



TRABALHO DE GRADUAÇÃO

ENGENHARIAS 2020

EXTRAÇÃO DO CROMO DO LODO DE CURTUME POR MEIO DA MEMBRANA LÍQUIDA SURFACTANTE

Otávia Aparecida Almeida¹

Simone Ramos¹

Roberta Martins da Costa Bianchi²

Universidade São Francisco

otaviaalmeida@gmail.com; ramos_mona@hotmail.com

¹Alunas do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Bragança Paulista

²Professor Orientador do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Bragança Paulista.

Resumo. No processo de tratamento do couro são gerados muitos resíduos e por isso é necessário fazer um tratamento e gerenciamento adequado a fim de minimizar os danos que ocorrem no meio ambiente. Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a extração de Cr^{6+} , por meio da técnica de membranas líquidas surfactantes MLS visando sua redução em efluentes líquidos, provenientes de indústrias de processamento de couro. Foi avaliado este sistema frente a algumas variáveis que poderiam interferir na concentração de extração de Cr^{6+} , como a proporção de fases, concentração de extratante, concentração de surfactante, temperatura e pH. Os resultados analisados demonstram que as variáveis que mais influenciam no sistema de extração são pH e a temperatura.

Palavras-chave: Lodo de curtume, Extração do Cromo, Tratamento de Resíduos, Membrana.

Introdução

O setor coureiro, que representa quase US\$ 2 bilhões, é um grande impulsionador da economia nacional, que conta com mais de 2,8 mil indústrias gerando 42,1 mil empregos (direto), como afirma o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB, 2018).

Desde o início da humanidade, se tem notícias sobre tratar peles e couros, algumas pela simples desidratação, processo simples onde se utiliza algum tipo de sal para auxiliar este sistema. Antes, as peles eram tratadas nas cascas de árvores (tanino) por um longo tempo para evitar o apodrecimento. Este modo de tratar foi sendo aperfeiçoado e o tanino passou a ser industrializado. As peles podem ser de vários tipos de animais que depois serão transformadas em produtos feitos à partir do couro tratado. A revista eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental *apud*, ABER, 2010 o setor coureiro tem participação relevante na economia de diversos países. O Brasil, está em segundo lugar como maior produtor e o quarto lugar como exportador de couros do mundo que possui hoje cerca de 800 indústrias de curtume que empregam 44,7 mil pessoas e têm um PIB da ordem de US\$ 2 bilhões.

Um couro flexível, macio, resistente à temperatura e com menor tempo de processo forçou os curtumes a reverem novas técnicas de tratamento. Logo a indústria começou a

desenvolver o curtimento com cromo, um material curtente a base de produtos químicos como dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$ e o dicromato de sódio $Na_2Cr_2O_7$, onde o cromo hexavalente era reduzido a cromo trivalente no próprio curtume, pois somente nesta valência o cromo tem poder curtente (FERREIRA, EBER LOPES; 2011 *at* ARAVINDHAN *et al.*, 2004). Essa técnica resultava em muitas sobras na reação e com isso colocava em risco o meio ambiente, um residual de Cr^{6+} . Atualmente há no mercado produtos comerciais de CrO_3 . Tratar o couro implica em processos químicos, físicos e mecânicos que geram uma quantidade considerada de resíduos sólidos e de efluentes contaminados como mostra a Figura 1.

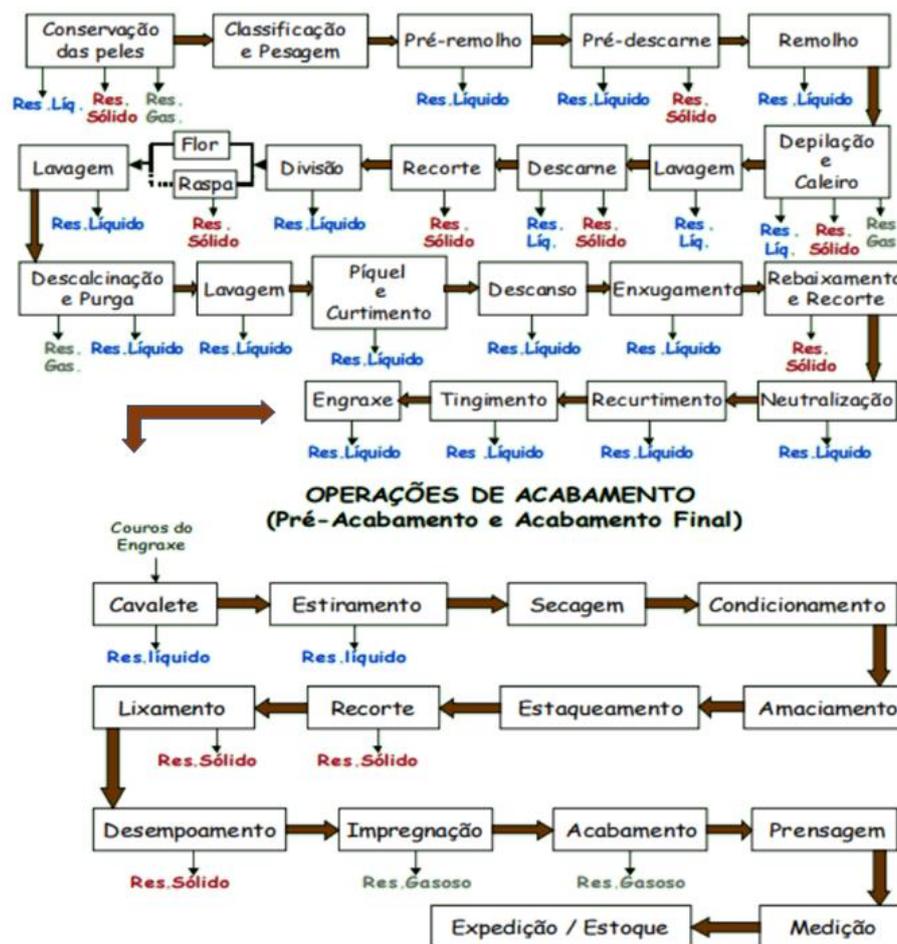


Figura 1 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado. Fonte: Adaptado de GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DE CURTUMES, 2005.

Os resíduos resultantes podem causar danos ao ecossistema. Este trabalho estudou a viabilidade e eficiência para extrair o Cr^{6+} presente no lodo de curtume através do processo de membrana líquida surfactante MLS.

Processo de Fabricação de Couro

Conservação e Armazenamento da Peles

A primeira etapa da fabricação do couro envolve a conservação das peles, cujo objetivo é interromper a decomposição das peles até o início do processamento. Essa operação é baseada na desidratação da pele, que impede o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática. Geralmente o cloreto de sódio $NaCl$ é o agente mais utilizado para conservar as peles. Para

recuperar o sal utilizado nesse processo de conservação faz-se necessário o bater as peles em tambores rotativos gradeados. O sal recuperado pode ser utilizado novamente para novos processos de conservação de peles. O objetivo de remover o sal da pele é facilitar os processos subsequentes e reduzir NaCl nas águas residuais. (BLUMER, p.14, 2008)

Ribeira

Na ribeira que repara as peles para o curtimento e, são em etapas: pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação e caleiro, descarne e divisão, desescalagem, purga e píquel (LACOURO).

O pré-remolho lava as peles e remove o sal e tira também uma parte da umidade. O pré-descarne remove gordura e carne ou fibras não utilizadas. O resíduo que gera serve para produzir sebo. O remolho repõem a água apresentada pelas peles antes da etapa de conservação, eliminação de impurezas e extração de proteínas e materiais interfibrilares. Além de outros produtos como hidróxido de amônio, hidróxido de sódio, tensoativos não iônicos, bactericidas derivados de carbamatos e enzimas proteolíticas de origem bacteriana que também utiliza água, cujo volume pode chegar a 3000 ml/mg de pele.

Normalmente, as etapas que envolvem processos químicos das peles (banhos) serve para a limpeza ou para condicionamento de suas fibras e em algumas etapas intermediárias de lavagem com água, são realizadas em equipamentos chamados fulões (Figura 2(A)), cilindros horizontais fechados, normalmente de madeira, dotados de dispositivos para rotação em torno de seu eixo horizontal, com porta na superfície lateral para carga e descarga das peles, bem como para adição das substâncias químicas necessárias para o processo.

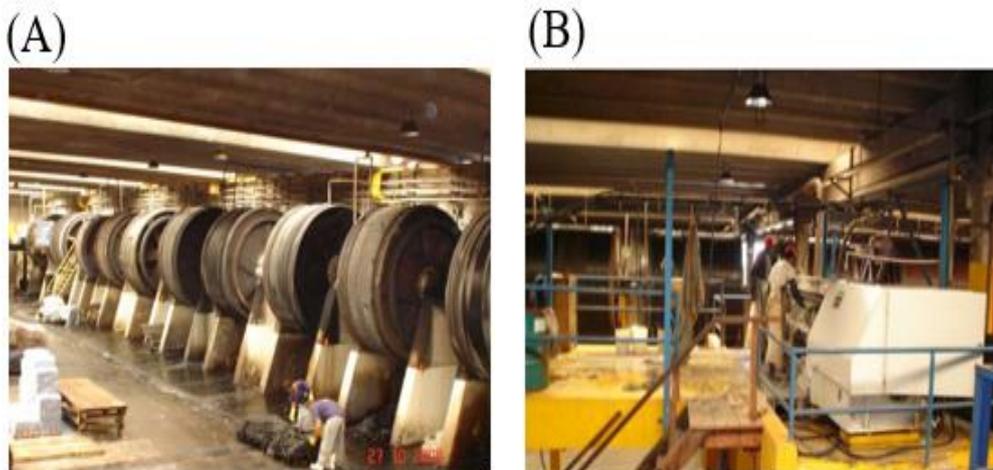


Figura 2 - (A) Bateria de fulões e operários manuseando lote de couros recém-saído do processamento, para a sequência das operações. **(B)** Máquina descarnadeira – remoção da carnaça aderida à superfície interior ou inferior das peles. Fonte: Adaptado de GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DE CURTUMES, 2005.

Na fase de depilação é utilizado técnicas para retirar os pelos e o sistema epidérmico, além de preparar as peles para procedimentos posteriores. Na depilação os íons hidroxila e sulfetos, junto com as enzimas proteolíticas são responsáveis pela remoção química dos pêlos (MARTINS, ALEXANDRE,2005).

A fase do caleiro é responsável pela abertura, intumescimento da estrutura fibrosa e ação sobre as gorduras que prepara para o curtimento. O descarne (Figura 2 (B)) elimina os materiais aderidos ao tecido subcutâneo e adiposo o que facilita a absorção dos demais produtos químicos aplicados posteriormente. Nesse momento a pele sofre recortes visando aparar e remover apêndices ou aparas (partes da pele que não são aproveitáveis para fabricação do couro). Na

sequência, a pele e é dividida em duas partes: camada superficial e inferior. O resíduo gerado nessa etapa é denominado lodo de carnaça (GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DE CURTUMES, 2005).

A desengalagem remove as substâncias alcalinas ou quimicamente associadas depositadas nas peles. Nessa fase são utilizados sais amoniacais, tais como cloreto de amônio e sulfato de amônio e sais ácidos como bissulfito de sódio (BLUMER, p. 15, 2008 et al. CLAASS & MAIA *apud* MARTINES, 2005). A purga limpa as estruturas fibrosas da pele através da ação de enzimas proteolíticas. As enzimas com o sulfato de amônio, bissulfito de sódio ou ácidos orgânicos fracos, neutralizam a alcalinidade das peles e retiram materiais queratinizados, já degradados (BLUMER, p. 15, 2008, *apud* BARROS *et al* MARTINES, 2005).

O piquel prepara as fibras de colágeno para melhor absorção dos produtos químicos utilizados no curtimento. As substâncias químicas mais usadas no piquel são: cloreto de sódio, ácido sulfúrico e ácido fórmico, podendo também ser utilizados sais de alumínio. (BLUMER, p. 15, 2008, *apud* CLAASS & MAIA *apud* MARTINES, 2005).

Cromo

Não existe, no dias de hoje nenhum substituto que consiga produzir uma pele com as mesmas características que as proporcionadas pelo cromo. É até então ele que garante um processo mais econômico em termos de tempo, energia e custo com reagentes, apesar de se conhecerem outros agentes de curtimento mineral (GUIA TÉCNICO SETOR DOS CURTUMES, 2000). O cromo é insubstituível nos curtumes porque oferece uma elevada estabilidade hidrotérmica ao couro, o inchaço na água é reduzido e o tempo para curtir é mais curto, permitindo maior flexibilidade e leveza (BLUMER, p. 16, 2008, *apud* KELLER, CHERNICHARO, LAUFFER e MOREIRA, 2005). Em todos os momentos do processo são gerados efluentes. Mas, neste trabalho foram tratados somente ribeira e curtimento, pois o cromo é inserido à partir do curtimento.

No setor coureiro existe o problema ambiental em igual ou maior proporção, uma vez que o tratamento do couro gera um lodo, conhecido como lodo de curtume sendo formado por todos os resíduos resultantes no processo. Entre estes resíduos, há o cromo Cr^{6+} , de maior nocividade e maior volume. Na presença do oxigênio atmosférico, o cromo é parcial ou completamente oxidado ao estado trivalente. Em soluções aquosas, o cromo forma quatro tipos de íons: os cátions cromo (II) e (III) e os ânions cromato CrO_4^{2-} e dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, no qual o cromo em um estado de oxidação +6. Os íons Cr^{2+} são derivados do Óxido (II) CrO .

Quimicamente, o curtimento com o cromo consiste na interligação das moléculas de colágeno, principal na composição da pele que se transformará em couro, por meio dos grupos hidroxilas mediante do compostos de cromo (III), obtendo assim uma proteção no couro para prevenir a putrefação a medida que a água penetra (FABIANI, 1996).

Bayer, 2006 afirma que na forma de sulfato básico de cromo, no estado de oxidação +3, forma mais estável, baixa solubilidade em água e mobilidade com o aumento de pH, devido à formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sua deposição não implicaria em maiores riscos ambientais. Mas no decorrer do processo com o seu acúmulo constante e associado a determinadas condições de solo, como a presença de manganês em formas oxidadas Mn^{3+} e Mn^{4+} , baixos teores de carbono orgânico e boa aeração, podem promover a sua oxidação para a forma hexavalente Cr^{6+} , de alta solubilidade e mobilidade, com características tóxicas e mutagênicas para os animais, plantas e microrganismos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que a concentração máxima de Cr^{6+} nos efluentes a serem descartados seja inferior a 0,5ppm e para Cr^{3+} seja inferior a 2,0ppm. O lodo com cromo é o pior resíduo gerado por um curtume porque além de ser um material de difícil aplicação econômica, ou seja, desperdício de custos para o curtume

quanto gerador de contaminantes nos efluentes, são gerados em grandes volumes. Dias (p. 51, 2014 *apud* PACHECO, 2005; OLIVEIRA 2008) e (p.55, 2014 *apud* ARMCANZ; ANZECC, 1999 *apud* ARCHETI, 2001; PACHECO, 2005) descreve que:

Para realizar o tratamento do couro apenas 30 a 35% de pele bruta úmida e salgada é de fato convertida em couro. O restante de pele, o excesso de substâncias químicas e o grande volume de água, é formado por resíduos sólidos e efluentes líquidos, resultantes do tratamento. O volume total de efluentes líquidos gerados pelos curtumes normalmente é similar ao total de água captada.

Freitas (p.28, 2006, *apud* TRINDADE, *et al* 2003) diz que, reduzir ou eliminar completamente o cromo III conforme as leis ambientais consiste em investimentos com equipamentos, controle operacional e manutenção tornando assim dispendioso o tratamento, porém, ainda ocorre melhoramentos devido aos métodos mais eficazes com um melhor controle deste processo, redução dos insumos e combate às perdas através da reutilização dos efluentes e substâncias também nele contidas. Considerando a afirmação de Freitas, 2006 quanto aos custos de investimentos para se conseguir extrair o Cr^{6+} foram realizados estudos que tornasse possível a extração sem a necessidade de equipamentos e maiores custos de investimentos. De acordo com estes estudos, existem vários processos diferentes de separação e o comumente mais utilizado atualmente, inclusive pelos próprios curtumes, é o de membrana líquida surfactante devido à sua eficiência em quase cem por cento da extração, simples e seu baixo custo.

Separação por Membranas

Existem muitas tecnologias de separação que utilizam membranas semipermeáveis para purificar e separar muitas substâncias químicas. Em alguns casos, esses métodos tem melhor eficiência e menor custo do que os métodos convencionais como a precipitação, a extração por solvente e a destilação. Outros benefícios do uso das membranas pode estar relacionado na obtenção do produto sem mudança de fase, e um menor custo de energia. Em temperatura ambiente os solúveis termossensíveis podem ser separados sem que degradação ou alteração química em sua composição (SALUM, 1998).

Até certo ponto a membrana pode ser descrita como uma interface que separa duas fases e restringe seletivamente o transporte de produtos químicos. Dentro deste conceito amplo, a diversidade de membranas é muito grande, com características particulares ao processo de separação aos quais são destinadas. A membrana pode ser homogênea ou heterogênea, sólida ou líquida, levar íons ou ser complexante, sua espessuras pode variar de menos de 100nm até mais de 1cm. Para um determinado processo a escolha da membrana apropriada pode depender de vários fatores, como a natureza dos componentes da mistura, a quantidade de solução a ser separada, o grau de separação necessário e o custo. A separação dos componentes da mistura nos processos de uso da membranas é o resultado da diferença entre as taxas de transporte das substâncias químicas através da membrana. A vazão estabelecida, devido a uma força-motriz existente entre as interfaces da membrana, depende da concentração e mobilidade das substâncias dentro da membrana. O transporte de massa através da membrana pode ocorrer por difusão ou convecção de uma única molécula, cujos mecanismo podem ser induzidos por gradientes de concentração, temperatura, pressão ou potencial elétrico.

As membranas líquidas podem ser preparadas de duas formas diferentes: a camada seletiva líquida é estabilizada como uma película fina, pelo surfactante na emulsão e estabelece o sistema denominado membrana líquida surfactante; uma estrutura polimérica micro porosa é

preenchida com a fase que constitui a membrana líquida, originando a membrana líquida suportada, de acordo com o trabalho de (CHAUDRY et al. 1997).

Os surfactantes são compostos usados para alterar as propriedades de interface e superfície dos líquidos. Os surfactantes possuem duas regiões principais em suas moléculas: uma é delas é chamada de região hidrofóbica, que é a região apolar e possui menor afinidade com a água, ou com compostos polares. E outra que é chamada de hidrofílica, região polar que possui afinidade com a água (STRATHMANN, 1990). Essa propriedade dos surfactantes permite que suas moléculas se liguem na interface de dois líquidos imiscíveis, como por exemplo, água e óleo, como mostra a Figura 3.

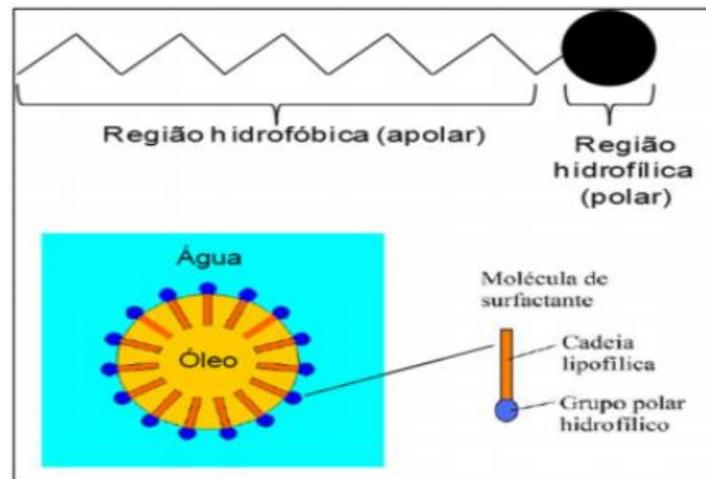


Figura 3: Composição básica de um surfactante. Fonte: Adaptado de FLORES; RIBEIRO; LEAL 2010.

Os surfactantes desempenham um papel importante, que está diretamente relacionado a estabilidade da emulsão e ao transporte do solutos (UDDIN e KATHIRESAN, 2000). Os surfactantes afetam o tipo de emulsão a ser formada, devido ao seu equilíbrio hidrofílico-lipofílico. Em surfactantes com baixo equilíbrio hidrofílico- lipofílico, ele será mais solúvel em óleo do que em água e formará uma emulsão água-em-óleo, já um surfactante com um alto equilíbrio hidrofílico lipofílico a solubilidade é maior em água e formará um sistema óleo-em-água.

Em qualquer dos casos os compostos podem ser adicionados à membrana líquida para promover o transporte seletivo do componente de interesse formando um complexo soluto-transportador. A adição de um transportador ao sistema pode acelerar a transferência de massa através da membrana que é denominado transporte facilitado (STRATHMANN, 1990).

As membranas líquidas surfactantes são compostas por três fases líquidas imiscíveis: (1) a fase de alimentação que possui o(s) soluto(s) de interesse (fase externa); (2) a fase membrana que contém o agente extratante e a fase receptora desse(s) soluto(s), (fase interna); (3) o transporte do soluto através da fase membrana é causada pela diferença de potencial químico entre as fases externa e interna conforme mostra a figura 4.

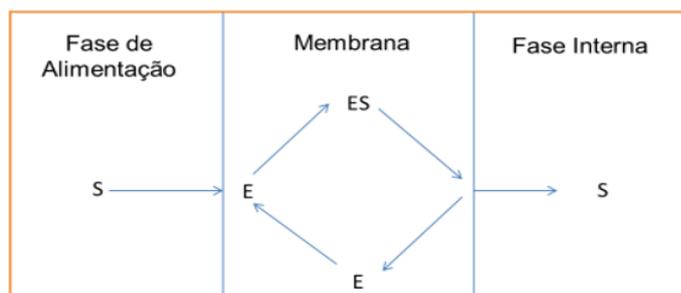


Figura 4: Extratante mecanismo de remoção dos metais. Fonte: Adaptado de Bhatlri (2016).

O extratante é usado na técnica de MLS para permear o soluto através da membrana e atua como um catalisador, agindo como um meio para transportar metais. O extratante (E) forma complexo com o soluto (S) e o transporta para dentro da membrana, assim, o soluto não precisa ser necessariamente solúvel na membrana.

A combinação solvente-extratante formam a fase denominada fase orgânica. No caso do extrator a principal característica que afeta o mecanismo de extração das membrana líquida de uma emulsão é a sua viscosidade, pois afeta a difusão dos solutos na membrana.

“A sua relação com a estabilidade da emulsão deve-se a sua competitividade de adsorção com o surfactante. Dessa forma, o tipo de extratante ou o aumento da concentração do mesmo pode acarretar a diminuição da estabilidade da emulsão” (SENGUPTA, 2007).

As membranas líquidas surfactantes podem ter duas configurações possíveis: fase aquosa/fase orgânica/fase aquosa (A/O/A), quando a fase membrana é orgânica e as fases externa e interna aquosas; e (O/A/O), e fase orgânica / fase aquosa / fase orgânica, quando a fase membrana é aquosa e as demais orgânica. Independentemente da configuração selecionada, as fases são chamadas como: (I) fase interna ou receptora, responsável pela captação do soluto extraído pela membrana da fase de alimentação; (II) fase membrana, responsável pela permeação seletiva do soluto da fase doadora para a fase receptora e (III) fase de alimentação, doadora ou externa (III), que contém o soluto que se deseja purificar e/ou concentrar. A estrutura da membrana é dividida em dois estágios: (1) fase interna é dispersa na fase membrana, sob forte agitação, para formar a emulsão chamada como emulsão primária e (2) a emulsão primária é dispersa na fase externa, sob agitação suave formando uma dispersão que chamamos como emulsão múltipla. O processo de separação por membranas líquidas surfactantes é compreende quatro etapas sendo elas: emulsificação, permeação, sedimentação e desemulsificação (BAYER,2005).

Emulsificação

Forma-se uma emulsão, primária, a base de agitação vigorosa, formada por duas fase imiscíveis: a fase interna se apresenta na forma de gotículas (FI) e a contínua (FM).

Forma-se também em dois tipos: (1) Emulsão A / O, quando a fase dispersa é a fase aquosa e orgânica contínua, e (2) Emulsão O / A, a fase orgânica dispersa na fase aquosa. Como a emulsão apresenta alta tensão interfacial, é termodinamicamente instável, portanto, há uma tendência coalescente das fases para minimizar a área interfacial, desfazendo a emulsão. Para tornar a dispersão estável, é necessário adicionar uma substância tensoativa (sua estrutura possui uma parte hidrofílica (solúvel em água) e outra de parte lipofílica (solúvel em lipídeos) com características de desfoque de interface, denominada Emulsificantes ou surfactantes) atuam na redução da tensão interfacial entre líquidos (ELLER, 1979).

“A principal variável envolvida nesta etapa é a velocidade de agitação, variando de 5.000 a 25.000 rpm e o tempo, que afeta diretamente o número e o tamanho dos glóbulos formados, na viscosidade e na estabilidade da emulsão” (SALUM, 1998).

A seleção de surfactantes é baseada em uma escala numérica relativamente simples que caracteriza o equilíbrio hidrofílico/lipofílico das moléculas do surfactante: o balanço HLB (Balanço Hidrofílico-Lipofílico), com base na porcentagem de peso dos grupos hidrofílicos dividido por 5. Uma molécula completamente hidrofílica tem um valor HLB igual a 20, enquanto que uma molécula completamente hidrofóbica tem um valor igual a zero. Os surfactantes usados nas emulsões A/O, formarão futuramente emulsões múltiplas do tipo A/O/A, que normalmente são utilizados para extração de metais, possuem HLB entre 3 e 8 (ELLER, 1979).

Os surfactantes são adequados para MLS nas seguintes condições: quando melhoram a seletividade do soluto a ser separado; estabilizam o sistema sem tornar a desemulsificação

inviável; reduzem a taxa de quebra dos glóbulos; estabilizam quimicamente; tem um custo viável e ser fácil de sintetizar.

Permeação

Durante o processo de permeação o(s) soluto(s) de interesse é misturado à emulsão primária, originando glóbulos que constituem uma emulsão múltipla. A agitação na permeação deve ser moderada, entre 100 e 400 rpm, para evitar a quebra dos glóbulos. Na emulsão múltipla, a fase externa ao glóbulo é formada pela solução contendo o(s) soluto(s), que pode ser aquosa ou orgânica, desde que o soluto tenha propriedades opostas ao da membrana. Já os glóbulos encontram-se dispersos na fase externa e são constituídos por uma emulsão O/A ou A/O. Durante o processo de permeação, devido a diferença de potencial químico entre as fases os solutos serão transferidos de fora para dentro passando pela membrana, acontecendo, então, a separação e/ou concentração desse(s) soluto(s). Isso depende da natureza química do soluto e de sua capacidade de difusão através da fase membrana, e ocorre por meio de uma variedade de mecanismos. Este estágio é o mais lento, porque envolve reações químicas ou solubilização e difusão, portanto, é o estágio controlador do processo de separação por MLS (SALUM, 1998).

Sedimentação

A emulsão carregada é separada da fase externa empobrecida no soluto por uma operação chamada sedimentação. A separação depende viscosidade e densidade da fase contínua, do tempo de residência e da área disponível para a sedimentação.

Desemulsificação

Na etapa de desemulsificação a emulsão primária se quebra, liberando a da fase interna, rica em soluto de interesse que pode ser realizada utilizando forças térmicas, químicas, ultrassônicas, centrifugação ou coalescência eletrostática. A coalescência eletrostática, tem sido mais utilizada no processo de quebra, por apresentar alta eficiência e não oferecer riscos de contaminação com produtos químicos de difícil separação, e também por impedir que o soluto seja degradado por exposição ao calor. Neste método, o campo elétrico aplicado polariza as gotículas de fase interna, de modo que as gotículas da fase interna ficam dispostas em longas cadeias na direção do campo, promovendo a sua coalescência pelo choque entre as gotículas, causada pela força elétrica gerada pela existência do campo.

Metodologia

O trabalho se refere a uma pesquisa bibliográfica sobre extrair os íons cromo Cr⁶⁺ em solução com a técnica de Membranas Líquidas Surfactantes (M.L.S.), baseada nos artigos dos autores BAYER, 2005; STRATHMANN, 1998; TRINDADE, 2002, com o objetivo de avaliar o sistema diante de algumas variáveis que interferem no processo: proporção de fases, concentração do surfactante, pH e temperatura.

Resultados e Discussão

Uma membrana é uma estrutura fina que separa dois ambientes. Por estar disponível entre ambientes ou estágios e ter um tamanho limitado, pode ser chamado de estágio intermediário em vez de interface as membranas controlam seletivamente o transporte de massa entre as fases ou ambientes. A técnica de membranas líquidas surfactantes MLS tem sido

utilizada para separação de íons de Cr^{6+} (CUKROWSKA, 2002; FOURNIER-SALAN, 2002; DATTA e BHOWAL, 2001; KONZEN, 2000; MATHIASSEN *et al.*, 1999; SALUM, 1998; CHAUDRY *et al.*, 1997; CHAKRAVARTI *et al.*, 1995; SIRKAR *et al.*, 1994; MORI *et al.*, 1990; WEISS e CASTANEDA, 1988; RITCEY e ASHBROOK, 1984), A diferença entre as taxas de transporte resulta na separação dos componentes nos processos que utilizam membranas.

Mediante os estudos de Bayer, 2005, para avaliar os resultados da extração de Cr^{6+} foram feitas análises de cada uma das variáveis individualmente (proporção de fases, concentração do surfactante, pH e temperatura).

Primeiramente preparou-se as seguintes fases: membrana (orgânica), composta pelos reagentes amina terciária chamada de a tri-n-octilamina (TOA), o diluente alifático do tipo querosene (EXXSOL D225/275), o surfactante ECA 4360 e uma poliamida; interna reextração), constituída de uma solução de NaOH e; a fase externa é composta por solução aquosa de dicromato de potássio contendo 353ppm de cromo hexavalente.

Em seguida são realizadas as 4 etapas da técnica MLS que são emulsificação, permeação, sedimentação e desemulsificação (Figura 5).

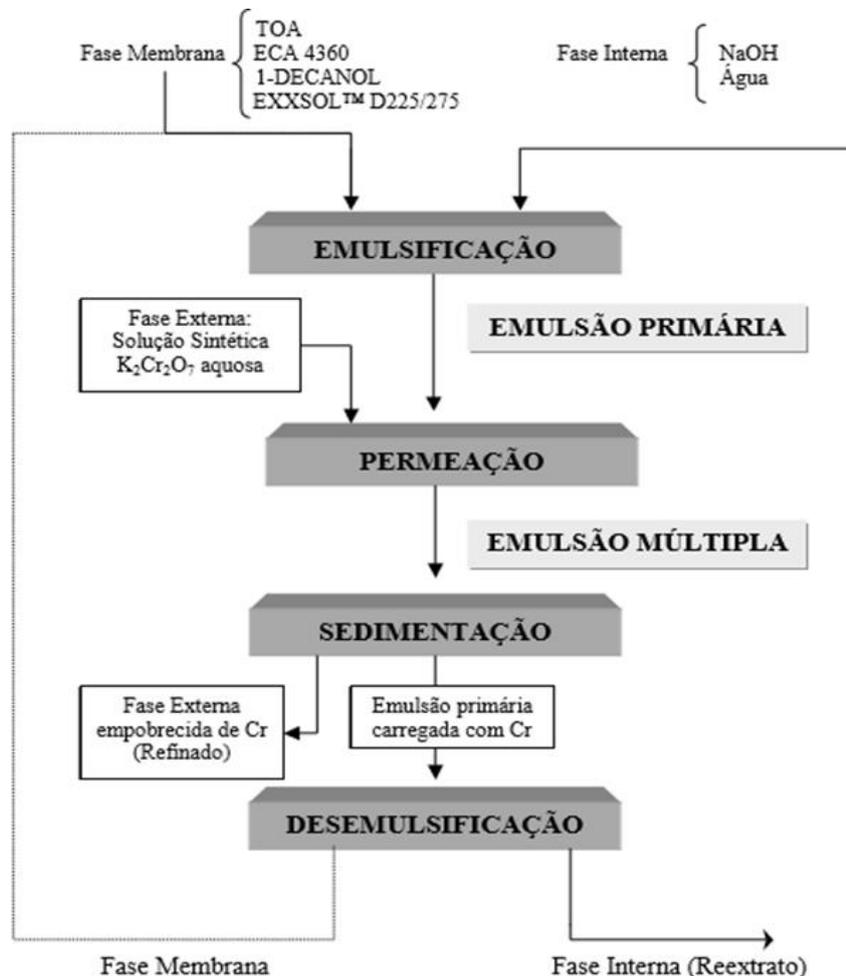


Figura 5: Representação MLS Fonte: BAYER, 2005.

Na etapa da emulsificação, Bayer, 2005, aponta que pode ser realizada em um liquidificador com capacidade de 1,5 L a uma velocidade de agitação de 13.000 rpm.

Independentemente de outros parâmetros, esta velocidade de agitação pode fornecer uma distribuição de tamanho de gota bastante uniforme (diâmetro médio de 1 micron). O tempo prescrito é de 7 minutos à temperatura ambiente. O volume mínimo para homogeneização da mistura no liquidificador é de 200ml respeitando sempre a proporção de fases previamente definida. O procedimento de emulsificação envolve, primeiro, a adição da fase membrana ao liquidificador e início da agitação em uma velocidade de rotação especificada. Sob agitação, adiciona-se lentamente a fase interna, em seguida, adiciona-se toda a fase interna ao liquidificador e, em seguida inicia-se a cronometragem. Ao final desse procedimento, tem-se uma emulsão primária (fase membrana + fase interna).

Ao misturar a fase externa com a emulsão primária obtida na etapa anterior, Bayer, 2005, inicia o processo de permeação. Nos ensaios avaliados foram preparados 320ml de emulsão múltipla (Fase Externa + Emulsão Primária) numa proporção de fases pré estabelecidas e os experimentos foram realizados inicialmente em temperatura ambiente. Inicialmente, foi adicionada a fase externa ao reator, e um impelidor foi colocado de modo que ficasse parcialmente imerso na solução a uma altura de 6,5 cm do fundo do reator, para permitir uma agitação uniforme e sem a formação de áreas de estagnação. O agitador mecânico é ativado e ajustado a uma rotação de 150 rpm. Após agitação estável, a emulsão primária é lentamente adicionada ao reator, o tempo de permeação foi calculado após a adição ter sido completada, que foi de aproximadamente 10 minutos.

Na sedimentação a emulsão múltipla transferida para um funil de separação para promover a separação das fases, e mantidas em estado estático por 2-3 horas. Em seguida o volume da fase externa final (agora empobrecida com o soluto de interesse) é medido em uma proveta, e uma alíquota é retirada dessa fase para ser analisada concentração de cromo por espectrofotometria de absorção atômica para a determinação da concentração de cromo. O volume de emulsão primária, que resta no funil de separação, também é medido em uma proveta, para ser encaminhado para última etapa do processo MLS que é a desemulsificação.

De acordo com Bayer, 2005, a desemulsificação da emulsão primária com o soluto de interesse é realizada em um coalescedor eletrostático. O agente coalescente promove a coalescência das gotículas da emulsão por meio da ação de um campo elétrico de alta intensidade, separando as fases de forma rápida e eficaz. A emulsão é introduzida no tanque de desemulsificação que é composto por um capacitor cilíndrico isolado, que é conectado a uma fonte de alta tensão (1500kV). Durante o tempo necessário para a quebra da emulsão é aplicada uma frequência de 5kHz (frequência máxima do equipamento), a fonte é desligada em intervalos de 15 minutos e move-se o eletrodo suavemente e verticalmente, para facilitar a coalescência das gotículas de fase interna. Os tempos de quebra de cada emulsão são anotados. A característica final do processo de quebra é a presença de uma interface aquosa/orgânica bem definida, no qual a fase interna carregada é laranja, indicando a presença do cromo na qual podem ser feitas análises de concentração. Finalizando a etapa de desemulsificação, as duas fases obtidas (aquosa e orgânica) são transferidas para um funil de separação para a recuperação do Cr^{6+} e, e então, o volume é medido para determinação do inchamento da fase interna e avaliação das perdas associadas ao processo de separação.

A análise dos resultados envolveu a definir a proporção entre as fases do sistema MLS e avaliar os parâmetros operacionais que podem ter maior impacto no sistema, como concentração de extratante, concentração de surfactante, temperatura de permeação e pH das fases. A variável resposta é a porcentagem de cromo na fase externa final.

Proporção de Fases

De acordo com Bayer, 2005, depois de determinar as condições operacionais para os testes de emulsificação, a relação de fases do sistema deve ser determinada primeiro. Na Tabela

1 são apresentados os resultados obtidos por Bayer, 2005, na extração de Cr^{6+} da fase externa, em função das diferentes relações entre as fases utilizadas.

Tabela 1: Resultados nas diferentes proporções de fases. Fonte: BAYER, 2005.

Ensaio	Proporção de Fases	Extração de Cr^{6+}
	(FE : FM : FI)	(%)
1	6 : 1 : 1	82
2	9 : 2 : 1	84
3	8 : 3 : 1	80
4	18 : 5 : 1	70

(*) FE : Fase Externa, FM : Fase Membrana e FI : Fase Interna.

Nos experimentos 1, 2 e 3 resultados de extração foram superiores a 80%. Qualquer uma das três proporções pode ser utilizada para obter praticamente os mesmos resultados.

“O gráfico abaixo mostra a relações entre a Fase Membrana / Fase Interna em função da percentagem de extração de Cr^{6+} da fase externa e da viscosidade da emulsão primária, à medida que a relação entre as fases aumenta, há uma queda tanto do percentual de extração como também da viscosidade da emulsão” (Bayer, 2005).

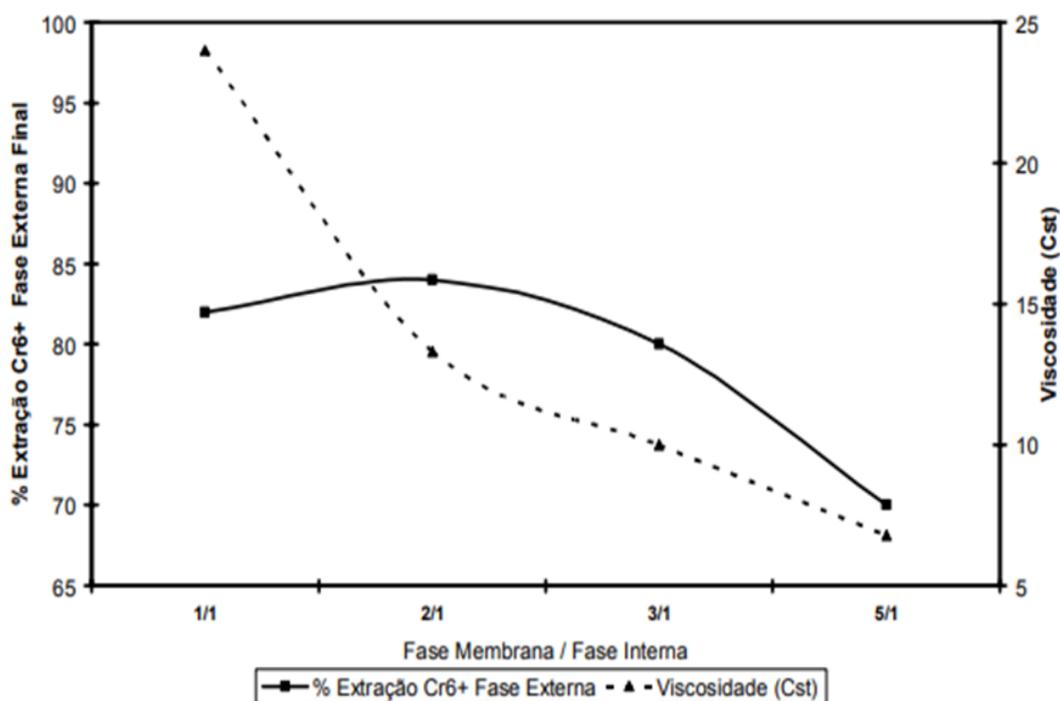


Figura 6 - Relação entre proporção F.M/F.I relacionada com % extração e a viscosidade. Fonte: BAYER, 2005.

Nas três primeiras relações de fases estudadas, uma quantidade suficiente de reagente de fase interna (NaOH) foi necessária para reagir com o complexo de extração do soluto formado. Nestes casos, a taxa de extração aparece praticamente inalterada. Na última relação de fases estudada (18:5:1), nota-se que a quantidade de NaOH utilizada não foi suficiente, por este motivo houve uma queda brusca na taxa de extração. Resultado parecido também foi obtido por PALANIVELU (2004) em testes para determinação de diferentes concentrações de fases

A/O em sistema contendo o extratante TBAB pela técnica de extração líquido-líquido em pH ácido (BAYER, Vinicius 2005).

De acordo com os resultados, a relação entre as fases de 9:2:1 (F.E: F.M: F.I) é a melhor relação entre fases, porque fornece uma boa taxa de extração e não tornar o sistema muito viscoso, o que futuramente dificultaria a separação entre as fases na etapa de coalescência. Além disso, entre as três possíveis relações de fases para se utilizar, em função da taxa de extração e da quantidade de NaOH necessária para remoção completa de cromo na fase externa, a relação 9:2:1 é a que pode fazer utilização de uma quantidade de fase membrana relativamente baixa, mantendo-se uma estabilidade boa, o que afetará diretamente os custos de operação do processo.

Influência da Concentração de Extratante sobre o Percentual de Extração de Cr⁶⁺

Bayer, 2005 afirma que, uma das principais vantagens do processo de MLS em relação à extração líquido-líquido é uma quantidade menor de extratante utilizada para níveis de extração parecidos. Uma vez que o extratante atua como transportador do metal da fase externa enriquecida do metal de interesse para a fase interna receptora do metal, o extratante não irá se saturar então o ciclo pode começar novamente. Então, uma proporção de fases mais alta pode ser utilizada (relação fase externa/emulsão primária), adicionando menor quantidade de extratante para tratar maiores volumes de fase externa.

Os resultados experimentais de diferentes concentrações do extratante TOA foram avaliados: 2, 5, 10, 15 e 20% p/p, como mostrado na Figura 7. Observa-se que a taxa de extração do cromo ultrapassa os 70% para todas as concentrações avaliadas, podendo-se selecionar, a princípio, qualquer uma dessas concentrações de tri-n-octilamina analisadas. A taxa de extração máxima é obtida quando a concentração de TOA chega a 10% p/p, resultando numa taxa de extração de aproximadamente 80% de cromo. Acima deste valor, observa-se uma queda no percentual de extração, isso pode estar relacionado ao aumento da viscosidade da fase membrana, o que dificultaria a transferência de massa através da membrana. Com relação a fase externa (refinado), o menor valor obtido é de 65p.p.m, quando se utiliza-se uma concentração de extratante de 10% p/p. Esse valor é muito superior aos valores permitidos por órgãos ambientais para descarte 0,5ppm conforme regulamentação do CONAMA, o que indica que é necessário estudar condições operacionais melhores para esse processo de maneira a aumentar o percentual de extração e, assim, diminuir a concentração de cromo na fase externa. Vale ressaltar que a escolha de uma determinada concentração está relacionada a outros fatores, como a quantidade e o custo de reagentes utilizados.

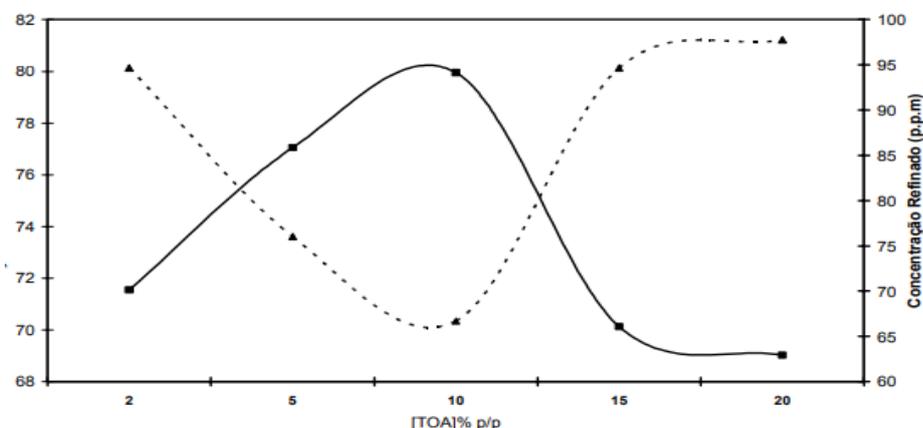


Figura 7: Concentração de extratante TOA com relação a % de extração de cromo e concentração final do refinado (p.p.m). Fonte: BAYER, 2005.

Influência da Concentração de Surfactante sobre o Percentual de Extração de Cr⁶⁺

O surfactante confere uma menor ou maior estabilidade a uma membrana líquida surfactantes. Neste trabalho, foi analisado a influência da concentração do surfactante ECA 4360 na extração de Cr⁶⁺ pelo processo MLS sendo que a concentração desse reagente variou de 1 a 6% p/p na fase membrana. Pode-se observar na Figura 8, que os melhores resultados são para as concentrações de surfactante de 2 e 3% p/p. No entanto, não parece haver uma diferença significativa porque a menor concentração de cromo encontrada no refinado foi de 94p.p.m.

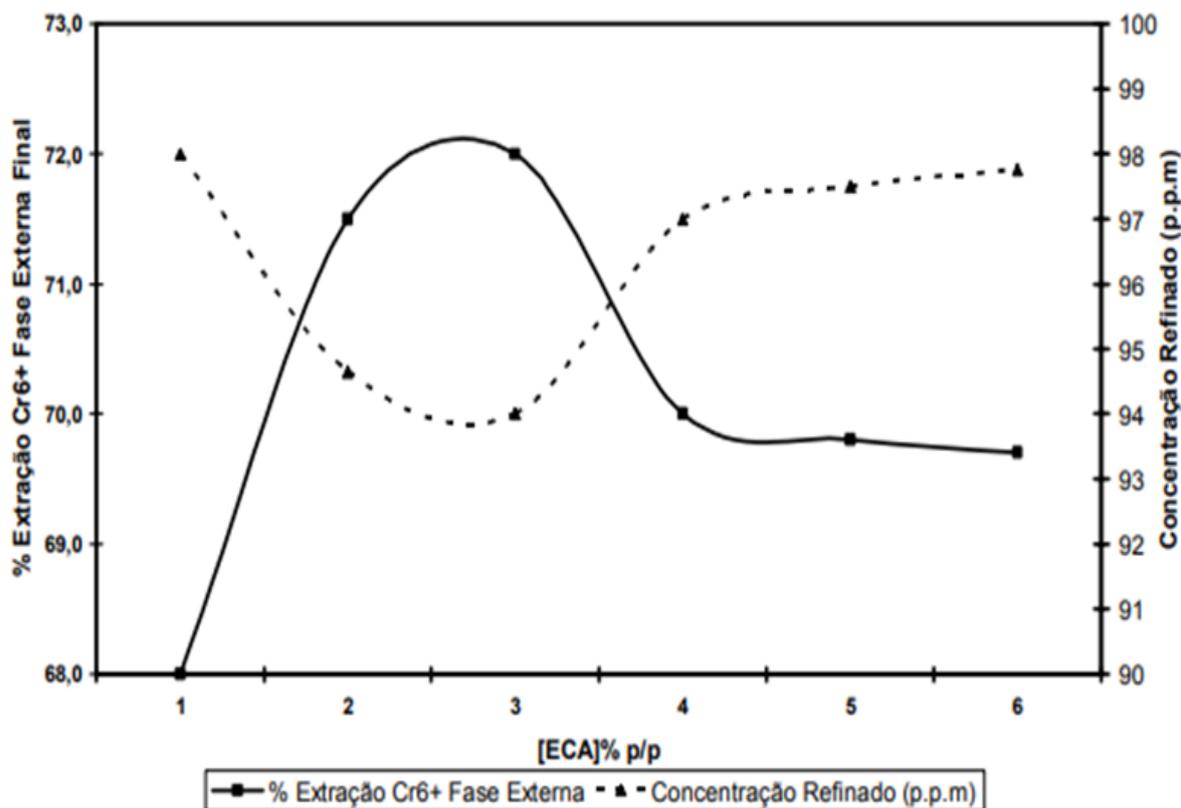


FIGURA 8: Extração de Cr⁶⁺ na fase externa e concentração final de Cr⁶⁺ (p.p.m) na fase externa em função da concentração de surfactante utilizada. Fonte: BAYER, 2005.

Foi estudado o comportamento da concentração do extratante e os resultados foram muito semelhantes, ou seja, a porcentagem de extração ficou praticamente inalterada em relação a concentração de surfactante utilizado. Em termos de estabilidade da membrana também teve um efeito muito semelhante a concentração de extratante. Em concentrações mais altas de surfactante o sistema tem maior estabilidade, de forma que a emulsão não se quebra facilmente. Com base nestes resultados acredita-se que a melhor concentração de surfactante na membrana seja de 2% p/p, pois facilita uma boa taxa de extração e um tempo de coalescência relativamente baixo.

Influência da Temperatura sobre o Percentual de Extração de Cr⁶⁺

A temperatura é uma variável muito importante no processo MLS, e afeta diretamente os resultados da extração. A Figura 9 mostra que a medida que a temperatura, aumenta, a taxa

de extração de cromo da fase externa também aumenta. A temperaturas mais elevadas, está relacionada à diminuição da viscosidade da fase membrana, aumentando desta forma a taxa de extração. De acordo com a teoria cinética, as moléculas se movem mais rápido com o aumento da temperatura, portanto, a difusão do cromo através da membrana também aumenta.

Resultados semelhantes foram encontrados em literaturas como CHAUDRY et al. (1997) na extração de dicromato com o uso de tri-n-octilamina como extratante a partir de efluentes líquidos de íons de cromo utilizando a técnica de membranas líquidas suportadas, e também por SALUM (1998) na extração de cobalto e níquel com a utilização de Cyanex 302 como extratante, ECA 4360 como surfactante e o diluente Escaid 110, utilizando-se a técnica de membranas líquidas surfactantes.

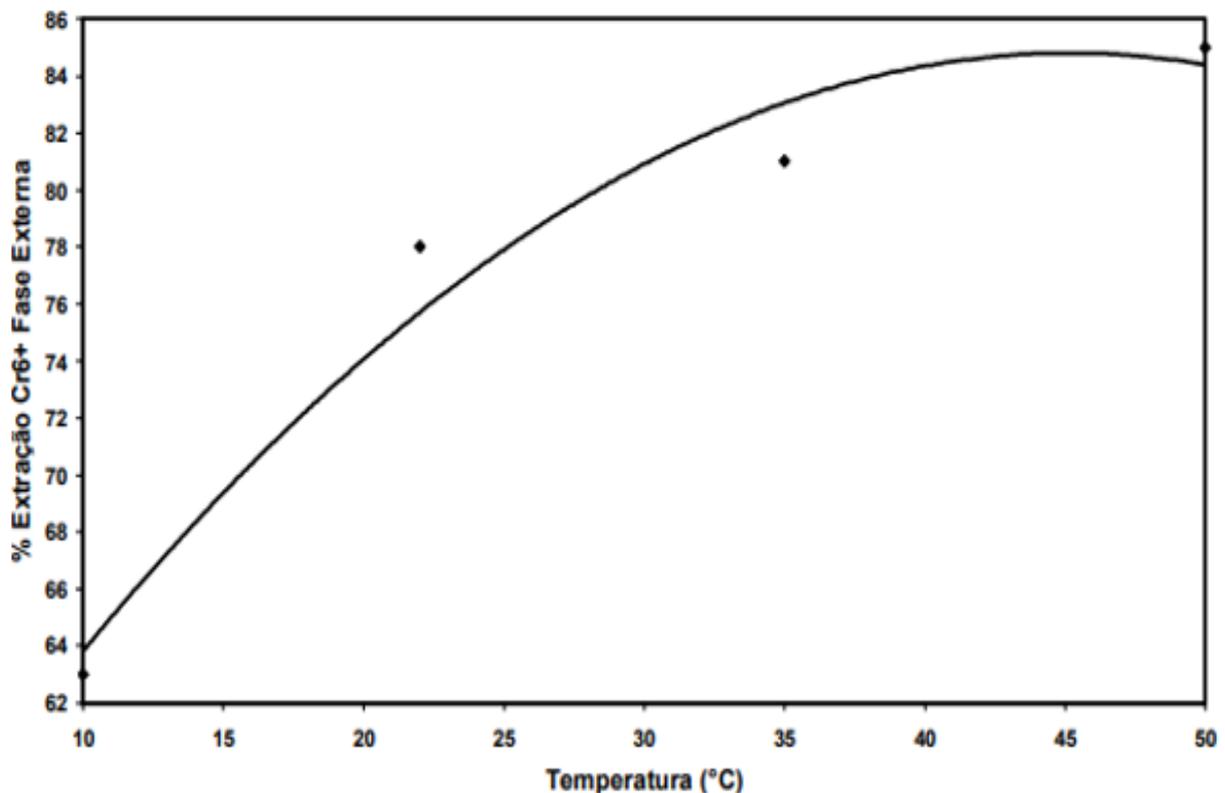


Figura 9: Extração de Cr^{6+} em função da temperatura. Fonte: BAYER, 2005.

Influência do pH sobre o Percentual de Extração de Cr^{6+}

O valor de pH da fase externa juntamente com a temperatura é uma das variáveis mais importantes no processo MLS independentemente das outras variáveis operacionais, após definir a proporção entre as fases do sistema e também da composição da fase membrana a ser utilizada, o pH ideal deve ser então determinado. Portanto os resultados de experimentos de permeação foram avaliados em uma ampla faixa de pH, sendo de 0,5 a 5,0 e todas as outras variáveis foram mantidas constantes. Os melhores resultados foram para faixa de pH entre 0,5 e 1,5, onde se observou uma maior taxa de extração do cromo, acima de 94%, (Figura 10). Para valores de pH entre 1,5 e 2,25, a eficiência da extração teve sua taxa diminuída ficando entre 92 e 70% e para valores de pH acima de 2,5 a porcentagem de extração cai drasticamente chegando a 30% de extração em pH 3,0.

Pode-se inferir dos resultados que o valor 1,25 pode ser considerado como o pH ideal da solução de dicromato de potássio (fase externa). Inicialmente o pH da solução de dicromato de potássio (fase externa inicial) era de 4,3. Para estudar o efeito do pH sobre a taxa de

extração de cromo, o pH da fase externa foi ajustado por meio da adição de quantidades apropriadas de uma solução de ácido clorídrico. Para valores muito baixos de pH, o fluxo e a permeabilidade são reduzidos conforme foi observado no teste de pH 0,5.

De acordo com CHAUDRY *et al.* 1997, “o transporte de Íons Cr^{6+} aumenta com o acréscimo da concentração de prótons até um certo limite, como por exemplo, pH 1. Após atingir o valor máximo, a permeabilidade e fluxo são reduzidos com a maior concentração de H^+ no meio. Explica-se isto pelo aumento da concentração de prótons na fase externa começar a formar espécies como $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou HCr_2O_7^- as quais podem não ionizar totalmente a uma concentração ácida elevada dificultando a ativação da amina (R_3NH^+), (RITCEY e ASHBROOK, 1984). Portanto a competição, pelos cátions H^+ , entre o extratante e os, ânions dicromato, começa a ocorrer, resultando no decréscimo da extração”.

Resultados parecidos foram apresentados por PALANIVELU (2004) “em pesquisas realizadas na extração de cromo hexavalente utilizando o extratante TBAB (tetrabutyl brometo de amônio) pela técnica de extração líquido-líquido, e também por CHAUDRY *et al.* 1997, em que também foi analisada a eficiência da extração de Cr^{6+} com o extratante TOA, proveniente de resíduos de curtumes.”

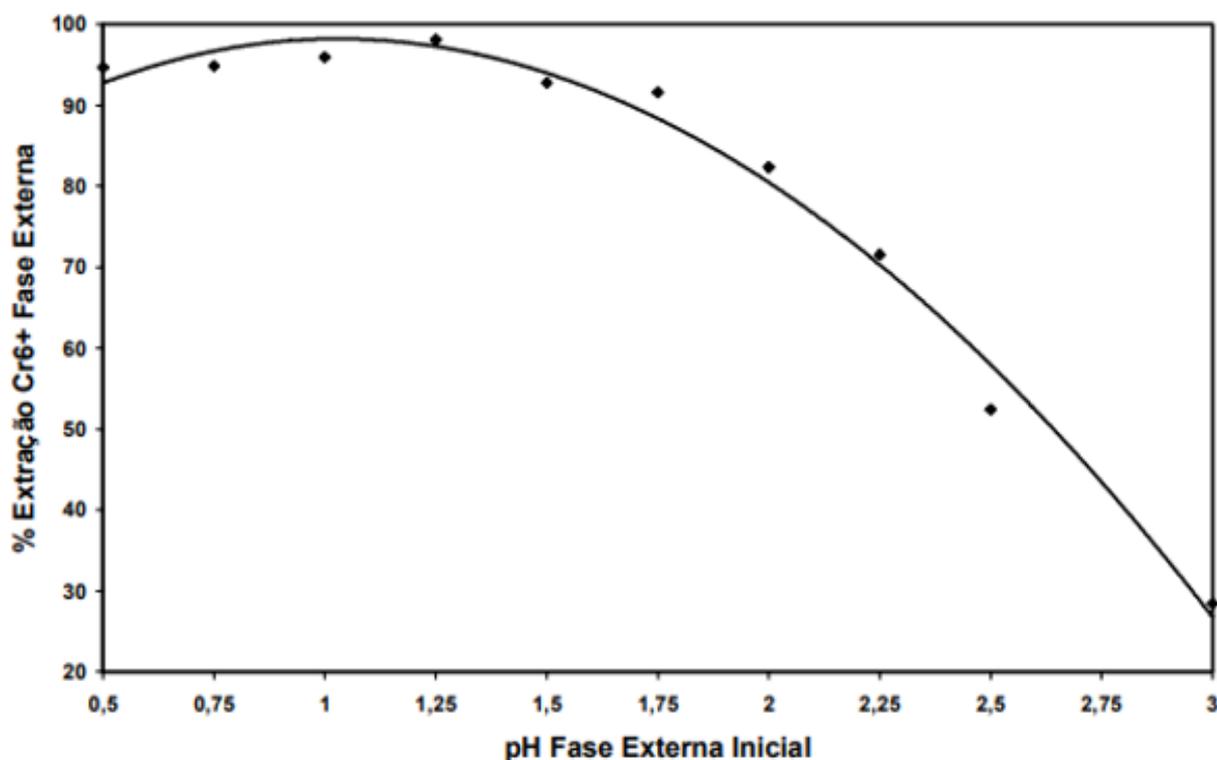


Figura 10: Extração de Cr^{6+} em função do pH. Fonte: BAYER, 2005.

Para valores de pH superiores a 3, a taxa de extração caiu significativamente (Figura 11) variando de 28 a 13%. Para valores de pH maiores que 4, o percentual de extração diminuiu para 10%, chegando a quase a 2%, em pH 5. Estes resultados indicam que as aminas terciárias precisam de ativação para reagir com os Íons dicromato presentes na fase externa, para formar o complexo soluto-extratante. Com valores de pH maiores, a amina não se protona, ficando em uma condição de neutralidade, o que acarreta em uma diminuição de extração no sistema. Após ajustar o pH para 1,25, (condição satisfatória dentre os valores analisados), conseguiu-se gerar uma extração com um teor de cromo inferior a 10ppm. Isto demonstra a importância desta variável operacional frente a sistemas que utilizam aminas terciárias como transportador.

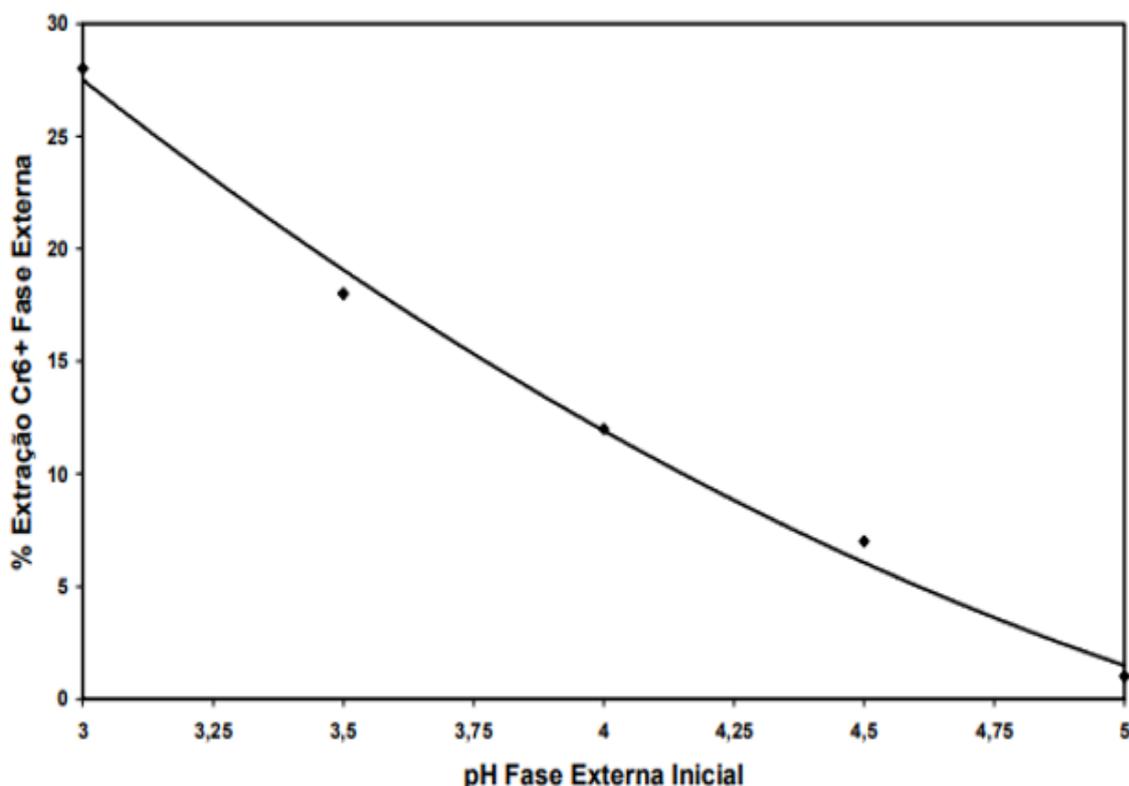


Figura 11: Extração de Cr^{6+} em função do pH para valores superiores a 3. Fonte: BAYER, 2005.

Conclusões

Este trabalho estudou a viabilidade e eficiência para extrair o Cr^{6+} presente no lodo de curtume através do processo de membrana líquida surfactante MLS.

O estudo foi baseado no trabalho (BAYER, 2005; STRATHMANN, 1998; TRINDADE, 2002) que utilizam técnicas em soluções sintéticas que continham Cr^{6+} . Deste, foi possível observar o efeito de variáveis operacionais que influenciam o sistema, como: Proporção de Fases; Influência do pH; Temperatura; Extratante; Surfactante.

Proporção de fases - analisadas 4 proporções distintas, onde a relação 9:2:1 (fase externa : fase membrana : fase interna) foi a melhor relação entre fases pois proporcionou uma boa taxa de extração e não tornou o sistema muito viscoso, o que dificultaria futuramente na separação entre as fases, na etapa de coalescência.

pH – com resultados de experimentos em uma faixa ampla de pH, entre 0,5 a 5,0. Os melhores resultados foram para pH na faixa entre 0,5 e 1,5, acima de 94%. Para valores de pH entre 1,5 e 2,25, a extração tem sua eficiência reduzida, ficando entre 92 e 70% e para valores de pH acima de 2,5 o percentual de extração sofre uma queda acentuada chegando a 30% e em pH 3,0. Para valores de pH superiores a 3, a extração cai consideravelmente e a extração varia de 28 a 13%. Para valores de pH superiores a 4, a taxa de extração se torna menor que 10%, chegando a praticamente a 2%, em pH 5. A partir dos resultados, infere-se que o valor 1,25 pode ser considerado o pH ótimo da solução de dicromato de potássio (fase externa).

Temperatura – afetou diretamente o resultado da extração. O aumento da temperatura aumentou também a extração da fase externa, reduziu a viscosidade da fase membrana aumentando ainda mais a taxa de extração.

Extratante - influencia o percentual de extração de Cr^{6+} . Usou-se diferentes concentrações TOA: 2, 5, 10, 15 e 20% p/p, e observou-se que para todas essas concentrações a extração do cromo manteve-se acima dos 70% podendo-se a princípio selecionar qualquer

uma dessas concentrações de tri-n-octilamina (TOA). Lembrando que, a escolha de uma determinada concentração está relacionada a outros fatores, como por exemplo, a quantidade e custo de reagentes utilizados. Porém os resultados da extração do cromo chegaram ao no máximo 65p.p.m, valor esse muito acima do permitido pelos órgãos ambientais para descarte (05p.p.m, segundo CONAMA), demonstrando a necessidade de se estudar as melhores condições operacionais para esse processo de maneira a aumentar o percentual de extração e, conseqüentemente, diminuir a concentração de cromo na fase externa.

Surfactante - ECA 4360 na extração de Cr^{6+} no sistema da MLS a faixa de concentração para tal reagente variou de 1 a 6% p/p na fase membrana. Avaliando os resultados, parece não haver uma diferença significativa pois a menor concentração de Cr^{6+} encontrado no refinado (fase externa) foi de 94p.p.m. Com base nestes resultados acredita-se que a melhor concentração de surfactante na membrana seja de 2% p/p, pois favoreceu uma boa taxa de extração aliada a tempo de coalescência da emulsão relativamente baixo.

Observou-se que o pH da fase externa juntamente com a temperatura foram as variáveis que tiveram a maior influência positiva neste sistema.

Os resultados obtidos neste trabalho, mediante estudos (BAYER, 2005; STRATHMANN, 1998; TRINDADE, 2002), demonstram que a técnica de separação das membranas líquidas surfactantes MLS é muito eficiente para aplicação em tratamento de efluentes líquidos, mais especificamente para a remoção de Cr^{6+} , necessitando ainda de alguns refinamentos como, a escolha de um melhor extratante.

Referências Bibliográficas

BAYER, V. *et al.* **Estudo Da Extração De Cromo Hexavalente, Pela Técnica De Membranas Líquidas Surfatantes, Visando O Tratamento De Efluentes Líquidos De Curtumes: 72º** Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, ano 01, v. 72, n. 01, 01, p. 01-122.

BLUMER, Andrea Cristina, 2008. **Remoção De Cromo De Resíduos De Curtumes Por Argilitos Da Formação Corumbataí** - Sp. 2008. 44 F. Trabalho De Conclusão De Curso (Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Instituto De Geociências E Ciências Exatas, 2008.

BOCARD, P.A.E. **Precipitação De Ferro (Iii) Utilizando Óxido De Magnésio Em Leito Fluidizado** Belo Horizonte, 2004. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química PPGEQ/UFMG, 2004).

CICB – (Centro Das Indústrias De Curtumes Do Brasil), Disponível em: 2018 <<https://cicb.org.br/cicb/sobre-couro>>. Acesso em 18/03/20

DIAS, S. E. V. *et al.* v. 07, nº 2, p. 49-66, JUL-DEZ, 2014. **Revista Eletrônica “Diálogos Acadêmicos”** (Issn: 0486-6266), Disponível Em: 2014, Acesso Em: 25/04/20 <https://www.researchgate.net/profile/Tadeu_melo_junior/publication/292128868_residuos_e_efluentes_gerados_pelos_curtumes_de_franca_uma_analise_considerando_as_novas_exigencias_internacionais/links/56a903a108ae7f592f0d592d/Residuos-e-efluentes-gerados-pelos-curtumes-de-franca-uma-analise-considerando-as-novas-exigencias-internacionais.pdf>

FERRARI, W. A.; PACHECO, J. W. F. **Guia Técnico Ambiental de Curtumes – 2. ed. rev. atual. da 1ª ed. publ. Em 2005.** – São Paulo: CETESB, Disponível em: ISBN 978-8561405-40-3. Acesso 20 de Abril de 2020

FERREIRA, Eber. Disponível em www.etnobotanica.com.br

FREITAS, Tânia Christina Marchesi de. **O Cromo Na Indústria De Curtumes De Mato Grosso Do Sul, Brasil: Aspectos Ecológicos.** 2006. 120 F. Tese (Doutorado Em Ciências Da Saúde)

GODECKE et al., v(7), nº7, p. 1357-1378, Mar-ago, 2012. Rev. Elet. Em **Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental** (E-issn: 2236-1170) Disponível Em: 2012 <<https://pdfs.semanticscholar.org/5801/0c1119fd0b7d5235be144ab465adb070b86e.pdf>> Acesso em: 12/05/20

Guia Técnico Ambiental De Curtumes – **2ª Edição (Revisada E Atualizada, A Partir Da 1ª Edição Publicada Em 2005)**

<https://cetesb.sp.gov.br/camaras-ambientais/wp-content/uploads/sites/21/2013/12/Guia-T%C3%A9cnico-Ambiental-de-Curtumes-v2015.pdf>

MANSUR, M.B., 2004. **Extração líquido-líquido aplicada a sistemas metálicos**. Belo Horizonte, 2004. 37p. (Apostila da disciplina Tópicos Especiais em Engenharia Química ministrada pelo referido Professor). UFMG, 2004/2.

MARTINS, Alexandre. Disponível em <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-02082005-132525/publico/AlexandreMartines.pdf>

PACHECO, J. W. F. **Curtumes: série P+L**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 10 Maio 2020

SELBACH, P.A. et al. **Descarte e Biodegradação de lodos de curtume no solo**. Revista do Couro, nov., p. 83-94, 1991.

STRATHMANN, H., 1998 Membranes and membrane separation process. In: ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. New York: VHC, 1990. v. A16, p. 187-263 apud SALUM, A. **Estudo da permeação de cobalto e separação cobalto/níquel em meio sulfúrico, com cyanex 272, pela técnica de membranas líquidas surfactantes**. Belo Horizonte, 1998. 258f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgicas CPGEM/UFMG, 1998).

TRINDADE, M.C., 2002 **Estudo da recuperação de Ácido cítrico proveniente do soro de queijo pela técnica de membranas líquidas surfactantes**. Belo Horizonte, 2002. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - PPGEQ/UFMG, 2004).