



Acta Scientiarum. Technology

ISSN: 1806-2563

eduem@uem.br

Universidade Estadual de Maringá

Brasil

Moreira da Silva, Fábio; Maribondo da Silva Ramos, Fabrícia; da Costa, Antonio Carlos Augusto;  
Granhen Tavares, Célia Regina

Biolixiviação de metais do lodo de curtume em duas etapas: influência do pH

Acta Scientiarum. Technology, vol. 31, núm. 2, 2009, pp. 167-173

Universidade Estadual de Maringá

Maringá, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=303226524007>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

## Biolixiviação de metais do lodo de curtume em duas etapas: influência do pH

**Fábio Moreira da Silva<sup>1\*</sup>, Fabrícia Maribondo da Silva Ramos<sup>1</sup>, Antonio Carlos Augusto da Costa<sup>2</sup> e Célia Regina Granhen Tavares<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. <sup>2</sup>Escola de Química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. \*Autor para correspondência. E-mail: fmseng@gmail.com

**RESUMO.** O presente trabalho avaliou a influência do pH final sobre a biolixiviação de Cr e outros metais do lodo de curtume, utilizando um sistema com a separação das etapas de oxidação biológica do enxofre elementar e de lixiviação do resíduo. A concentração de enxofre elementar foi de 5 g L<sup>-1</sup>. O pH final de biolixiviação variou de 3,0 a 1,0. A concentração de sólidos do lodo de curtume lixiviado foi de 100 g L<sup>-1</sup> e as temperaturas foram de 298,15 e 308,15 K. As porcentagens de extração de Al, Cr e Zn tiveram acréscimos para menores valores de pH final, enquanto as de Ca decresceram nessas condições. A extração máxima de Cr foi de 70,11% em concentração de sólidos do lodo de 100 g L<sup>-1</sup>, pH final de 1,0 e temperatura de 298,15 K. A fração de Cr ligada aos óxidos de Fe e Mn teve maior variação no teor do metal do que as outras frações, pelas mudanças de pH final. A razão em massa dos metais e do Cr decresceu para menores valores de pH final. A concentração de Cr lixiviado do lodo de curtume, após a biolixiviação em pH final 1,0, foi reduzida a valores satisfatórios.

**Palavras-chave:** biolixiviação, enxofre elementar, Cromo, lodo de curtume.

**ABSTRACT. Bioleaching of metals from tannery sludge in two stages: effect of pH.** The present work assessed the effect of the pH in the bioleaching of Cr and other metals from tannery sludge with stage separation of biologic oxidation of elemental sulfur and leaching of solid waste. The concentration of elemental sulfur was 5 g L<sup>-1</sup>. The final bioleaching pH ranged from 3.0 to 1.0. The concentration of sludge solids was 100 g L<sup>-1</sup> and the temperatures were 298.15 and 308.15 K. The leaching extractions of Al, Cr and Zn increased at lower final pH and the leaching extraction of Ca decreased in this condition. The maximum extraction of Cr was 70.11% at sludge solids concentration of 100 g L<sup>-1</sup>, final pH 1.0 and temperature of 298.15 K. The fraction of Cr bound to Fe and Mn oxides was more affected by changes at final pH than others fractions. The mass ratio of metals and Cr decreased at lower final pH. The concentration of Cr leached from the tannery sludge after the bioleaching at final pH of 1.0 was reduced to satisfactory values.

**Key words:** bioleaching, elemental sulfur, Chromium, tannery sludge.

### Introdução

O lodo gerado pela precipitação de Cr presente nos efluentes de curtimento encontra-se principalmente na forma de Cr (III). O destino adequado deste resíduo é o aterro industrial (CLAAS; MAIA, 1994). A remoção dos traços de Cr (III) e outros metais não precipitados em soluções diluídas tem sido realizada utilizando-se entre outras formas, colunas de troca iônica (BARROS et al., 2002), biosorção por algas (STADELIA et al., 2003; SEOLLATO et al., 2007) e remoção por macrofitas aquáticas (GONÇALVES JUNIOR et al., 2008).

Dependendo das condições do local onde o lodo de curtume contendo Cr é destinado, pode haver risco de oxidação de Cr (III) a Cr (VI) (forma mais tóxica) e, por sua vez, a contaminação da água e do solo (SILVA;

PEDROZO, 2001; FERREIRA et al., 2003; STEPNIWSKAA et al., 2004; ALCÂNTARA et al., 2007).

Além da lixiviação química dos metais com ácidos (SHEN et al., 2001a), outros processos têm sido estudados, como, por exemplo, a lixiviação microbiológica ou biolixiviação. Este processo tem sido empregado para a lixiviação de minérios, para a redução do teor de enxofre do carvão, no tratamento de resíduos industriais minerais, na descontaminação de lodos de esgoto, solos e sedimentos contaminados com metais pesados (BOSECKER, 2001; PRAYUENYOUNG, 2002; LOMBARDI et al., 2006; LEVASSEUR et al., 2006). Dentre os microrganismos envolvidos na biolixiviação, estão as bactérias

acidofílicas, como, por exemplo, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans*, as quais promovem a solubilização dos metais utilizando compostos de Fe (II) ou compostos reduzidos de enxofre como substratos (SUZUKI, 1999; RODRÍGUEZ et al., 2001).

A biolixiviação do lodo de curtume tem sido realizada com a pré-acidificação do resíduo com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  até pH 7, e, em seguida, com a acidificação biológica pela microflora adaptada. As maiores porcentagens de extração de Cr tem ocorrido para baixos valores de pH final de biolixiviação, alcançando pH final de até 1,2 (SHEN et al., 2003; ZHOU et al., 2004; ZHOU et al., 2006).

Chuan e Liu (1996) verificaram que, em uma amostra de lodo de curtume, o Cr estava ligado principalmente aos óxidos de ferro e manganês. Os autores verificaram ainda que as concentrações de Cr e Fe em solução apresentaram relação linear e concluíram que as reações de precipitação e dissolução controlam o processo de extração de Cr do resíduo.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência do pH final de biolixiviação de Cr, e de outros metais, do lodo de curtume, utilizando um sistema com a separação das etapas de oxidação biológica do enxofre elementar e de lixiviação do resíduo. A separação física das etapas visou melhorar o contato da microflora adaptada com o substrato e reduzir a variação de pH da mesma.

## Material e métodos

### Composição do lodo de curtume

O lodo de curtume utilizado nos ensaios de biolixiviação foi proveniente de estação de tratamento de efluentes de uma indústria de couro *wet-blue*, sendo separado por centrífuga após a precipitação de Cr. Este resíduo foi homogeneizado e conservado a 277,15 K.

A composição do lodo de curtume foi determinada a partir das seguintes análises: sólidos voláteis e fixos calcinados a 823,15 K por 4h em mufla (APHA, 1999); nitrogênio orgânico e amoniacal por nitrogênio Kjeldhal (APHA, 1999); teor de metais (Ca, Cr, Cu, Co, Fe, K, Mg, Na e Zn) por espectrofotometria de absorção atômica (equipamento Varian, modelo AA-10), após digestão de 0,5 g de amostra sólida seca com ácido nítrico e clorídrico, conforme APHA (1999); teor de cromo lixiviado utilizando-se uma solução de ácido acético 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  para a lixiviação de 30 g de resíduo seco, em frasco de erlenmeyer de 2 L com agitação magnética constante, adaptando-se a metodologia

descrita pela NBR 10005 (ABNT, 2004b); carbono orgânico total pelo método de oxidação com persulfato, conforme metodologia do equipamento HATCH DR/210; especiação de Cr e Zn, conforme metodologia descrita por Tessier et al. (1979).

### Aclimatação da microflora oxidante de enxofre elementar

A aclimatação da microflora que contém bactérias acidofílicas oxidantes de enxofre elementar foi realizada a partir de lodo aeróbio de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de gelatina, conforme descrito por Blais et al. (1992). Utilizaram-se cerca de 5 L desta microflora adaptada para cada ensaio de biolixiviação. Então, para cada ensaio, preparou-se um total de 6 L de microflora adaptada, e o volume restante (1 L) foi utilizado para nova inoculação em lodo aeróbio fresco, para obter o volume necessário para os experimentos.

A atividade da microflora adaptada para a oxidação de sulfato ferroso ou enxofre elementar foi verificada pela inoculação desta em dois meios de cultura seletivos: meio “9K- $\text{Fe}^{2+}$ ” e o meio “9K-S”.

### Biolixiviação do lodo de curtume

Os ensaios de biolixiviação foram realizados em duplicata, em uma concentração de 100 g  $\text{L}^{-1}$ , temperaturas de 298,15 e 308,15 K e pH final de 1,2 e 3.

O volume total de microflora adaptada utilizado na biolixiviação foi de aproximadamente 1 L, do qual se retirou a solução acidificada colocada em contato com o resíduo, aproximadamente 100 mL. A concentração de lodo de curtume foi determinada pela relação entre a massa de lodo de curtume (base seca) e o volume de solução acidificada colocada em contato com o mesmo.

A microflora adaptada foi mantida em incubadora em temperatura de 298,15 K e agitação de 200 rpm, até atingir o pH próximo de 2,0. Antes de cada ensaio, retiraram-se da microflora adaptada cerca de 100 mL de amostra para análise de metais por espectrofotometria de absorção atômica.

Para a realização dos ensaios de biolixiviação, adicionou-se, em condições estéreis, 1 L de microflora adaptada em um erlenmeyer de 2 L contendo 5,0 g de enxofre elementar esterilizado. Deste volume, retiraram-se cerca de 100 mL de solução acidificada (sem substrato), que foi colocado em um erlenmeyer de 250 mL contendo uma massa determinada de lodo de curtume úmido. Estes frascos, um contendo lodo de curtume e o outro com a microflora adaptada mais substrato, foram mantidos em incubadora, em 200 rpm e na temperatura determinada para cada ensaio. Após a

estabilização do pH da solução contendo o lodo de curtume, em ambiente estéril, mediu-se o volume dela e separou-se o lixiviado por centrifugação a 5.000 rpm, que foi, então, adicionado à microflora adaptada. Esta foi homogeneizada e mediu-se o pH e o potencial de oxirredução. Após o substrato decantar, cerca de 100 mL de solução acidificada foram separados e colocados novamente em contato com o lodo de curtume. Esse procedimento foi realizado até que o pH final da solução contendo o resíduo atingisse o valor determinado para o ensaio, mantendo-se em contato por mais 24h para verificar a estabilidade do pH no valor determinado para o ensaio. Ao final do processo de biolixiviação, centrifugou-se o lodo de curtume para a retirada do lixiviado, que foi adicionado ao frasco erlenmeyer contendo o volume total da microflora adaptada. Esta teve o seu volume determinado para o cálculo da concentração total de cada metal. Por último, retirou-se uma amostra de 100 mL da microflora adaptada, que foi filtrada com membrana de 0,45 µm, acidificada a pH menor que 2,0 e mantida a 277,15 K. Posteriormente, foram realizadas as seguintes análises: sulfato por método turbidimétrico (APHA, 1999); fósforo pelo método de ácido ascórbico (APHA, 1999) e teor de cada metal (Al, Ca, Cr e Zn) por espectrofotometria de absorção atômica, conforme metodologia citada anteriormente.

Dois controles foram preparados para os ensaios de biolixiviação do lodo de curtume:

- no primeiro, utilizou-se microflora adaptada estéril para avaliar a acidificação biológica do resíduo. Em um frasco de erlenmeyer de 2 L, adicionou-se substrato (5,0 g de enxofre elementar) e microflora adaptada (1 L) estéreis. Em outro frasco de 250 mL contendo lodo de curtume, foi adicionado um volume de cerca de 100 mL da microflora adaptada estéril, conforme o procedimento dos ensaios de biolixiviação descrito anteriormente; no segundo, cerca de 1 L de microflora adaptada oxidante de enxofre elementar foi adicionada a um frasco de erlenmeyer de 2 L sem o substrato, para avaliar a oxidação do substrato. Em um frasco de erlenmeyer de 250 mL contendo uma quantidade em massa de lodo de curtume, cerca de 100 mL da microflora adaptada foram adicionados, conforme o procedimento de biolixiviação descrito anteriormente.

Após a biolixiviação, realizou-se a extração do residual de lixiviado (solução contendo os metais) retido nos sólidos do lodo de curtume, misturando-se, ao resíduo, água deionizada por cinco vezes, na proporção de 10 mL de água deionizada por grama inicial do resíduo no ensaio (em base seca). Após

cada lavagem, o lodo de curtume foi submetido à filtração e seco em estufa a 378,15 K por 24h. Então, realizou-se a especiação de Cr e Zn do resíduo final, conforme metodologia descrita por Tessier et al. (1979). Este método de especiação considera os metais distribuídos nas seguintes frações: trocável; ligado aos carbonatos; ligado aos óxidos de ferro e manganês; ligado a matéria orgânica e residual.

Após a biolixiviação e a lavagem com água, o teor de cromo lixiviado do lodo de curtume foi determinado somente para os ensaios realizados em uma concentração de lodo de curtume de 100 g L<sup>-1</sup>, pH final de 1,0 e temperaturas de 298,15 e 308,15 K, tendo em vista a grande quantidade em massa necessária. Utilizaram-se, aproximadamente, 30 g de massa seca do resíduo e solução de ácido acético para a extração, adaptando a metodologia descrita na NBR 10005 (ABNT, 2004b).

## Resultados e discussão

### Caracterização do lodo de curtume

A composição do lodo de curtume é apresentada na Tabela 1. Conforme esses resultados, o lodo de curtume apresentou as seguintes características:

**Tabela 1.** Composição do lodo de curtume em base seca.

Parâmetro	Valor
Sólidos voláteis (S.V.) (%)	52,69
Sólidos fixos (S.F.) (%)	47,31
Carbono orgânico total (%)	16,37
Nitrogênio (orgânico e amoniacal) (%)	3,50
Sulfato (%)	4,83
Ortofósforo (%)	0,25
Cromo lixiviável (mg L <sup>-1</sup> )	9,0
Metais (mg kg <sup>-1</sup> lodo)	
Al	3.549
Ca	375.812
Cr	44.159
Fe	3.170
K	1.900
Mg	2.400
Na	9.000
Zn	139,6

- teor dos metais em ordem percentual decrescente: Ca, Cr, Na, Al, Fe, Mg, K e Zn;

- Co e Ni não foram detectados na análise do resíduo realizada;

- elevada alcalinidade, com pH do lodo de curtume em água deionizada de 8,0 a 8,5 para concentrações de lodo de curtume de 10, 55 e 100 g L<sup>-1</sup>;

- teores de sólidos fixos e voláteis próximos;

- teores de carbono orgânico total, nitrogênio e fósforo bastante próximos aos verificados para alguns lodos de estações de tratamento de esgoto aplicados ao solo no Brasil (ANDREOLI et al., 2001);

- concentração média inicial de Cr lixiviável no

lodo de curtume de 9,0 mg L<sup>-1</sup>, caracterizando toxicidade quanto a este parâmetro, uma vez que o limite estabelecido é de 5 mg L<sup>-1</sup>, segundo o Anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004a). Dessa forma, apesar da elevada alcalinidade do lodo de curtume, a destinação inadequada desse resíduo pode acarretar a lixiviação de Cr ou, até mesmo, a oxidação de Cr (III) a Cr (VI).

A distribuição de Cr e Zn nas diferentes frações no lodo de curtume inicial é apresentada na Tabela 2. Verificou-se que as maiores porcentagens de Cr ocorreram nas frações ligadas aos óxidos de Fe e Mn e nas ligadas à matéria orgânica. Já o Zn estava em maior parte ligado aos óxidos de Fe e Mn e na fração residual.

**Tabela 2.** Distribuição de Cr e Zn nas diferentes frações no lodo de curtume inicial utilizado nos ensaios de biolixiviação.

Metal	Teor de do metal na fração (%)			
	Trocável	Ligado aos carbonatos	Ligado aos óxidos de Fe e Mn	Ligado a matéria orgânica
Cr	0,08	3,73	78,63	14,47
Zn	n.d.*	9,31	59,02	9,58
				21,97

\*n.d.: não detectado.

Chuan e Liu (1996) verificaram que o lodo de curtume utilizado em seus ensaios também apresentou a maior parte do Cr ligado aos óxidos de Fe e Mn (93,14%) e a matéria orgânica (5,98%).

#### Acidificação do lodo de curtume

Os tempos de acidificação biológica do lodo de curtume foram de trinta, sete e quatro dias para os ensaios com pH final de 1, 2 e 3, respectivamente. Não foram verificadas diferenças nestes tempos com a temperatura dos ensaios.

Durante os ensaios de biolixiviação, com o decréscimo do pH da solução acidificada contendo o lodo de curtume, ocorreu aumento do potencial de oxirredução de 300 a 550 mv, favorecendo, assim, a solubilização dos metais.

Em outros trabalhos de biolixiviação do lodo de curtume, foram observados menores tempos de acidificação, em menores concentrações de sólidos do resíduo e com a pré-acidificação deste em pH 7,0. Shen et al. (2003) verificaram um tempo de acidificação de 25,8 dias até pH próximo de 1,0, para a biolixiviação em concentrações de sólidos do lodo de curtume de 60 g L<sup>-1</sup>. Zhou et al. (2004)

verificaram tempos de acidificação de oito dias, para a biolixiviação do lodo de curtume em concentrações de sólidos do lodo mais baixas, 1 a 12 g L<sup>-1</sup>.

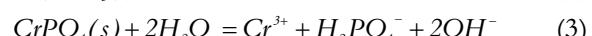
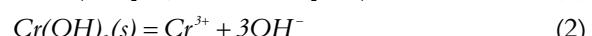
Fatores como a composição do lodo de curtume, maior concentração de substrato e as características da microflora adaptada também podem ter contribuído para diferenças nos tempos de acidificação verificados pelos autores citados e no presente trabalho, além de afetar a biolixiviação dos metais do lodo de curtume.

#### Biolixiviação dos metais do lodo de curtume

##### Alumínio e Cromo

As porcentagens de extração dos metais nos ensaios de biolixiviação são apresentadas na Tabela 3. Os maiores valores de extração de Al e Cr ocorreram para os ensaios em pH final de 1,0. Entretanto, com a mudança de pH final de 3,0 para 2,0, verificaram-se os maiores acréscimos de extração de Al e Cr.

Na biolixiviação de Al e Cr do lodo de curtume, considerou-se a influência das reações de precipitação (1), (2) e (3) destes metais, conforme citado Shen et al. (2001b):



As porcentagens de extração de P, Tabela 3, apresentaram decréscimos para maiores valores de pH final dos ensaios de biolixiviação. Dessa forma, pode ter ocorrido a formação de  $AlPO_4 \cdot 2H_2O(s)$  e  $CrPO_4(s)$ .

A quantidade de Cr no lodo de curtume inicial e em solução foi bem maior que a de P, e provavelmente a formação de  $CrPO_4$  ocorreu em menor quantidade. Então, o  $Cr(OH)_3$  e outros compostos como co-precipitados de Fe e Cr ( $Fe_{1-x}Cr_x(OH)_3$ ) podem ter exercido maior influência durante a biolixiviação do metal. A influência destes compostos no teor de Cr (III), em solução, também foi destacada por Chuan e Liu (1996) e Richard e Bourg (1991). Esses óxidos de Fe e Mn constituem uma das frações avaliadas na especiação de Cr do lodo de curtume.

**Tabela 3.** Porcentagens de extração dos metais e P nos ensaios de biolixiviação (base seca do lodo de curtume).

Lodo de curtume (g L <sup>-1</sup> )	pH	T (K)	Extração (%)				
			Al	Ca	Cr	Zn	P
100	1,0	298,15	73,36 ± 4,64	16,74 ± 1,39	70,11 ± 4,21	62,12 ± 3,72	80,48 ± 1,04
100	2,0	298,15	72,38 ± 1,25	13,88 ± 0,25	51,83 ± 0,93	58,39 ± 2,77	38,50 ± 1,72
100	3,0	298,15	49,69 ± 2,76	21,69 ± 0,78	22,37 ± 2,03	58,01 ± 0,74	13,64 ± 0,29
100	1,0	308,15	66,57 ± 4,93	15,96 ± 0,97	63,80 ± 2,62	65,20 ± 5,14	69,09 ± 1,31
100	2,0	308,15	59,45 ± 1,76	17,83 ± 0,67	42,03 ± 5,80	57,47 ± 1,87	31,46 ± 3,71
100	3,0	308,15	43,85 ± 3,23	20,66 ± 2,28	8,28 ± 1,38	59,48 ± 1,52	18,29 ± 4,78

A distribuição de Cr no lodo de curtume, antes e após biolixiviação, é apresentada na Tabela 4. A fração ligada aos óxidos de Fe e Mn apresentou os maiores decréscimos do teor de Cr no resíduo lixiviado, com a redução do pH final dos ensaios. Já as demais frações do metal (trocável, ligado aos carbonatos, ligado a matéria orgânica e residual) apresentaram menores variações das porcentagens de Cr com a redução do pH final dos ensaios, e também em relação ao teor de Cr no lodo de curtume inicial. Dessa forma, a maior parte do Cr extraído na biolixiviação do resíduo foi proveniente da fração do metal ligada aos óxidos de Fe e Mn.

Shen et al. (2003) também verificaram grandes acréscimos das porcentagens de extração de Al e Cr com a redução do pH final, particularmente de 2,9 a 1,2. Para os ensaios realizados em uma concentração de sólidos de 60 g L<sup>-1</sup>, 298,15 K e pH final de 1,57, verificaram uma porcentagem de extração de 74,4% para o Cr e de 65,9% para o Al. Destaca-se, ainda, que os autores realizaram a biolixiviação dos metais do lodo de curtume em um único reator, sem a separação das etapas de oxidação do substrato, utilizando uma microflora mista (*Acidithiobacillus thioparus* e *Acidithiobacillus thiooxidans*) e uma concentração de substrato (enxofre elementar) de 30 g L<sup>-1</sup>.

Zhou et al. (2004) utilizaram uma microflora mista para a biolixiviação do lodo de curtume, também em um único reator. Estes verificaram grande variação das porcentagens de extração de Cr entre pH 2 e 3, com porcentagens de extração de Cr de 80 a 100% para pH menor que 2,0. Entretanto, os autores utilizaram concentrações mais baixas do resíduo (1, 4, 8 e 12 g L<sup>-1</sup>)

**Tabela 4.** Distribuição de Cr no lodo de curtume inicial e após os ensaios de biolixiviação.

Lodo de curtume (g L <sup>-1</sup> )	pH	T (K)	Teor de Cr no lodo de curtume nas diferentes frações consideradas (%)				
			Trocável	Ligado aos carbonatos	Ligado aos óxidos de Fe e Mn	Ligado a matéria orgânica	Residual
100	1,0	298,15	0,025	0,27	17,31	9,19	2,28
100	2,0	298,15	0,078	0,92	28,23	14,11	1,86
100	3,0	298,15	0,077	1,05	60,34	14,27	1,90
100	1,0	308,15	0,017	0,21	19,75	11,94	1,48
100	2,0	308,15	0,076	0,80	35,67	13,79	1,82
100	3,0	308,15	0,079	0,78	72,27	13,99	1,90
Lodo de curtume inicial			0,080	3,73	78,63	14,47	3,06

**Tabela 5.** Distribuição de zinco no lodo de curtume inicial e após os ensaios de biolixiviação.

Lodo de curtume (g L <sup>-1</sup> )	pH	T (K)	Teor de Zn no lodo de curtume nas diferentes frações consideradas (%)				
			Trocável	Ligado aos carbonatos	Ligado aos óxidos de Fe e Mn	Ligado a matéria orgânica	Residual
100	1,0	298,15	n.d.*	n.d.*	6,01	9,25	20,12
100	2,0	298,15	n.d.*	1,25	6,41	8,15	21,35
100	3,0	298,15	n.d.*	1,45	5,14	7,55	21,07
100	1,0	308,15	n.d.*	n.d.*	4,98	6,05	18,51
100	2,0	308,15	n.d.*	n.d.*	9,57	6,70	21,05
100	3,0	308,15	n.d.*	n.d.*	12,16	9,25	22,12
Lodo de curtume inicial			n.d.*	9,31	59,02	9,58	21,97

\*n.d.: não detectado.

do que no presente trabalho.

Após a biolixiviação e a lavagem do lodo de curtume, a concentração de Cr lixiviado foi de 2,09 mg L<sup>-1</sup> e 2,81 mg L<sup>-1</sup> para o resíduo final dos ensaios realizados em concentração de sólidos de 100 g L<sup>-1</sup>, pH final de 1,0 e temperaturas de 298,15 e 308,15 K. Desta forma, estes valores ficaram abaixo do limite de 5 mg L<sup>-1</sup>, segundo o Anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004).

### Zinco

As porcentagens de extração de Zn são apresentadas na Tabela 3. Verificou-se que para menores valores de pH final maiores quantidades de Zn foram lixiviadas. Entretanto, as porcentagens de extração do metal tiveram menores acréscimos do que aqueles verificados para o Al e Cr em menores valores de pH final dos ensaios de biolixiviação.

A distribuição de Zn no lodo de curtume inicial e após biolixiviação é apresentada na Tabela 5. As frações do metal ligadas aos óxidos de Fe e Mn, e aos carbonatos apresentaram os maiores decréscimos do teor do metal no resíduo após os ensaios. Assim, a maior parte do Zn lixiviado foi proveniente destas frações.

Shen et al. (2003) também verificaram aumento de extração de Zn para menores valores de pH final dos ensaios, porém com um comportamento linear da extração em função do pH final de biolixiviação do lodo de curtume para uma faixa de pH de 4 a 1,2. Para os ensaios em concentrações de sólidos do resíduo de 60 g L<sup>-1</sup>, pH final de 1,57 e temperatura de 298,15 K, os autores verificaram porcentagens de extração de Zn de aproximadamente 60%.

## Cálcio

As porcentagens de extração de Ca nos ensaios realizados, apresentadas na Tabela 3, indicam que maiores quantidades do metal foram lixiviadas em pH final de 3,0. As mudanças de pH final dos ensaios acarretaram variações nas porcentagens de Ca lixiviado menores que as verificadas para o Al e Cr; destaca-se, entretanto, que a massa de Ca em solução foi superior à de Al, Cr e Zn.

As concentrações de sulfato foram em torno de 12 g L<sup>-1</sup> para os ensaios realizados em pH final de 1,0, 6,5 g L<sup>-1</sup>, em pH final de 2,0 e 5,3 g L<sup>-1</sup> em pH final de 3,0. Com a redução de pH final dos ensaios a valores próximos de 1,0, ocorreu grande aumento das concentrações de sulfato em solução, o que pode ter contribuído para a formação de precipitados de CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O e, por sua vez, menor porcentagem de extração de Ca. Shen et al. (2001b) destacaram a formação desses precipitados na lixiviação química do lodo de curtume com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A formação do precipitado de CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O é dada pela reação (4):



Da mesma forma que no presente trabalho, Shen et al. (2003) observaram menor variação das porcentagens de extração de Ca com pH final de biolixiviação do lodo de curtume. Os autores observaram, entretanto, extrações em torno de 10% de Ca para uma faixa de pH de 1 a 3, temperatura de 298,15 K e uma concentração de 60 g L<sup>-1</sup>.

## Razões mássicas e concentração dos metais lixiviados

A Tabela 6 representa as relações mássicas de Ca, Al e Zn em relação ao Cr. Para menores valores de pH final dos ensaios, houve aumento de extração de Cr, e as razões mássicas de Ca, Al e Zn pelo Cr apresentaram decréscimo. Dessa forma, a biolixiviação do lodo de curtume a menores valores de pH acarretou aumento do teor de Cr solubilizado em relação aos outros metais, favorecendo a recuperação do metal para a reciclagem (MACCHI et al., 1991; SHEN et al., 2001c).

**Tabela 6.** Razões mássicas entre os metais e Cr no meio líquido ao final da biolixiviação do lodo de curtume.

Lodo de curtume (g L <sup>-1</sup> )	pH	T (K)	Razões mássicas dos metais e Cr (mg mg <sup>-1</sup> )		
			Ca/Cr	Al/Cr	Zn/Cr
100	1,0	298,15	2,0314	0,0841	0,0028
100	2,0	298,15	2,2801	0,1123	0,0036
100	3,0	298,15	8,2499	0,1785	0,0082
100	1,0	308,15	2,1286	0,0839	0,0032
100	2,0	308,15	3,6109	0,1137	0,0043
100	3,0	308,15	21,2443	0,4259	0,0227

## Conclusão

A separação das etapas de oxidação do enxofre elementar e de lixiviação dos metais do lodo de curtume, assim como a utilização de um volume maior de microflora adaptada em relação à massa de lodo de curtume, permitiu a acidificação gradual de maiores concentrações de sólidos do resíduo no segundo reator, sem necessidade de pré-acidificação do mesmo.

O longo tempo de acidificação do lodo de curtume, durante os ensaios de biolixiviação, foi um fator limitante, sendo necessária a sua otimização, principalmente em pH final de 1,0, que apresentou o maior acréscimo.

A biolixiviação em valores de pH final próximos de 1,0 favoreceu a extração de Al, Cr e Zn, enquanto a extração de Ca foi maior em pH final próximo de 3,0.

Com a mudança do pH final de biolixiviação, as frações de Cr e Zn ligadas aos óxidos de Fe e Mn apresentaram maior solubilização de Cr e Zn do lodo de curtume.

Em menores valores de pH final, a biolixiviação do lodo de curtume acarretou maior extração de Cr e aumento da razão em massa deste elemento em relação ao Al, Ca e Zn.

Os ensaios de biolixiviação em pH final de 1,0 reduziram a concentração de Cr lixiviado do resíduo final a níveis satisfatórios.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Curtume Independência o fornecimento das amostras de lodo de curtume, à Gellita do Brasil as amostras de lodo aeróbio e ao CNPq o suporte financeiro.

## Referências

- ALCÂNTARA, M. A. K.; AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A.; CANTARELLA, H. Mineralização do nitrogênio em solos tratados com lodos de curtume. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 42, p. 547-555, 2007.
- ANDREOLI, C. V.; VON, S. M.; FERNANDES, F. Disposição do lodo no solo. In: ANDREOLI, C. V.; VON, S. M.; FERNANDES, F. (Ed.). *Lodos de esgotos: tratamento e disposição final*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2001. cap. 8, p. 323-335.
- APHA-American Public Health Association. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 20<sup>th</sup> ed. Washington, D.C.: APHA, 1999.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004:** Resíduos sólidos: classificação: anexo f: concentração: limite máximo no extrato obtido no ensaio de solubilização. Rio de Janeiro, 2004a.

- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10005**: procedimento para obtenção de extrato de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.
- BARROS, M. A. S. D.; ZOLA, A. S.; ARROYO, P. A.; AGUIAR, E. F. S.; TAVARES, C. R. G. Equilibrium and dynamic ion exchange studies of Cr<sup>3+</sup> on zeolites NaA and NaX. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 24, n. 6, p. 1619-1625, 2002.
- BLAIS, J. F.; TYAGI, R. D.; AUCLAIR, J. C. Bioleaching of metals from sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria. **Journal of Environmental Engineering**, v. 118, n. 5, p. 690-707, 1992.
- BOSECKER, K. Microbial leaching in environmental clean-up programmes. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 245-248, 2001.
- CHUAN, M. C.; LIU, J. C. Release behaviour of chromium from tannery sludge. **Water Research**, v. 30, n. 4, p. 932-938, 1996.
- CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre: Senai, 1994.
- FERREIRA, A. S.; CARMARGO, F. A. O.; TEDESCO, M. J.; BISSANI, C. A. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 755-763, 2003.
- GONÇALVES JUNIOR, A. C.; LINDINO, C. A.; ROSA, M. F.; BARICATTI, R.; GOMES, G. D. Remoção de metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo em biofertilizante suíno utilizando macrófita aquática (*Eichornia crassipes*) como bioindicador. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 30, n. 1, p. 9-14, 2008.
- LEVASSEUR, B.; CHARTIER, M.; BLAIS, J. F.; MERCIER, G. Metals removal from municipal waste incinerator fly ashes and reuse of treated leachates. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, n. 5, p. 497-505, 2006.
- LOMBARDI, A.; GARCIA JUNIOR, O.; MENEZES, W. A. N. The effects of bacterial leaching on metal partitioning in sewage sludge. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 22, n. 10, p. 1013-1019, 2006.
- MACCHI, G.; PAGANO, M.; PETTINE, M.; SANTORI, M.; TIRAVANTI, G. A bench study on chromium recovery from tannery sludge. **Water Research**, v. 25, n. 8, p. 1019-1026, 1991.
- PRAYUENYONG, P. Coal biodesulfurization processes. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 24, n. 3, p. 493-507, 2002.
- RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Water Research**, v. 25, n. 7, p. 807-816, 1991.
- RODRÍGUEZ, Y.; BLÁSQUEZ, M. L.; BALLESTER, A.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A. La biolixiviación al comienzo del siglo XXI. **Revista de Metalurgia**, v. 37, n. 5, p. 616-627, 2001.
- SHEN, S. B.; TYAGI, R. D.; BLAIS, J. F. Extraction of Cr(III) and other metals from tannery sludge by mineral acids. **Environmental Technology**, v. 22, n. 9, p. 1007-1014, 2001a.
- SHEN, S. B.; TYAGI, R. D.; BLAIS, J. F. Prediction of metal precipitates in tannery sludge leachate based on thermodynamic calculations. **Environmental Technology**, v. 22, n. 8, p. 961-970, 2001b.
- SHEN, S. B.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y.; BLAIS, J. F. Chromium(III) isolation from acid extract of tannery sludge. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 5, n. 4, p. 185-193, 2001c.
- SHEN, S. B.; TYAGI, R. D.; BLAIS, J. F.; SURAMPALLI, R. Y. Bacterial leaching of metals from tannery sludge by indigenous sulphur-oxidizing bacteria – effect of sludge solids concentration. **Journal of Environmental Engineering**, v. 129, n. 6, p. 513-519, 2003.
- SEOLLATO, A. A.; VEIT, M. T.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A.; PONTEL, E. A. Batch and column removal of nickel from aqueous solutions using the *Sargassum filipendula* brown marine macroalgae. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 29, n. 2, p. 157-163, 2007.
- SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001. (Cadernos de referência ambiental, 5).
- STADELLA, C. C.; POCRIFKA, J. R. O.; COSSICH, E. S. Efeito da utilização de solução tampão sobre a biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p. 77-82, 2003.
- STEPNIEWSKAA, Z.; BUCIORA, K.; BENNICELLI, R. P. The effects of MnO<sub>2</sub> on sorption and oxidation of Cr(III) by soils. **Geoderma**, v. 122, n. 2-4, p. 291-296, 2004.
- SUZUKI, I. Oxidation of inorganic sulfur compounds: Chemical and enzymatic reactions. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 45, n. 2, p. 97-105, 1999.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, G. C.; BISSON, M. Sequencial extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-850, 1979.
- ZHOU, L.; ZHOU, S.; WANG, D.; WANG, S. Removal of Cr from tannery sludge by Acidophilic Thiobacilli. **China Environmental Sciences**, v. 25, n. 1, p. 62-66, 2004.
- ZHOU, S.; ZHOU, L. X.; WANG, S. M.; FANG, D. Removal of Cr from tannery sludge by bioleaching method. **Journal of Environmental Science**, v. 18, n. 5, p. 885-890, 2006.

Received on November 23, 2007.

Accepted on August 12, 2008.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.