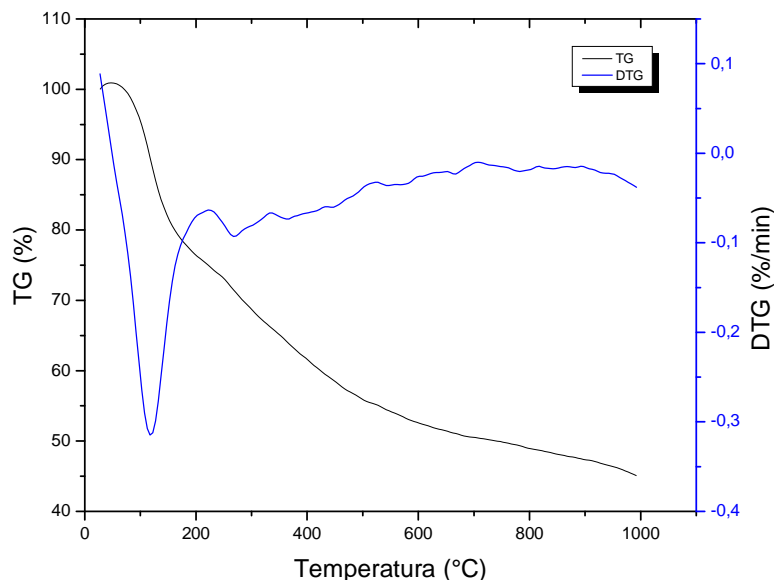


Figura 5. Curvas de análise termogravimétrica (TG) e diferencial termogravimétrica (DTG) do lodo de curtimento.

Os resultados anteriores mostram que o lodo de curtimento possui uma considerável quantidade de cromo. No entanto, não foi possível identificar-se cromo na forma de óxido na caracterização das fases, provavelmente devido ao material orgânico presente na amostra ou devido ao fato do cromo encontrar-se na forma de outros compostos amorfos. Na caracterização das fases identificou-se  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , relacionados à adição de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) durante o processo de precipitação alcalina (parte do processo de tratamento químico dos efluentes da etapa de curtimento). As curvas de análises térmicas mostraram uma grande perda de massa, associada principalmente a fenômenos de desidratação, decomposição de matéria orgânica e dos grupos carbonatos presentes na amostra.

## CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de caracterização preliminar mostraram que o lodo de curtimento possui uma grande quantidade de cromo em sua composição, o que confirma seu potencial para ser aproveitado como colorante industrial na fabricação de vidros e de esmaltes. Fusões experimentais de vidros contendo o resíduo de cromo em vários teores e outros ensaios mais específicos, tanto com o lodo, como com o vidro resultante, encontram-se em andamento com o objetivo de determinar a

viabilidade de tais aplicações. Os ensaios incluem, por exemplo, determinação dos teores de cromo total e Cr(VI) por via úmida/espectrofotometria, ensaios de lixiviação e determinação de coordenadas colorimétricas de vidros contendo variados teores de cromo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo, pelo apoio financeiro e à Associação dos Manufatores de Couros e Afins do Distrito Industrial de Franca (AMCOA) pelo material e informações técnicas.

## REFERÊNCIAS

- 1 CICB. Análise das exportações brasileiras de couros e peles ano de 2010. Disponível em: < <http://www.cicb.com.br/sobre-o-mercado-do-couro.php> >. Acesso em: 15 de abril de 2011.
- 2 PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. São Paulo: CETESB, 2005.
- 3 LANGARD, S.; COSTA, M. Chromium. In: (Ed.). **Handbook on the Toxicology of Metals**: Elsevier, 2007. cap. 24, p.487-510.
- 4 ANANIAS, E. A.; PACCA, S. A. **Tecnologias ambientais para curtumes e sua adequação como projetos do mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL)**. International workshop advances in cleaner production. São Paulo, Brazil, 2009. p.
- 5 PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers handbook**. McGraw-Hill, 1999.
- 6 BIGI, A. et al. structural analysis of turkey tendon collagen upon removal of the inorganic phase. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 13, p. 110-114, 1991.
- 7 LAUTERI, K. C. **Avaliação da presença de gordura em tecido muscular e carnes usando DTA e TG**. Dissertação de mestrado. Pós-graduação Interunidades em Bioengenharia da Escola de Engenharia de São Carlos, 2007.
- 8 EAGLESON, M. **Concise Encyclopedia Chemistry**. Walter de Gruyter Inc, 1994.
- 9 INGO, G. M. et al. Correlation between the surface acid-base nature of solid metal oxides and temperatura of CaSO<sub>4</sub> decomposition. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 66, p. 27-35, 2001.



## **CHARACTERIZATION OF TANNERY SLUDGE FROM THE LEATHER INDUSTRY OF FRANCA INDUSTRIAL DISTRICT, SP**

### **ABSTRACT**

The industry of leather manufacture generates large quantities of solid leather waste with characteristics of high-polluting and hazardous conditions. Among these wastes, stands out the wet blue leather (chromed leather scraps), and the tanning sludge and secondary sludge generated in the processes of effluents treatment. These wastes contain Cr(III), which, under oxidizing conditions, can turn into Cr(VI), which is highly toxic. However, these wastes are a potential source of chromium oxide (traditional industrial pigment), which could be used by the glass and ceramic enamel industries. In this study, a preliminary characterization of a chromium sludge from the industrial district of Franca-SP was conducted. X-ray diffraction (XRD), chemical (XRF) and thermal (DTA / TG) analyses were used to determine the physical and chemical characteristics of this solid waste. The potential of using this material as an available and cheap pigment for the manufacture of enamels and glass is discussed.

Key-words: Solid waste, tannery waste, chromium sludge.