



ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DOS RECURSOS HÍDRICOS



ABES ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE  
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

I SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
SISTEMAS DE TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS  
ESTUDO PRELIMINAR LABORATORIAL SOBRE A PRECIPITAÇÃO  
DE CRÔMIO DOS EFLUENTES DOS CURTUMES

S. Di Berardino\*, J.M. Novais\*\*, N. Andrade\*\*\* e M.A.M. Palha\*\*\*

\* DRENA - Estudos e Projectos de Saneamento, Lda.

\*\* Instituto Superior Técnico - LISBOA

\*\*\* Dept. Central de Estudos e Análises Industriais, LNETI

RESUMO

Analisa-se neste estudo a possibilidade de recuperação de crômio dos efluentes dos curtumes, utilizando uma amostra composta de cinco fábricas da região de Alcanena.

As experiências foram realizadas utilizando três reagentes químicos,  $MgO$ ,  $Na_2CO_3$  e  $NaOH$ , bem como misturas de  $MgO$  e  $Na_2CO_3$ . Foram investigadas as condições de precipitação para diversos valores do pH bem como para dois diversos níveis de temperatura.

O óxido de magnésio a uma temperatura de cerca de  $20^{\circ}C$  conduziu aos melhores resultados sob o ponto de vista técnico e económico.



## 1 - INTRODUÇÃO

A concentração na região de Alcanena de cerca de 100 empresas de curtumes, despejando nas ribeiras que vão dar ao rio Alvie-la os seus efluentes industriais tem vindo a levantar problemas graves de poluição.

No sentido de se obviar aos inconvenientes de tal situação, os organismos do Estado competentes têm vindo a desencadear uma série de acções conducentes à eliminação dos poluentes, através de tratamento adequado das águas residuais e de reciclagem e recuperação de reagentes nelas contidos.

Nesse sentido encontra-se já em fase final a construção duma estação de tratamento de águas residuais, destinada a tratar os efluentes industriais (80%) e domésticos (20%) produzidos na região.

A maior parte das fábricas ds curtumes utilizam o processo de curtimenta ao crômio, processo este que implica o lançamento de águas residuais com elevada concentração desse reagente, constituindo um grave problema de poluição, para além de represen-

tar um potencial económico interessante, que é irremediavelmente perdido.

Em face desses aspectos o Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas (IAPMEI) promoveu um estudo de viabilidade e um projecto de execução para a definição e realização duma instalação de recuperação de crómio das indústrias de curtumes.

O estudo envolveu um inquérito às indústrias, que abrangeu 37 fábricas com mais de 10 empregados e a análise dos seus efluentes.

Como consequência do processo de curtimenta ao crómio uma elevada percentagem de reagente é perdida e, mesmo fazendo recurso às técnicas tradicionais para se melhorar a assimilação do crómio dos banhos de curtimenta nas peles, as eficiências de utilização de crómio que se obtêm por essa via são raramente superiores a 70 ~ 80%.

A utilização de novos produtos de curtimenta que são adicionados aos sais de crómio, bem como o uso de soluções especiais permitem a redução do consumo de crómio. Contudo o recurso a tais métodos é actualmente reduzido, provavelmente por razões de qualidade do produto curtido ou de dificuldades de modificação dos processos tradicionais, aos quais as indústrias estão acostumadas, ou ainda, por razões de preço.

O processo de curtimenta ao crómio praticado nas fábricas de Alcanena como foi possível apurar durante o inquérito, é "clássico" embora em certos casos sejam introduzidas variantes derivadas da experiência. Apenas num único caso foi detectada a utilização de soluções especiais.

As análises efectuadas às águas residuais dos banhos de crómio, revelaram uma concentração média de crómio de 5,2 g/l, como Cr. Verifica-se assim que a quantidade de crómio perdida com as águas residuais é cerca de 30% da quantidade total de crómio utilizada.

Cóm a disponibilidade dos resultados do inquérito bem como das análises aos efluentes, realizou-se seguidamente um estudo de viabilidade económica em que foram encaradas diversas hipóteses. As conclusões desse estudo foram determinantes em termos das possibilidades de realização de instalações de recuperação de crómio na área em estudo. Assim o processo completo de recuperação de crómio (precipitação + concentração + conversão) não tinha hipótese de ser aplicado vantajosamente em nenhuma das fábricas locais, por falta de dimensão. Apenas os processos simplificados tais como a reciclagem directa após pré-tratamento, ou o processo intermédio de recuperação de crómio (precipitação e conversão) encontraram condições favoráveis para uma aplicação alargada.

Por outro lado, o processo completo de recuperação do crómio, que garante a elevada qualidade do produto recuperado, tinha condições económicas favoráveis, no caso de ser aplicado ao tratamento dos esgotos dum conjunto de fábricas locais, pelo que se encarou a possibilidade de realização duma instalação centralizada que servisse um elevado número de fábricas.

## 2 - OBJECTIVOS DO ESTUDO

A recuperação do crômio do banho de curtimenta, mediante o processo de precipitação pode ser realizado mediante diversos tipos de reagentes, sendo a escolha importante quer a nível econômico e quer a nível técnico e de qualidade do crômio recuperado.

No caso de instalações centralizadas, a escolha do reagente químico é bastante delicada, devido à variação das características dos efluentes e à provável presença de produtos químicos que dificultam a precipitação e o espessamento das lammas (produtos mascaradores).

A concentração das lammas de hidróxidos precipitados é um aspecto muito importante do processo, que condiciona a qualidade do produto recuperado bem como os custos dos processos que estão a jusante da precipitação e, em definitivo, o preço do produto recuperado.

A escolha do tipo de reagente químico a utilizar bem como as condições operacionais mais adequadas ao processo não são facilmente determináveis por estarem envolvidas muitas variáveis. No meadamente:

- a) o reagente químico
- b) a temperatura
- c) o período de agitação
- d) o regime de agitação e o tipo de agitador
- e) a concentração de crômio
- f) o pH
- g) outros factores específicos relacionados com o processo de curtimenta.

Sendo as variáveis bastante numerosas, decidiu-se reduzir o número de ensaios necessários, mantendo constantes as variáveis com menor importância no plano técnico e econômico. Deste modo, avaliou-se apenas a influência do tipo de reagente, do pH e da temperatura.

O tempo de agitação foi mantido constante e igual a 2 horas em todas as experiências. O tipo de agitador bem como o regime de agitação também foram mantidos constantes durante as experiências. Os outros factores, e) e g) estão fora de controle.

Os reagentes químicos que foram estudados são três: o óxido de magnésio, o hidróxido de sódio e o carbonato de sódio.

O primeiro é usualmente considerado como o melhor reagente para estes processos, sendo no entanto limitado pelo preço de mercado. O hidróxido de sódio também é referido como bastante eficiente e tem um preço de mercado médio. O carbonato de sódio finalmente tem como aspecto favorável o baixo preço.

Conjuntamente com estes três reagentes, decidiu-se experimentar a utilização de misturas de óxido de magnésio e carbonato de sódio de modo a se encontrar um sistema misto, eficiente e econômico.

No quadro 1, referem-se os reagentes utilizados e o preço do mercado.

Tendo em atenção que a temperatura tem efeitos benéficos sobre o processo de recuperação do crômio, investigaram-se dois níveis de temperatura: a temperatura ambiente (20°C) e 40°C.

QUADRO 1

Reagente	Preço
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16\$/kg
NaOH	35\$/kg
MgO	70\$/kg

### 3 - METODOLOGIA

As soluções de crômio utilizadas durante as experiências eram uma amostra composta dos efluentes de 5 entre as maiores fábricas. Um desses efluentes, como foi apurado durante o inquérito continha produtos mascaradores, de modo a que a solução resultante pode ser considerada bastante difícil, sob o ponto de vista da precipitação do crômio. A concentração de crômio era de 5,5 g/l. de Cr<sup>+3</sup> e o pH era igual a 3,9.

A duração da agitação e floculação foi de duas horas para todas as experiências, mediante agitadores magnéticos, sendo a temperatura mantida constante.

As soluções de carbonato de sódio (10%) e hidróxido de sódio (10%) foram adicionadas a 500 ml de água residual em cinco partes iguais e em intervalos de 15 minutos.

O óxido de magnésio foi utilizado em pó, sendo adicionado directamente no início de cada experiência.

### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 1 - 9 sumarizam os resultados dos testes de precipitação obtidos mediante os 4 sistemas de reagentes utilizados.

As experiências com o hidróxido de sódio (fig. 1,2) mostram que o melhor ponto de precipitação ocorre a um pH de 8,05, que corresponde a uma quantidade de 38 ml de reagente. O aumento do valor de pH não conduz a vantagens apreciáveis na redução de volume do precipitado enquanto que com a utilização de valores de pH mais baixos (7,45) a separação do precipitado era incompleta.

As experiências efectuadas a uma temperatura de 40°C e a valores de pH de 7,45 e 7,85 não revelaram qualquer vantagem, quer a nível de consumo de reagentes quer a nível de espessamento. Contudo, a água do sobrenadante era mais clara em relação à obtida durante as experiências efectuadas a temperatura ambiente o que indica provavelmente uma melhor remoção de crômio.

Os resultados obtidos com o carbonato de sódio (fig. 3 e 4) são melhores em relação aos obtidos com o hidróxido de sódio. Toda

via o volume final é mais de 40% do inicial o que não constitui um resultado satisfatório.

O aumento de temperatura melhora consideravelmente a compactação das lammas, mas não conduz a decréscimos significativos do consumo de reagentes.

As figuras 5 e 6 representam os resultados alcançados com o óxido de magnésio, que com efeito produz lammas bastante mais concentradas, sobretudo no caso de adição de 4,4 g/l de reagente e pH de 7,35. A utilização de doses mais reduzidas de óxido de magnésio conduz a um sobrenadante com muita turvação e, por conseguinte, com bastante crômio não precipitado. O comportamento da precipitação dos hidróxidos formados com este reagente é diverso em relação aos casos anteriores, na medida em que o ponto de precipitação não era muito claro, durante as primeiras horas, tornando difícil a leitura. Contudo na fase final obteve-se um sobrenadante muito claro.

O aquecimento das soluções com óxido de magnésio não conduziu a melhoramentos apreciáveis da precipitação.

Finalmente, as fig. 7, 8 e 9 mostram os resultados obtidos com sistema misto de óxido de magnésio e carbonato de sódio.

Os resultados destas experiências nas quais se pretendia combinar as boas características do óxido de magnésio com o baixo preço do carbonato de sódio de forma a constituir-se um sistema óptimo, não corresponderam às expectativas. Os resultados são da mesma ordem de grandeza dos que se obtiveram com a utilização do carbonato de sódio.

Também os resultados decorrentes dos ensaios a 40°C, embora um pouco melhores do que os correspondentes à temperatura ambiente, não são particularmente favoráveis.

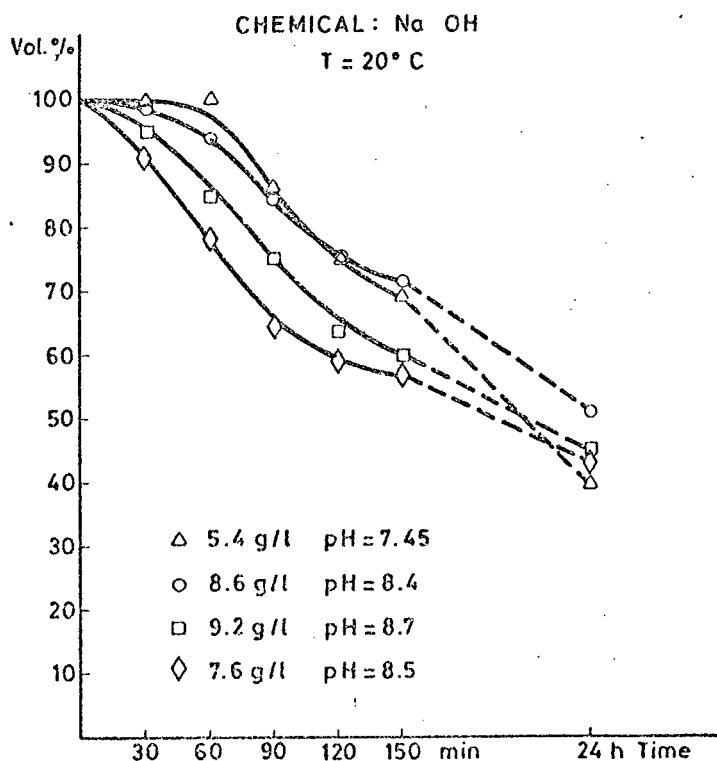


Fig. 1

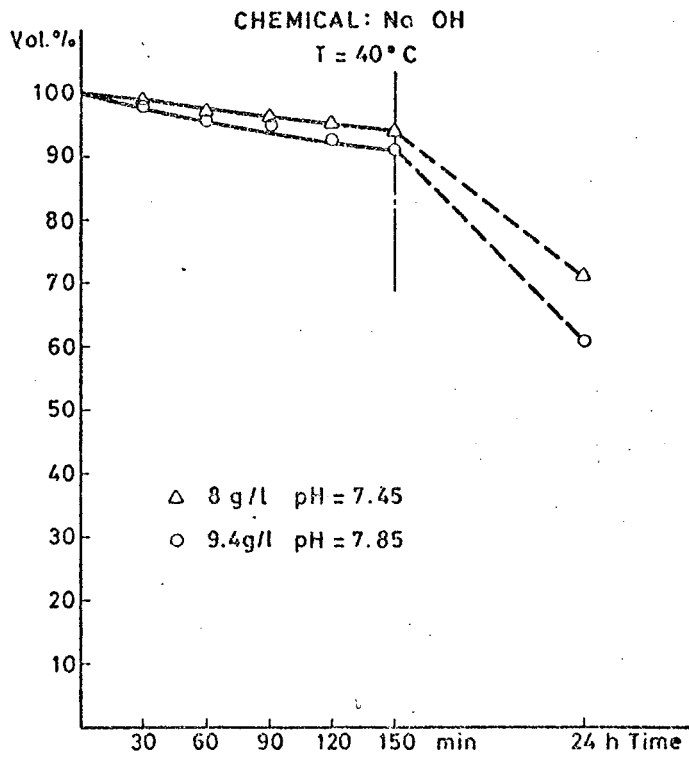


Fig. 2

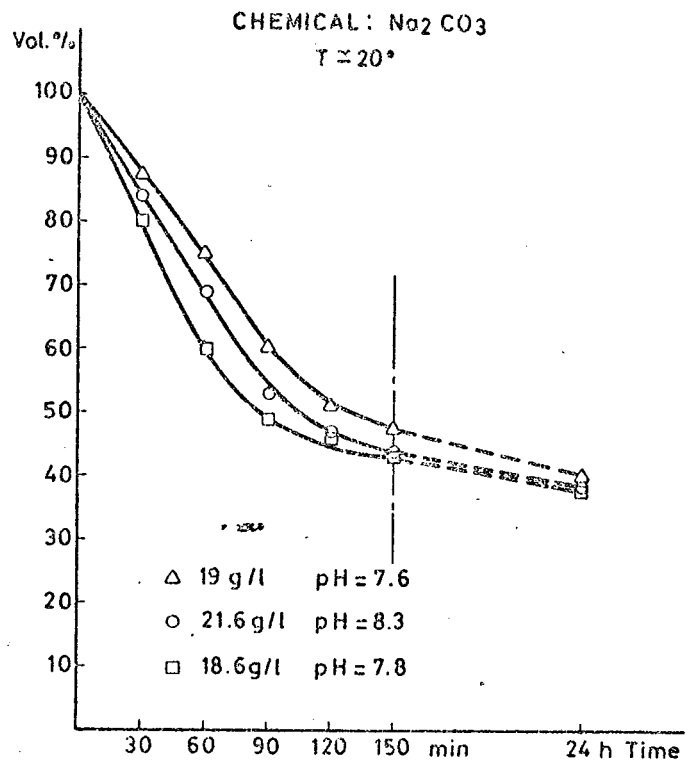


Fig. 3



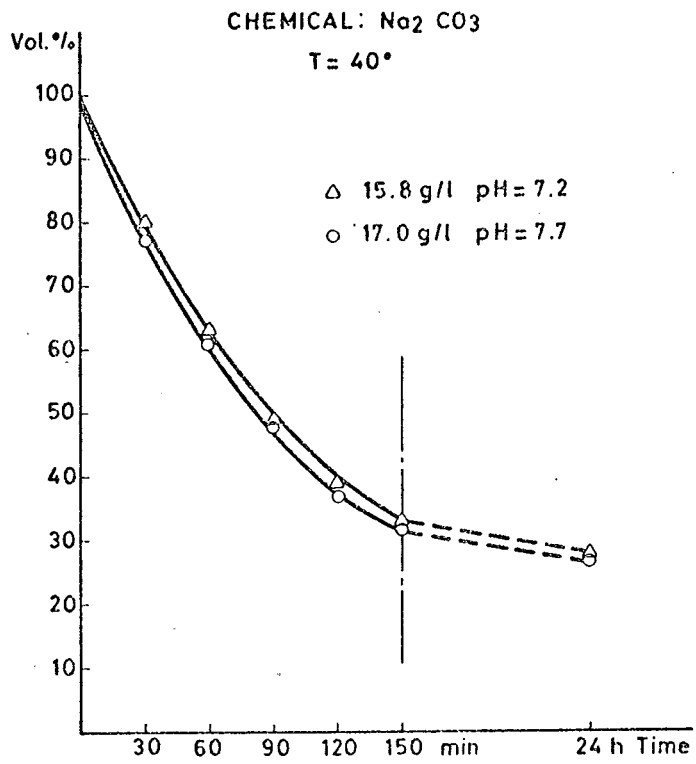


Fig. 4

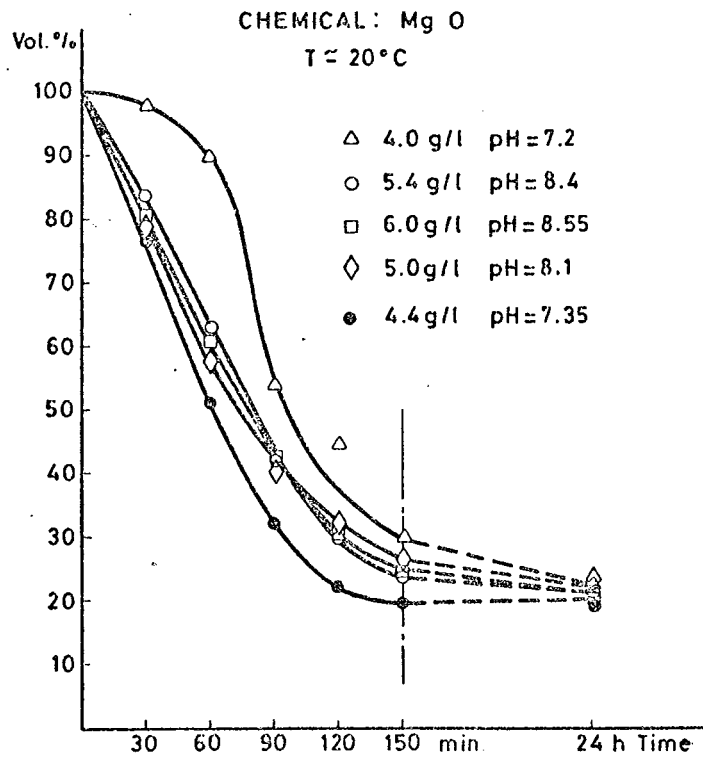


Fig. 5

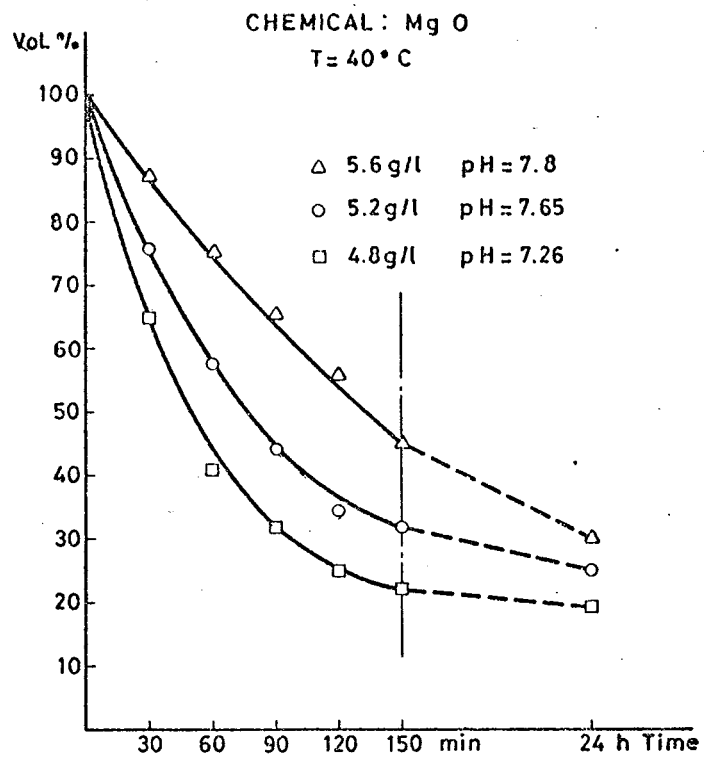


Fig. 6

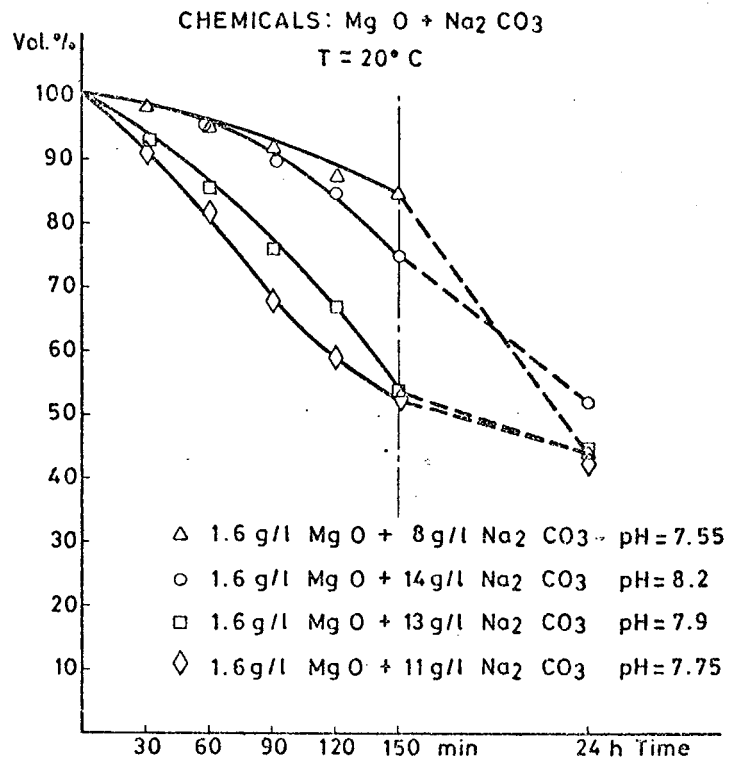


Fig. 7

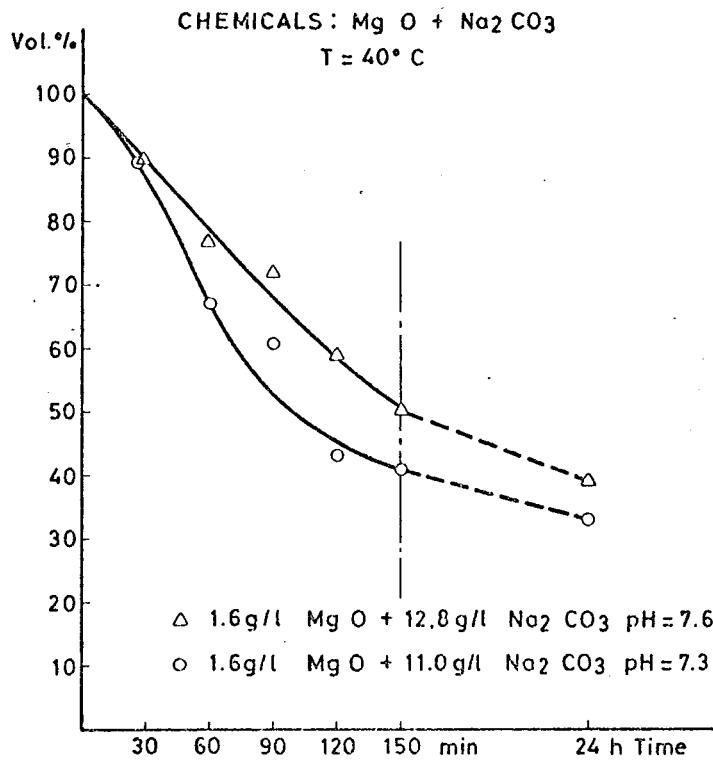


Fig. 8

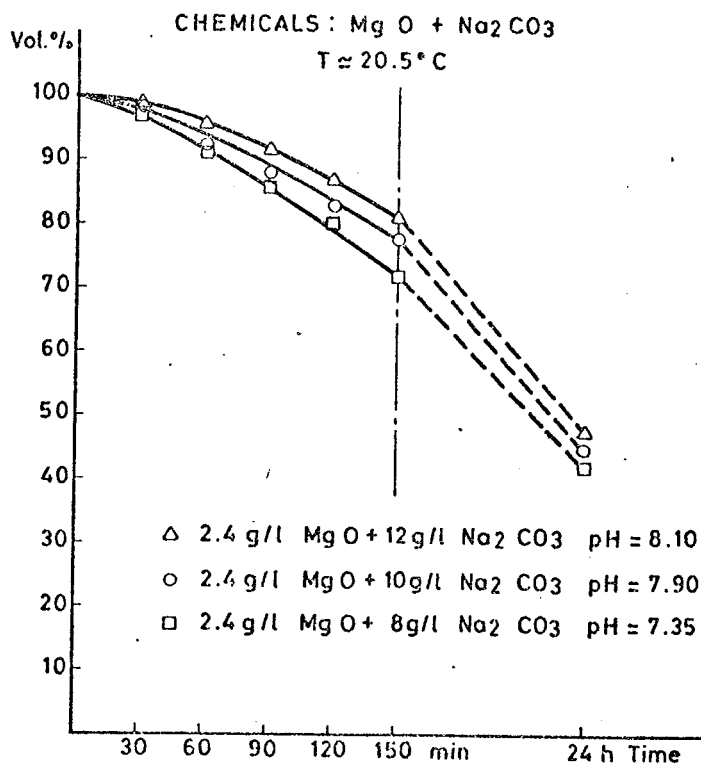


Fig. 9

## 5 - CONCLUSÕES

Entre os reagentes estudados nos testes de sedimentação do hidróxido de crômio, o óxido de magnésio revelou-se como o mais eficaz em termos de espessamento. O pH óptimo, em termos do volume final de hidróxido e de consumo de reagentes químicos varia entre 7,4 e 7,8, para todos os sistemas investigados.

Dentro da gama das temperaturas estudadas, o aquecimento das soluções não favorece significativamente o espessamento, a não ser no caso do carbonato de sódio, em que se obtiveram substanciais melhorias

QUADRO 2  
CUSTOS COM OS REAGENTES E PARA O AQUECIMENTO DE  
1 m<sup>3</sup> DE ÁGUA RESIDUAL DE CRÔMIO CONTENDO 5,5 g/l DE Cr<sup>+3</sup>

Reagente	Quantidade <sub>3</sub> kg/m <sup>3</sup>	Volume final 24 horas %	Preço do reagente \$/kg	Preço do aquecimento \$/m <sup>3</sup>	Preço total \$/m <sup>3</sup>
MgO	4,4	20	308	-	308
"	5,6	19	392	60	452
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21,6	38	345	-	345
"	17	27	272	60	332
NaOH	7,6	43	266	-	266
"	8,0	34	280	60	340
MgO+ +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,6+11	44	288	-	288
"	1,6+12,8	33	317	60	377
"	2,4+10	42	328	-	328

No plano económico, os balanços representados no quadro 2, revelam que o hidróxido de sódio constitui o sistema mais económico. No entanto, os volumes finais obtidos com este reagente são bastante elevados, o que afecta directamente os custos de todos os equipamentos que poderão existir a jusante. Embora neste momento, não seja possível efectuar estimativas económicas rigorosas, parece-nos, no entanto, que o reagente químico mais aconselhável é o óxido de magnésio que, mesmo à temperatura ambiente, produz um precipitado final de crômio com volume bastante reduzido, tendo ao mesmo tempo um custo de exploração não demasiadamente elevado.



