

Monitoramento do ânion sulfato nas etapas de ribeira

Alice Riehl, J. Everton Braun, Lucas Zoldan, Neimar Barronio, Centro Tecnológico do Couro – SENAI – RS

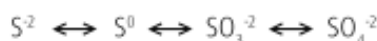
Resumo:

Neste artigo é abordada a importância do monitoramento e a formação de sulfato nas etapas de ribeira. Foi realizado um comparativo entre processos de desencalagem e píquel com e sem produtos contendo sulfato. Os resultados apresentam as principais etapas geradoras de sulfato.

1. Introdução

1.1. Fontes de sulfato nas águas

O ânion sulfato SO_4^{2-} , um dos mais abundantes íons na natureza, surge nas águas subterrâneas através da dissolução de solos e rochas, como o gesso ($CaSO_4$) e o sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e pela oxidação de sulfeto (exemplo: pirita, sulfeto de ferro). O enxofre pode ser encontrado na natureza em quatro estados de oxidação que se transformam entre si (sulfeto, enxofre elementar, sulfito, sulfato):



Nas águas superficiais a formação de sulfatos ocorre através das descargas de esgotos domésticos (por exemplo, através da degradação de proteínas) e efluentes industriais (exemplos: efluentes de indústrias de celulose e papel, química, farmacêutica, etc.).

Em águas tratadas o sulfato é proveniente do emprego de coagulantes como o sulfato de alumínio, sulfato ferroso e sulfato férrico (METCALF e EDDY, 2002).

1.2. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

Ferreira (2011) aponta a recomendação da Organização Mundial da Saúde

(OMS ou WHO) e da Agência de Proteção Ambiental Americana, *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) para a concentração de sulfato em água potável. A OMS recomenda como limite máximo o valor de 500 mg/L e a agência americana recomenda o valor máximo de 250 mg/L. Assim, muitos países recomendam uma faixa entre 250 a 500 mg/L de sulfato como limite máximo em efluentes e em águas para diversos usos, humanos e animais.

Nas águas para abastecimento públi-

co, o sulfato deve ser controlado porque provoca efeitos laxativos, sendo o padrão de potabilidade fixado em 250 mg/L pela Portaria 518 do Ministério da Saúde. As concentrações de sulfato em águas naturais variam em geral na faixa de 2 a 80 mg/L, embora possam exceder a 1000 mg/L em áreas próximas a descargas industriais ou em regiões áridas onde sulfatos minerais, tal como o gesso, estão presentes. Nas águas para o abastecimento industrial, o sulfato provoca incrustações em caldeiras e trocadores de calor (PIVELLI, 2002). É bastante conhecido o problema da ocorrência da corrosão em coletores de esgoto de concreto, motivado pela presença de sulfato, conforme mostra a Figura 1.

Em trechos de baixa declividade onde ocorre depósito de matéria orgânica

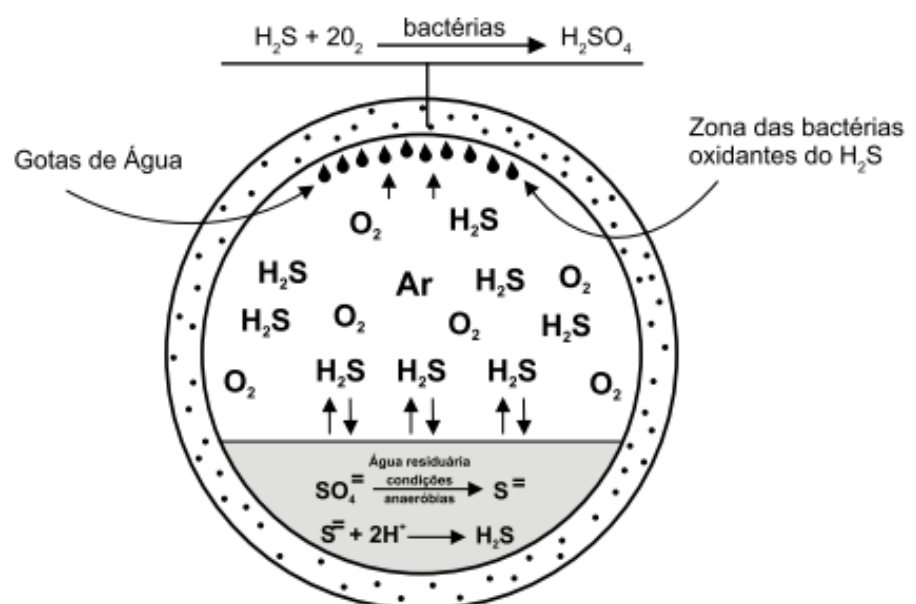


Figura 1: Formação de sulfeto em coletores, Metcalf e Eddy (2002)

em situação de anaerobiose, as bactérias redutoras de sulfato transformam-no em sulfeto, ocorrendo a exalação de gás sulfídrico (H_2S). O H_2S predomina em meio ácido, constituindo-se em 80% dos casos em $pH = 7$. Utiliza-se como técnica de controle de odores de esgotos a elevação de pH , pois em $pH > 10$ praticamente todo enxofre se encontra na forma S^{2-} . No trecho aeróbio do tubo e em contato com a umidade da parede interna, ocorre a reação de formação de ácido sulfúrico que ataca o concreto (PIVELLI, 2002).

Além do problema da corrosão, o gás sulfídrico traz o problema do odor em rede coletora de esgotos, além de exercer efeito tóxico, tendo sido responsável por alguns acidentes com os operadores não devidamente equipados. Por este motivo, alguns estados como São Paulo (artigo 19-A do Decreto nº 8468 do Estado de São Paulo), impõe como limites máximos para as descargas de esgotos na rede pública 1000 mg/L para sulfato e 10 mg/L para sulfeto (PIVELLI, 2002).

1.3. Impacto da concentração de sulfato nos sistemas de tratamento biológicos

1.3.1 Sistemas biológicos aeróbios

Nos sistemas de lodos ativados aeróbios o sulfato exerce maior efeito ini-

bidor sobre as bactérias que atuam na degradação do nitrogênio. Segundo Metcalf e Eddy (2002) concentrações de 500 mg SO_4^{2-} /L inibem o processo de nitrificação. Neste estudo avaliou-se o impacto de poluentes potencialmente tóxicos ao processo de tratamento biológico. Observou-se que as bactérias responsáveis pela remoção de matéria nitrogenada seriam mais sensíveis aos elementos tóxicos do que as bactérias que participam da remoção de matéria orgânica carbonácea, Tabela 1.

Pivelli (2002), avaliou a remoção de sulfato e o impacto do sulfato em sistemas de lodos ativados aeróbios. No tratamento primário a remoção de sulfato atingiu 1,9% para o valor mínimo de alimentação de 517 mg/L de sulfato e 4,5 % para um valor máximo de alimentação de 2.210 mg/L. No tratamento biológico foi observado que a remoção de DQO e DBO não é afetada pelo aumento de sulfato na alimentação, min. 500 mg/L e máx. 2800 mg/L. O sulfato não altera a microbiologia do lodo biológico e tampouco é condição suficiente para o desenvolvimento de bactérias filamentosas. O processo de nitrificação não foi inibido por concentrações de sulfato de até 2.800 mg/L. Entretanto observou-se que ocorrem perdas elevadas na eficiência da remoção de nitrogênio durante os períodos de adaptação aos choques de carga na alimentação de sulfato.

1.3.2. Sistemas biológicos anaeróbios

A presença de sulfato nos efluentes produz maior efeito sobre sistemas anaeróbios. Sistemas anaeróbios apresentam-se como alternativas para a digestão de lodo biológico em excesso e também para a produção de biogás a partir de lodos e rejeitos. Os sistemas anaeróbios apresentam boa tolerância quanto a elementos tóxicos como amônia (1000 a 2000 mg/L), sulfetos (200 a 300 mg/L), sulfatos (500 a 1000 mg/L) e cromo (50 mg/L) (PIVELLI, 2002).

A partir da década de 70, começaram a surgir novos modelos de reatores anaeróbios para o tratamento de esgotos sanitários e efluentes industriais, como o reator anaeróbio com manto de lodo e fluxo ascendente (UASB), reator de leito fluidizado, filtro anaeróbio, etc, tornando os processos anaeróbios mais competitivos para diversas aplicações. Uma preocupação está exatamente na presença de sulfato que, reduzido a sulfeto, inibe o desenvolvimento das metanobactérias, além de as sulfo-bactérias competirem com elas pelo uso do substrato que é constituído de ácidos voláteis. Não existem limites seguros de concentração de sulfeto nos diversos efluentes que possam determinar a possibilidade ou não de emprego do tratamento anaeróbio. Depende, inclusive das concentrações relativas de outros componentes nos despejos, como por exemplo a matéria orgânica biodegradável ou metais, sendo que estes últimos precipitam o sulfeto. De uma maneira geral, constitui-se num importante tema de investigação no campo do tratamento anaeróbio de esgotos, o estudo dos efeitos de elevadas concentrações de sulfato (PIVELLI, 2002).

1.4. Determinação da concentração de sulfato em águas

A concentração de sulfato nas águas pode ser determinada por meio de

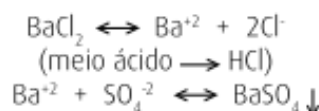
Tabela 1: Elementos tóxicos a sistemas de tratamento biológico. Fonte: Metcalf e Eddy (2002)

Processos de Tratamento Biológico

Poluente	Lodo ativado para remoção de DBO_5^1 (mg/L)	Lodo de remoção de DBO_5^2 (mg/L)
Amônia	-	480
Cromo IV	1 a 10	0,25
Cromo III	50	-
Sulfato	-	500
Sulfeto	0,3	0,01

DBO_5^1 = Micro-organismos do lodo ativado que degradam a matéria carbonácea
 DBO_5^2 = Micro-organismos do lodo ativado que degradam nitrogênio

precipitação com cloreto de bário, conforme:



Os cristais de sulfato de bário formados são uniformizados e mantidos em suspensão mediante a introdução da "solução condicionante para sulfato", e a concentração de sulfato é determinada por turbidimetria ou espectrofotometria. Em ambos os casos é necessária a construção de curvas de calibração, empregando-se como padrão solução de sulfato de sódio. Para amostra de águas poluídas é necessário também o pré-tratamento com suspensão de hidróxido de alumínio.

O sulfato pode também ser determinado por gravimetria, com secagem ou ignição do resíduo, método trabalhoso envolvendo uma grande quantidade de operações analíticas sobre a amostra, para a remoção de interferentes tais como silicatos, fosfatos, etc.. Também pode ser usada para a análise de sulfato em águas a cromatografia de íons ou o método automatizado do azul de metil timol. Para amostras de esgotos, o método mais utilizado é o gravimétrico, com ignição do resíduo.

A determinação da concentração de sulfato pelo método turbidimétrico tem como princípio a reação entre o sulfato e o cloreto de bário formando o sulfato de bário que é insolúvel, contudo, o sulfato de bário mostra tendência acentuada a arrastar outros sais e, dependendo da natureza do sal co-precipitado, o erro dos resultados pode ser positivo ou negativo. Ocorre a co-precipitação quando existe a presença de sódio, potássio, lítio, cálcio, alumínio, cromo e ferro(III) (METCALF e EDDY, 2002).

1.5 Eliminação de sulfato

Estudos recentes usam quatro abordagens para a remoção de sulfato deses efluentes: (i) tratamento químico envolvendo precipitação; (ii) processos que utilizam membranas ou (iii) troca iônica e (iv) redução biológica de sulfato.

Por tratar-se de íon solúvel em água, o sulfato só pode ser removido por processos especiais, como por exemplo a troca-iônica (resinas aniônicas) e a osmose reversa. Estes processos normalmente inviabilizam economicamente o uso da água para o abastecimento público. Para o tratamento de efluentes, pode-se também utilizar a própria precipitação com sal de bário, o que não é recomendado, pois a eficiência pode não atingir valores suficientemente elevados (o processo baseia-se no equilíbrio químico), e principalmente por gerar lodo contaminado com bário. É um caso de difícil solução, devendo-se em primeiro lugar procurar reduzir na fonte os efluentes com concentrações excessivas de sulfato. Para pequenas vazões, pode ser viável a técnica de cristalização de sulfato, à base de processo de destilação (FERREIRA, 2011).

1.5.1 A precipitação química como alternativa

O uso de Ca(OH)_2 e CaCO_3 como agentes precipitantes de íons sulfato é aplicado em larga escala no Brasil. Porém, a eficiência do processo é limitada a uma faixa de concentração consideravelmente alta, ou seja, superior a 1.200 mg/L de SO_4^{2-} . Tradicionalmente curtumes podem atingir estes valores de sulfato.

O sulfato, quando em contato com cátions Fe^{3+} e outro cátion metálico de carga +1, em condições físico-químicas adequadas, leva à formação de jarosita, um mineral de fórmula estrutural $((\text{Me}^+)_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4)$ na qual Me^+

representa um cátion metálico de carga +1. Outro caminho é a formação da etringita $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O})$, quando o sistema contaminado com sulfato é posto em contato com cátions de Al^{3+} e Ca^{2+} , em condições de pH alcalino. Essas rotas têm sido estudadas pelo baixo custo do tratamento e também pela eficiência na remoção do sulfato (FERREIRA, 2011).

1.6 Fontes de sulfato em curtumes

As fontes de sulfato em curtumes estão relacionadas com os insumos utilizados nos processos. No processo produtivo destacam-se os seguintes insumos:

- Sulfato de amônia
- Ácido sulfúrico
- Sulfato de cromo III (26/33)
- Sulfato em agentes de recurtimento
- Sulfato de sódio utilizado como agente de padronização de concentração de produtos como enzimas de purga, recurtentes e corantes
- Sulfato gerado pela oxidação do sulfeto de sódio utilizado na depilação
- Sulfato presente na constituição de produtos e auxiliares de depilação.

O tratamento de efluentes pode causar incremento na quantidade de sulfatos quando são utilizados insumos que contenham sulfato em sua composição (SO_4^{2-}).

- sulfato de alumínio (coagulante)
- sulfato ferroso (coagulante)
- sulfato férrico (coagulante)
- sulfato de manganês (catalizador da oxidação de sulfetos)
- ácido sulfúrico (regulador de pH).

No processamento das peles as etapas que mais contribuem para a geração de sulfato são as etapas de ribeira e curtimento. Na ribeira observa-se grande influência da etapa de desengalagem em função da utilização de produtos contendo sulfato na etapa de desengalagem/purga. No curtimento a

geração de sulfatos está relacionada ao uso de ácido sulfúrico e, principalmente ao uso do sulfato de cromo III. A tabela 2 apresenta faixas de valores típicos de sulfato em todas as fases de processamento de peles.

Tabela 2: Valores de sulfato encontrados em curtumes (4)

Etapa básica do processo	Volume de água em m ³ /t pele	Kg SO ₄ ²⁻ /t pele
Ribeira (até purga)	7 a 25	5 a 20
Curtimento	1 a 3	30 a 50
Pós-curtimento/Acabamento molhado	4 a 8	01 a 10
Acabamento	0 a 1	-
Total	12 a 37	45 a 110

Fonte: adaptado de, grupo IUE 6, IULTCS, 2008.

2. Experimento

2.1 Procedimento

Neste trabalho comparativo realizaram-se quatro aplicações, partindo do remolho, onde procurou-se verificar o impacto da oferta de sulfato nas etapas de desengalagem, píquel e curtimento. As ofertas de sulfato ocorreram conforme o ilustrado na tabela 3. Utilizaram-se duas peles salgadas para os comparativos. Realizaram-se dois estudos comparativos neste trabalho. Em cada teste, uma pele foi processada em separado até a etapa de caleiro e então dividida em dois meios gêmeos. A pele I gerou os meios IE e ID, a pele II gerou os meios IIE e IID. Após a etapa de caleiro os meios foram processados separadamente.



Figura 2: Fulões utilizados nos testes de aplicação em escala piloto

As formulações de remolho até caleiro foram idênticas em todos os testes. As peles foram pré-descarnadas e descarnadas. As variações ocorreram somente na etapa de desengalagem. As ofertas de desengalantes amoniacais ficaram em 1,6% sobre o peso caleirado, Tabela 4. Buscou-se trabalhar com ofertas reduzidas de água e sais amoniacais Tabela 5.

Tabela 3: Testes realizados

Teste		Desengalagem	Píquel	Curtimento
Teste IE	Meia pele IE	Sem sulfato	Com sulfato	Com sulfato
Teste ID	Meia pele ID	Com sulfato	Com sulfato	Com sulfato
Teste IIE	Meia pele IIE	Sem sulfato	Sem sulfato	Com sulfato
Teste IID	Meia pele IID	Com sulfato	Sem sulfato	Com sulfato

Tabela 4: Oferta de sulfato (SO₄²⁻) em cada etapa em g/kg de pele.

Teste		Desengalagem ⁽¹⁾	Píquel ⁽²⁾	Curtimento ⁽³⁾	Total
Teste IE	Meia pele IE	0	7,68	15,00	22,68
Teste ID	Meia pele ID	11,05	7,68	15,00	33,73
Teste IIE	Meia pele IIE	0	0	15,00	15,00
Teste IID	Meia pele IID	11,05	0	15,00	26,05

(1) Oferta de sulfato correspondente a 1,6% de sulfato de amônio, com concentração igual a 95%.

(2) Oferta de sulfato correspondente a 0,8% de ácido sulfúrico, com concentração igual a 98%.

(3) Oferta de sulfato correspondente a 6% de sulfato monobásico de cromo 26/33 e 25% de SO₄²⁻.

Tabela 5: Volume de banho utilizado em cada etapa.

Etapa	Volume de banho utilizado (%)	Volume de banho L/Kg de pele
Banho final de remolho	100	1
Lavagem remolho	100	1
Banho final de caleiro	150	1,5
Banho final lavagem	100	1
Banho final purga	130	1,3
Banho final lavagem	100	1
Banho píquel+Curtimento	70	0,7
Lavagem curtimento	130	1,3
Total L/kg pele	-	8,8
Total m ³ /t pele	-	8,8

TECNOLOGIA

2.2 Determinação de sulfatos

As análises foram realizadas utilizando um cromatógrafo de íons marca DIONEX modelo ICS-5000, composto por amostrador automático, bomba quaternária, supressora de ionização e detector de condutividade. Figura 3.

As análises foram realizadas utilizando um cromatógrafo de íons marca DIONEX modelo ICS-5000, composto por amostrador automático, bomba quaternária, supressora de ionização e detector de condutividade. Foram utilizados os seguintes parâmetros de operação:

- Fase móvel: 4,5 mmol Na_2CO_3 / 0,8mmol NaHCO_3 , isocrático
- Coluna: AS23 2x250mm
- Pré Coluna: AG23 2x50mm
- Fluxo: 0,25 ml/min
- Volume de injeção: 25uL
- Temperatura da coluna: 30°C
- Supressora de ionização: ASRS300 2mm
- Corrente de supressora: 7mA
- Tempo de corrida: 25 minutos.



Figura 3: Cromatógrafo iônico utilizado na determinação de sulfatos

3. Resultados e Discussões

Os resultados encontrados na análise de sulfatos durante o trabalho estão apresentados na Tabela 6. A presença de sulfato nos banhos de remolho e na lavagem de remolho se deve a liberação de enxofre em decorrência da degradação de queratina – constituinte da

epiderme e dos pelos. Nos banhos de caleiro e lavagem após o caleiro, além da degradação de queratina, ocorre à formação de sulfatos em função da oxidação de parte do sulfeto adicionado na depilação. A partir da etapa de purga observam-se as maiores diferenças nos valores de sulfato.

Tabela 6: Valores em mg/L de SO_4^{2-}

	Teste IE	Teste ID	Teste IIE	Teste IID
Banho final de remolho	170	170	249	249
Lavagem remolho	60	60	70	70
Banho final de caleiro	244	244	291	291
Banho final lavagem	149	149	64	64
Banho final purga	288	7382	327	6034
Banho final lavagem	80	1690	83	1691
Banho de piquel	8148	9921	250	1586
Curtimento	28177	25110	21048	22490
Lavagem curtimento	5253	5764	4311	4670

A Tabela 7 apresenta os valores de sulfato por quilograma de pele, considerando o peso das peles e o volume de banho utilizado. Nesta tabela, assim como na anterior, a partir da purga evidenciam-se as maiores diferenças.

Tabela 7: Valores de SO_4^{2-} em g/kg de pele

	Teste IE	Teste ID	Teste IIE	Teste IID
Banho final de remolho	0,17	0,19	0,25	0,25
Lavagem remolho	0,06	0,07	0,07	0,07
Banho final de caleiro	0,37	0,40	0,44	0,44
Banho final lavagem	0,15	0,16	0,06	0,06
Banho final purga	0,37	10,61	0,43	7,84
Banho final lavagem	0,08	1,87	0,08	1,69
Banho de piquel	5,70	7,68	0,18	1,04
Curtimento	19,72	19,43	14,73	17,14
Lavagem curtimento	6,83	6,83	5,60	7,24

Nos processos IE e IIE não ocorreu a utilização de produtos contendo sulfato na etapa de desencalagem, porém observa-se a presença de sulfato ao final da purga e após a etapa de lavagem de purga. Acredita-se que a presença de sulfatos nestas etapas pode estar relacionada com a oxidação de sulfeto remanescente da etapa anterior de caleiro. No processo de desencalagem, o desentumescimento da pele leva ao banho substâncias utilizadas ou formadas na etapa de caleiro. Observa-se nos testes onde foram utilizados sulfatos (sulfato de amônio) na desencalagem, testes ID e IID, um aumento significativo neste parâmetro. Figura 4.

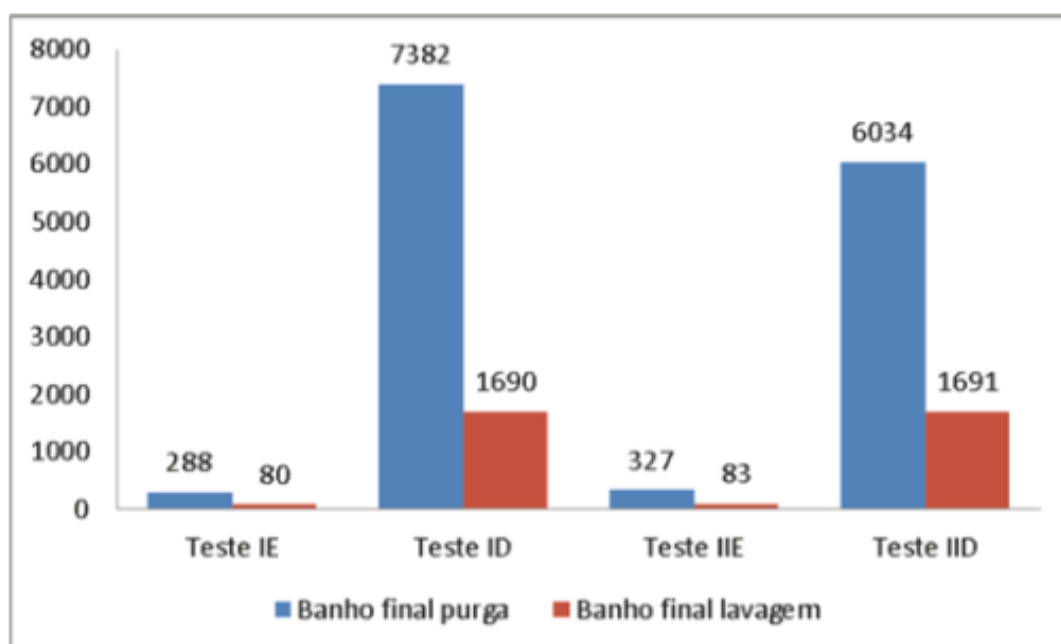


Figura 4. Valores de sulfato em $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ ao final da purga e do banho de lavagem após a purga.

TECNOLOGIA

A figura 5 mostra os resultados referente às etapas de piquel e curtimento. Nos testes IE e ID realizou-se o piquel com ácido sulfúrico como fonte de sulfatos. Nos processos de piquel IIE e IID não foram utilizados produtos contendo sulfato em sua composição. O processo de curtimento foi igual em todos testes.

Analisando-se os resultados da Figura 5, verifica-se que o sulfato utilizado na desencalagem dos testes ID e IID contribuiu para maiores valores de sulfato nos banhos de piquel dos respectivos testes. Conforme o esperado, nos testes IIE e IID a não utilização de ácido sulfúrico no piquel contribuiu para menores valores de sulfato nos banhos residuais de curtimento.

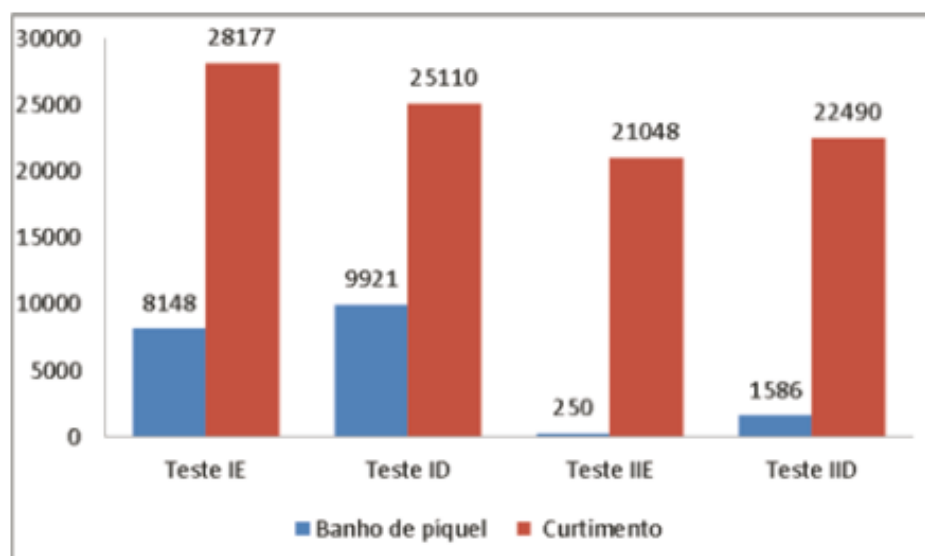


Figura 5. Valores de sulfato em $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ ao final do piquel e do curtimento.

Tabela 8: Valores de Cr_2O_3 determinados nos processos de curtimento

	Teste IE	Teste ID	Teste IIE	Teste IID
Curtimento Cr_2O_3 mg/L	19109	15159	20398	20704
Curtimento Cr_2O_3 %	1,91	1,52	2,04	2,07

A fim de avaliar o menor valor de sulfato no banho residual de curtimento do teste ID quando comparado ao teste IE, foram analisados também os teores de Cr_2O_3 nos banhos e estes estão apresentados na Tabela 8.

Os valores de Cr_2O_3 determinados nos banhos de curtimento mostram a probabilidade de existir uma interação (mascaramento) entre o sulfato e os sais de cromo, o que incrementaria o seu aproveitamento no curtimento.

4. Considerações Finais

Neste comparativo foi verificado que a redução de sulfatos nas etapas de desencalagem e piquel pode ser tecnicamente viável. Novos trabalhos devem ser realizados com a finalidade de mensurar a presença de sulfato nas etapas de recurtimento. Também a

influência da presença de sulfato nas etapas de desencalagem e piquel sobre a fixação do cromo no curtimento deve ser mais explorada.

Considerando que atualmente a reciclagem e reaproveitamento de banhos da etapa de curtimento é uma prática implementada em diversas indústrias que processam peles até o estágio de *wet-blue*, e que o sulfato gerado neste estágio permanece em circuito fechado, maior atenção deve ser dada as etapas de desencalagem, purga e piquel visando a redução da presença deste ânion nos banhos residuais destas etapas e sobre as peles.

5. Bibliografia

FERREIRA, B. C., LIMA, R. M., LEÃO, V. A. Remoção de sulfatos de efluentes por precipitação. Revista Engenharia Sani-

tária e Ambiental. v. 16 nº4. Out/dez 2011. P.361-368.

INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES. Pollution values from tannery processes under conditions of good practice. Disponível em: <http://www.iultcs.org/pdf/IUE6_2008.pdf>. Acesso em: 19 ago. 2013.

METCAL & EDDY. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. McGraw-Hill Professional. 2003.

PIVELLI, R. P. Influência de altas concentrações de sulfatos no tratamento por lodos ativados. Revista SANEAS. Sabesp Publicações. São Paulo. Janeiro 2002.



Filiada à IULTCS

Impresso Especial

ABOTIC
CORREIOS

EDIÇÃO 229
JULHO/AGOSTO/2013
ISSN 0103-5827
ANB XXXIX

Revista do

COURO

Revista da Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro



Um olhar preciso



Creating Innovation

Certificada ISO 9001/ISO 14001

