

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Remoção de cromo de banhos residuais de
curtimento através de precipitação química
e eletrocoagulação**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bianca Mella

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação

Bianca Mella

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Couro e meio ambiente

Orientadora:
Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação*, elaborada por Bianca Mella, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dra. Marlize Cantelli

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS

Prof^a. Dra. Carmen Serrano

Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Prof. Dr. Jeferson Steffannello Piccin

Universidade de Passo Fundo - UPF

Agradecimentos

Gostaria de aproveitar esse espaço para agradecer a minha mãe e meu pai que sempre estão ao meu lado, fazendo parte de todas as minhas conquistas.

A minha orientadora, professora Mariliz Gutterres pelo apoio e por acreditar nesse trabalho.

Aos colegas e amigos do Departamento de Engenharia Química agradeço por estarem sempre lá para serem amigos e colegas de trabalho.

À minha bolsista de iniciação científica Ana Cláudia Glanert pelo empenho e dedicação.

Aos Curtumes que nos receberam e nos auxiliaram neste trabalho.

A FAPERGS – Programa Pesquisador Gaúcho - Edital 004/2012.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

O cromo, utilizado sob a forma de sulfato básico de cromo no processamento de peles em couros, tem seus efeitos nocivos bem conhecidos quando disposto inadequadamente no meio ambiente, pois se trata de um metal com elevado grau de toxicidade, alta persistência no meio e não biodegradável. Os curtumes empregam grandes quantidades de água para processamento das peles, logo a recuperação do cromo presente nos banhos de curtimento acarretará em uma alternativa ambientalmente correta e economicamente viável, pois evitará que uma maior quantidade de lodo com cromo seja disposta em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP). O atendimento às legislações ambientais também tem sido um desafio para a indústria do couro, pois os parâmetros de lançamento de águas tratadas em corpos receptores estão cada vez mais restritivos, o que incentiva a prática de técnicas para recuperação e reuso dos insumos empregados no processo. Este trabalho visa à remoção do cromo presente em banho de curtimento através de precipitação química e por eletrocoagulação, onde em ambos os métodos, o metal é separado sob a forma de um precipitado insolúvel, seja por meio da adição de alguns agentes alcalinos ou por processos de oxidação e redução de ânodos metálicos. Nos ensaios realizados para precipitação química, observou-se uma remoção eficiente de cromo nas amostras dos banhos de curtimento que atingiu valor de até 99,74 %, obtendo-se concentração final de efluente tratado de 5,3 mg/L de Cr_2O_3 . Já nos ensaios de eletrocoagulação, os melhores resultados foram: 97,76% de remoção com eletrodos de alumínio a 3,0 V e 110 minutos, 69,91% com eletrodos de cobre a 2,0 V e 90,27% com eletrodos de ferro a 2,5 V, ambos em 100 minutos. Após estes processos, o cromo foi empregado novamente como agente curtente no processamento do couro onde todas as peles curtidas com os licores obtidos desses lodos apresentaram bom atravessamento de cromo, pH e teor de cinzas adequados; os couros para os casos de precipitação química e eletrocoagulação com eletrodos de cobre apresentaram boa estabilidade hidrotérmica e, quanto ao teor de cromo, as amostras da precipitação química e eletrocoagulação com cobre e ferro apresentaram a quantidade mínima

exigida por especificações técnicas (2,5% Cr_2O_3 b.s.), porém, a amostra de ferro apresentou coloração escura devido à oxidação do ferro. Pode-se concluir que o curtimento das peles com o cromo recuperado por meio de precipitação química e por eletrocoagulação com eletrodos de cobre apresentaram resultados satisfatórios se comparados ao curtimento com sal de cromo original.

Abstract

The chromium used in the form of basic chromium sulfate in the processing of hides in leather, is well known adverse effects when improperly disposed in the environment, since it is a metal with a high degree of toxicity, high persistence in the environment and not biodegradable. The tanneries employ large quantities of water for processing of hides, so the recovery of chromium from wastewater of tanning step result in an environmentally friendly and economically viable alternative since it will prevent a greater amount of chromium containing sludge to be disposed of in industrial hazardous waste landfill. The compliance with environmental legislation has also been a challenge for the leather industry, because the parameters for the discharge of treated wastewater into receiving water bodies are increasingly stringent, which encourages the practice of techniques for recovery and reuse of chemical inputs in the process. This work aims at the removal of the chromium present in the tanning wastewater through chemical precipitation and electrocoagulation, where in both methods, the metal is separated in the form of an insoluble precipitate, either by the addition of alkali or by some processes oxidation and reduction of metal anodes. In chemical precipitation tests, efficient chromium removal was observed in the samples of wastewaters, reaching values up to 99.74%, as in sample 7, where a final concentration of 5.3 mg/L of Cr_2O_3 was obtained.. In electrocoagulation tests, the best removal efficiency (97.76%) was obtained with aluminum electrodes at 3.0V and 110minutes, followed by iron electrodes at 2.5V (90.27%) and copper electrodes at 2.0V (69.91%) both with 100minutes. After these processes, chromium was used again as tanning agent in the leather processing where all leathers with these sludge liquors obtained showed good crossing chromium, pH and ash content appropriate; the skins tanned with chemical precipitation and copper electrodes showed good hydrothermal stability and the content of chromium, samples of chemical precipitation , copper and iron electrodes showed the minimum amount required by technical specifications (2.5% Cr_2O_3 b.s.), however, the iron sample showed dark coloration due to iron oxidation. It can be concluded that the tanning process with

chromium recovered by chemical precipitation and electrocoagulation with electrodes of copper showed satisfactory results when compared to traditional tanning.

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Sumário | ix |
| Introdução | 14 |
| Revisão Bibliográfica..... | 19 |
| 2.1. O cromo na Natureza e Formas de Contaminação | 19 |
| 2.1.1. O cromo no meio ambiente | 19 |
| 2.1.2. O cromo no homem e nos animais | 21 |
| 2.1.3. Formas de Contaminação Naturais e Antropogênicas (Ar, Solo, Efluentes e Lodo de ETE) | 22 |
| 2.2. Descrição do Processamento de Peles em Couro | 26 |
| 2.2.1. Curtimento com sais de cromo | 31 |
| 2.3. Geração e Tratamento de Efluentes em Curtumes..... | 33 |
| 2.3.1. Geração de Efluentes e contaminantes presentes | 33 |
| 2.3.2. Legislação Ambiental..... | 35 |
| 2.3.3. Alternativas para Aproveitamento de Banhos Residuais de Curtume | 36 |
| 2.3.4. Operações Unitárias no Tratamento de Efluentes de Curtume | 39 |
| 2.3.5. Efluentes contendo cromo e formas de tratamento | 40 |
| 2.4. Precipitação Química no Tratamento de Efluentes..... | 43 |
| 2.4.1. Aplicações ao tratamento de efluentes industriais | 45 |
| 2.4.2. Parâmetros associados à precipitação química..... | 47 |
| 2.4.3. Vantagens e Desvantagens da Precipitação Química..... | 47 |
| 2.5. Eletrocoagulação no Tratamento de Efluentes | 48 |
| 2.5.1. Aplicações ao tratamento de efluentes industriais | 48 |
| 2.5.2. Mecanismos dos processos de eletrocoagulação..... | 50 |
| 2.5.3. Tipo de reatores | 50 |
| 2.5.4. Parâmetros associados ao processo de eletrocoagulação | 53 |
| 2.5.5. Vantagens e Desvantagens da Eletrocoagulação | 54 |
| Materiais e Métodos | 55 |
| 3.1. Análise das Operações das ETES de Curtume | 55 |
| 3.2. Coleta de Amostras de Lodo..... | 55 |
| 3.3. Experimentos de Precipitação Química | 56 |
| 3.4. Experimentos de Eletrocoagulação (EC) | 57 |
| 3.5. Experimentos de Curtimento com Cromo recuperado | 58 |
| 3.6. Métodos Analíticos | 60 |
| 3.6.1. Determinação do teor de cinzas no couro e no lodo | 60 |

| | |
|---|-----------|
| 3.6.2. Determinação de teor de matéria volátil | 60 |
| 3.6.3. Determinação de óxido de cromo no couro e no lodo..... | 61 |
| 3.6.4. Determinação de óxido de cromo em banhos residuais de curtimento | 61 |
| 3.6.5. Análises de metais por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)..... | 61 |
| 3.6.6. Teste de Retração | 62 |
| 3.7. Análise de Custos..... | 62 |
| 3.7.1. Consumo de energia | 63 |
| 3.7.2. Desgaste do eletrodo | 63 |
| 3.7.3. Custos do Tratamento..... | 64 |
| Resultados e Discussões..... | 65 |
| 4.1. Estações de Tratamento de Efluentes de Curtumes | 65 |
| 4.1.1. Descrição das Operações Unitárias das ETEs..... | 66 |
| 4.1.2 Caracterização e Análise dos Lodos Coletados..... | 77 |
| 4.2. Experimentos para remoção de cromo dos efluentes..... | 78 |
| 4.2.1. Caracterização do efluente bruto | 78 |
| 4.2.3. Análise do processo de recuperação do cromo por Precipitação Química ... | 79 |
| 4.2.4. Análise do Processo de recuperação do cromo por Eletrocoagulação | 82 |
| 4.3. Testes para verificar o poder curtente do sal de cromo obtido | 86 |
| 4.4. Análises de custo | 92 |
| Conclusões | 95 |
| Referências Bibliográficas | 98 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Processamento de couro | 30 |
| Figura 2 - Complexo de cromo com o colagênio | 32 |
| Figura 3 – Diagrama de Pourbaix das espécies de cromo. | 47 |
| Figura 4 – Reator monopolar..... | 51 |
| Figura 5 – Reator monopolar em série | 51 |
| Figura 6 – Reator monopolar em paralelo | 51 |
| Figura 7 - Orientação das placas x fluxo | 52 |
| Figura 8 – Efluente bruto de curtimento coletado para os experimentos | 56 |
| Figura 9 - Esquema montado para os experimentos de eletrocoagulação..... | 57 |
| Figura 10 - Fulões de bancada..... | 59 |
| Figura 17 - Fluxograma das ETEs de curtumes | 67 |
| Figura 11 - Caixa de separação de gorduras..... | 68 |
| Figura 12 – Dosagem dos produtos químicos | 69 |
| Figura 13 - Precipitação do cromo sob a forma de hidróxido. | 70 |
| Figura 14 - Leito de secagem de lodo com cromo. | 71 |
| Figura 15 - Lodo Ativado em ETE de curtume..... | 73 |
| Figura 16 – Eutrofização em um decantador..... | 74 |
| Figura 18 - Ensaio de Precipitação química, amostras de 1 a 6. | 80 |
| Figura 19 – Ensaio de Precipitação química, amostras de 7 a 12..... | 80 |
| Figura 20 - Influência do pH na remoção de Cr_2O_3 do banho residual de curtimento por precipitação química..... | 81 |
| Figura 21 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação com eletrodos de alumínio em diferentes tensões. | 83 |
| Figura 22 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação com eletrodos de cobre em diferentes tensões. | 83 |
| Figura 23 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação com eletrodos de ferro em diferentes tensões..... | 84 |
| Figura 24 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação para eletrodos de alumínio em diferentes tensões. | 85 |
| Figura 25 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação para eletrodos de cobre em diferentes tensões. | 85 |

| | |
|--|----|
| Figura 26 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação com eletrodos de ferro em diferentes tensões..... | 86 |
| Figura 27 - Banhos de cromo redissolvidos com ácido sulfúrico dos experimentos. | 87 |
| Figura 28 - Curtimento com cromo recuperado por: a) precipitação química; b) EC com eletrodos de Al; c) EC com eletrodos de Cu; d) EC com eletrodos de Fe; | 88 |
| Figura 29 - Estrutura de uma típica molécula de colagênio | 89 |
| Figura 30 - Ensaio de Retração dos couros PPT (A), Al-Al (B), Cu-Cu (C) e Fe-Fe (D) | 90 |
| Figura 31 – Comparação de custos de precipitação química e eletrocoagulação aplicados ao banho de curtimento..... | 93 |
| Figura 32 - Placas de Al-Al para tensão aplicada de 3,0 V..... | 94 |
| Figura 33 - Placas de Cu-Cu para tensão aplicada de 2,0 V..... | 94 |
| Figura 34 - Placas de Fe-Fe para tensão aplicada de 2,5 V..... | 94 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1– Exemplos de sólidos que contêm cromo | 20 |
| Tabela 2 – Emissões estimadas de cromo para a atmosfera americana a partir de diferentes fontes antropogênicas. | 24 |
| Tabela 3 - Basicidade dos sais de cromo..... | 31 |
| Tabela 4 - Caracterização das águas residuárias de processo de curtume..... | 34 |
| Tabela 5 - Concentração dos principais elementos em águas residuais de processo de curtume. | 35 |
| Tabela 6 - Comparativo de teor de cromo total no resíduo gerado em processos sem e com reciclo de banho de curtimento..... | 38 |
| Tabela 7 – Características da reação de precipitação do hidróxido de cromo..... | 43 |
| Tabela 8 – Formulação básica utilizada nos curtimento com cromo recuperado..... | 59 |
| Tabela 9 – Custos | 64 |
| Tabela 10 - Caracterização dos lodos de curtumes..... | 77 |
| Tabela 14 - Caracterização do banho de curtimento utilizado nos experimentos | 78 |
| Tabela 12 - Resultados da precipitação físico-química do banho residual de curtimento | 81 |
| Tabela 13 – Melhores eficiência de remoção obtida nos testes de eletrocoagulação..... | 86 |
| Tabela 14 – Dados dos banhos de cromo recuperado gerados por cada processo | 87 |
| Tabela 15 - Retração dos couros obtidos nos experimentos..... | 89 |
| Tabela 16 - Determinação de cromo e outros metais nos couros obtidos | 91 |
| Tabela 17 - Análise de Custos – Precipitação Química..... | 92 |
| Tabela 18 - Análise de Custos – Eletrocoagulação | 92 |

Capítulo 1

Introdução

O processo de curtimento de peles no Rio Grande do Sul e no Brasil possui grande importância econômica. Segundo o Brazilian Leather Book, desde 2008, o Brasil é o segundo maior exportador e produtor mundial de couros, com 20,7% do mercado. A indústria do couro tem dado crescente atenção e vem empreendendo esforços para tratar os efluentes líquidos e dar uma destinação adequada aos lodos e resíduos gerados nos processos.

Os curtumes consomem elevadas quantidades de água para a produção do couro, cerca de 30 a 40 litros por quilo de pele processada. Entre as principais características dos efluentes gerados em curtumes, destacam-se altas demandas biológicas de oxigênio (DBO), demandas químicas de oxigênio (DQO), elevadas concentrações de sólidos em suspensão, nitrogênio orgânico, sulfetos e cromo nos efluentes do processo (COOPER *et al.*, 2011). A maioria desses compostos é removida quando são aplicados processos eficientes nas estações de tratamento de efluentes (ETEs).

Existe uma grande preocupação em relação ao grau de tratamento e ao destino final dos efluentes e sobre quais serão as consequências no meio ambiente na qualidade das águas receptoras. Tendo em conta estes aspectos, os estudos, critérios, projetos, relativos ao tratamento e à disposição final dos efluentes deverão ser precedidos de cuidados especiais que garantam a depuração adequada dos efluentes, e igualmente a manutenção e melhoria dos usos e da qualidade dos corpos receptores (JORDÃO *et al.*, 2011).

Por outro lado, no Brasil, resíduos contendo cromo são considerados resíduos

perigosos classificados como Classe I, de acordo com a ABNT NBR 10.004 (2204) e devem ser dispostos em aterros especiais (ARIPs). Isto se aplica aos farelos e cortes de couro *wet-blue*, semi-acabados e acabados e aos lodos gerados nas estações de tratamento de efluentes.

O curtimento de peles com sais de cromo é o método mais amplamente empregado, geralmente o cromo utilizado no processamento do couro está na forma de sulfato básico de cromo (CrOHSO_4) e é analisado na forma de óxido de cromo.

Segundo Gutterres (2011), o curtimento ao cromo é relativamente econômico e tem uma tecnologia bem estabelecida. Couros com cromo são catiônicos e tem boa afinidade com a maioria dos produtos químicos utilizados em estágios pós-curtimento (recurtimento, tingimento e engraxe). Isto significa que eles irão responder bem a qualquer acabamento ou tratamento de superfície, dando, couros acabados com boas resistências durante o uso. Propriedades destacadas dos couros curtidos ao cromo são, por exemplo, sua boa estabilidade química, versatilidade nas propriedades físicas (maciez, elasticidade), tingimentos e acabamentos com cores brilhantes, alta estabilidade hidrotérmica e dimensional.

Atualmente, nenhum agente curtente é capaz de substituir completamente o sulfato básico de cromo na produção de toda gama de artigos com qualidade, custos de fabricação competitivos e facilidade de execução similar (SAMMARCO, 2006, GUTTERRES, 2011).

Considerando o teor de cromo nos banhos residuais, é relevante o desenvolvimento de técnicas adequadas que visem à recuperação e o reciclo do cromo presente nos banhos residuais de curtimento. A remoção do cromo presente nos banhos de curtimento possibilita o reuso dessas águas no processo, podendo ser empregadas nos banhos de piqué ou de curtimento e o cromo recuperado é passível de ser recuperado e utilizado novamente como matéria-prima no processamento das peles em couro.

Para Aquim (2009), o reuso de água no curtimento, além de economizar água limpa empregada, propõe o reaproveitamento de um banho com cromo que seria tratado e descartado ao meio ambiente, maximizando assim o aproveitamento deste insumo. A proposta de reuso direto de banhos com cromo tem sua importância denotada devido ao cromo ser um elemento químico de grande impacto ambiental.

Tendo em vista a preocupação ambiental com a quantidade de água empregada no processamento das peles, os efluentes líquidos e resíduos sólidos que contém cromo, pesquisadores do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) tem se preocupado em desenvolver estudos na área de tecnologias limpas para melhorar os processos industriais, tratar eficientemente os efluentes e dispor adequadamente estes resíduos.

Para a produção de couros são necessários quatro componentes principais: água, pele, produtos químicos e energia. As peles são submetidas a diversos tratamentos químicos e mecânicos a fim de obter-se o produto com as características desejadas (PICCIN, 2013).

Segundo Gutterres e Aquim (2013), a implementação de técnicas de reuso de águas requer o estabelecimento de “*guidelines*”, critério, padrões e procedimentos para regular as práticas de reuso. Os pesquisadores do LACOURO testaram com eficácia o reuso direto de águas de banhos do processamento do couro durante a fase de ribeira (GUTTERRES *et al.*, 2008 e 2010; SEVERO, 2007; PASSOS, 2007) e de curtimento (AQUIM e GUTTERRES, 2012).

Em trabalho realizado por Aquim (2009), em 9 testes de curtimento de pele integral em escala industrial determinou-se valor médio de $3,19 \pm 0,71$ g/L de Cr_2O_3 nos banhos residuais.

Fuck (2008) relatou as substâncias de uso restritivo no couro e verificou a influência dos fatores críticos e insumos que podem levar a oxidação do cromo trivalente a seu estado hexavalente.

Mella *et al.* (2012) e Cooper *et al.* (2011) realizaram um levantamento das principais operações unitárias aplicadas no tratamento de efluentes de curtumes do Estado do Rio Grande do Sul, as quais consistem de operações de pré-tratamento, de tratamento físico-químico de coagulação/floculação seguido de sedimentação e de tratamento biológico por sistema de lodos ativados seguido de sedimentação. Já Baur (2012), analisou as contaminações por nitrogênio de banhos residuais de ribeira, curtimento e acabamento molhado.

Com relação ao farelo do rebaixamento do couro curtido com cromo, as seguintes alternativas testadas mostraram-se viáveis: obtenção de compósitos

combinando o farelo com polímeros termoplásticos (GUTTERRES, 1996), descromagem química e enzimática do resíduo (AMARAL, 2008) e recuperação de cromo da cinza de incineração deste resíduo (PEREIRA, 2006; DETTMER *et al.*, 2010a e 2010b).

Muitos métodos são utilizados para remover metais pesados de efluentes como: precipitação química, troca iônica, adsorção, osmose reversa, coagulação-floculação, eletrocoagulação, flotação, filtração por membranas, etc. (FU *et al.*, 2011; KURNIAWAN *et al.*, 2006).

A precipitação química é um método efetivo e largamente utilizado em processos industriais (KU e JUNG, 2001), pois se trata de um processo relativamente simples e com custo operacional baixo. No processo de precipitação, o produto dosado reage com os íons metálicos dissolvidos e estes são convertidos a um precipitado insolúvel. O precipitado pode ser separado da água através de sedimentação ou filtração e a água tratada pode ser reutilizada ou descartada (FU *et al.*, 2011).

O processo de eletrocoagulação ocorre quando o ânodo de sacrifício sofre oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre redução, ocorrendo formação de íons hidroxilas, através da hidrólise da água. Estes íons metálicos combinam-se com os íons hidroxila e acabam formando os hidróxidos metálicos (BENSADOK *et al.*, 2007).

No caso do cromo, ele precipita sob a forma de hidróxido de cromo III. Após sedimentação, este cromo uma vez redissolvido com ácido forte, sob adição controlada, pode ser empregado novamente como insumo no processo de curtimento.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi realizar testes para avaliar a eficiência de remoção do cromo presente em banhos residuais de curtimento através de processos físico-químico a partir da adição de um agente alcalino e, de eletrocoagulação empregando placas de cobre, alumínio e ferro em diferentes tensões, levando em consideração o aspecto econômico. Além disso, apresentar um panorama das operações unitárias envolvidas no tratamento de efluentes dos curtumes do estado do Rio Grande do Sul e verificar a geração do lodo proveniente das etapas de curtimento e recurtimento.

Para a remoção do cromo através do processo físico-químico dosou-se hidróxido de sódio (NaOH) em ensaios de *jar-test* variando o volume do coagulante utilizado. O

processo de eletrocoagulação foi executado também em escala laboratorial em reator feito de vidro onde se variou a tensão aplicada utilizando eletrodos de alumínio, cobre e ferro. Após a precipitação do cromo em ambos os processos, foi feita a redissolução do metal com ácido forte e a reutilização deste licor de cromo no curtimento de peles piqueladas, a fim de verificar o poder de curtimento deste sal recuperado.

Para avaliar as operações unitárias que estão sendo mais empregadas nos curtumes do Estado do Rio Grande do Sul foram realizadas visitas técnicas e se procedeu à coleta de amostras de lodo contendo cromo de quatro curtumes para realização de análises do teor de cromo.

O presente trabalho está estruturado nos 5 capítulos:

No capítulo 1 é feita uma introdução sobre a pesquisa realizada. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica, onde serão abordadas as formas em que o cromo é encontrado na natureza, bem como suas maneiras de contaminação. É feita uma breve descrição do processamento das peles em couro utilizando o cromo como agente curtente, podendo-se então, verificar os efluentes gerados avaliando suas formas de tratamento e alternativas para aproveitamento. Também são apresentados os processos para remoção de cromo, dando uma maior ênfase na precipitação físico-química e na eletrocoagulação, que são o objeto de estudo neste trabalho com o objetivo de reaproveitar o cromo novamente no processo produtivo.

No capítulo 3 é apresentada a parte experimental do trabalho, onde são descritos as metodologias dos procedimentos realizados. No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos e a discussão dos mesmos. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais e as sugestões para continuidade deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados os conceitos necessários para o desenvolvimento e o melhor entendimento deste trabalho. Num primeiro momento será apresentada uma breve revisão sobre as formas em que o cromo é encontrado na natureza, bem como suas maneiras de contaminação, seguida por uma breve descrição do processamento das peles em couro utilizando o cromo como agente curtente. Na sequência são descritos os efluentes gerados, suas formas de tratamento e alternativas para aproveitamento, considerando aspectos da legislação ambiental vigente. Por fim, serão abordados os processos de remoção do cromo a partir da precipitação físico-química e da eletrocoagulação, que são objeto de estudo neste trabalho visando seu reaproveitamento no processo produtivo.

2.1. O cromo na Natureza e Formas de Contaminação

Cromo é encontrado em todas as fases no ambiente, incluindo ar, água e solo, e suas diversas formas químicas são poluentes com graves implicações para o meio ambiente e a saúde humana.

2.1.1. O cromo no meio ambiente

O Cr (VI) é considerado o tipo mais tóxico de cromo e geralmente ocorre associado com oxigênio na forma de cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). O Cr (III) é a forma menos móvel, menos tóxica e é encontrado principalmente ligado à

matéria orgânica no solo e em ambientes aquáticos (SHANKER e VENKATESWARLU, 2011).

Em ambientes terrestres, a concentração de cromo varia de 2 a 90 ppm em rochas graníticas, 1.000 a 3.400 ppm em rochas ultramáficas e 30 a 590 ppm em xisto e argila (HSDB, 2000). Estas concentrações variam de acordo com a natureza da rocha ou seguimento, conforme pode ser observado na Tabela 1:

Tabela 1– Exemplos de sólidos que contêm cromo

| Tipo de sólido | Concentração típica ($\mu\text{mol/g}$) |
|---|--|
| Litosfera | 2,4 |
| Granito | 0,4 |
| Carbonato | 0,2 |
| Sedimentos em águas marinhas profundas | 1,8 |
| Matéria fluvial suspensa | 3,6 |

Fonte: Adaptado de Richard & Bourg (1991)

No ar atmosférico, as concentrações de cromo encontradas são menores que 0,1 mg/m³, e em água não contaminada os valores estão na faixa de 1,0 mg/L. Na água do mar as concentrações encontradas estão numa faixa entre 1 e 10 mg/kg, sendo que o nível permitido em água potável é de 50 mg/kg. Na maioria dos solos, o cromo é encontrado em baixas concentrações (2 - 60 mg/kg) e somente uma fração desse cromo está disponível para as plantas (WHO, 1988).

Nas plantas a concentração de cromo está principalmente associada à presença de formas solúveis do elemento no solo. Na forma hexavalente o cromo aparece como um ânion solúvel que penetra facilmente através da membrana celular, possuindo uma forte ação tóxica já que é um poderoso agente oxidante. Por sua vez, o Cr (III) somente se apresenta na forma solúvel em valores de pH menores do que aqueles normalmente encontrados em sistemas biológicos ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular, que possuem pouca mobilidade através da membrana celular (SILVA *et al.*, 2001).

Segundo Dossiê sobre Cromo elaborado por Gutterres *et al.* (2011), as consequências ambientais do aumento nas concentrações de cromo incidem principalmente sobre espécies aquáticas desde algas até organismos superiores por difusão passiva. Normalmente o cromo acumula-se nas guelras, brônquios, vísceras cerca de 10 a 30 vezes mais, comparados ao acúmulo no coração, pele, escamas e músculos de peixes. Fatores ecológicos, o estado da espécie e sua atividade, podem determinar a bioacumulação.

A absorção destas espécies de cromo pelas plantas ocorre por diferentes mecanismos. A absorção de Cr (VI) ocorre de forma ativa já que a aplicação de inibidores metabólicos à solução nutritiva diminui este processo. Porém, a absorção de Cr (III) ocorre por osmose através das raízes. O Cr (VI) é considerado a forma mais tóxica também para as plantas, independente das condições do meio. Já o Cr (III) apenas apresenta efeitos tóxicos em meios muito ácidos, pois sua biodisponibilidade é muito reduzida em pH superior a 5,0 (SILVA *et al.*, 2001).

2.1.2. O cromo no homem e nos animais

O cromo trivalente é um elemento essencial à nutrição humana. Este nutriente desempenha papel importante no metabolismo de glicose, gorduras e proteínas. Acredita-se que a forma biologicamente ativa do complexo de cromo (III) orgânico facilite a interação da insulina com seus receptores celulares (GUTTERRES *et al.* 2011). Também já foram identificados casos de arteriosclerose e lesões na aorta relacionados à deficiência de cromo em ratos e coelhos. Porém, os efeitos benéficos deste elemento devem ser considerados com cautela. Doses acima das adequadas podem provocar intoxicação e uma série de doenças (SILVA, *et al.*, 2001).

A principal via de exposição da população em geral é a ingestão de alimentos e água, enquanto na exposição ocupacional é a inalação, também podendo ocorrer dermatites por contato. Os compostos de Cr (IV) são mais tóxicos aos humanos do que o Cr (III). A exposição aguda ao Cr (IV) produz náuseas, diarreias, danos no fígado e rim, hemorragias internas, dermatites e problemas respiratórios, enquanto que a exposição aguda ao Cr(III) raramente reflete em efeitos tóxicos (GUTTERRES *et al.* 2011).

Para o homem, o Cr (VI) é considerado como uma substância carcinogênica. Diversos estudos comprovaram o aparecimento de câncer de pulmão devido à exposição de trabalhadores a Cr (VI). O Cr (III) é considerado como um nutriente essencial e relativamente não tóxico para humanos e mamíferos. No entanto, o Cr (III) pode oxidar-se na natureza, transformando-se assim na sua forma mais tóxica (SILVA, *et al.*, 2001).

2.1.3. Formas de Contaminação Naturais e Antropogênicas (Ar, Solo, Efluentes e Lodo de ETE)

Entre as fontes naturais de contaminação ambiental estão os incêndios florestais e as erupções vulcânicas. Em áreas onde ocorrem depósitos significativos de cromo, as fontes de água podem apresentar concentrações superiores a 50,0 µg/L, valores estes que ultrapassam os padrões nacionais e internacionais para água potável de 0,05mg/L (WHO, 1988).

As principais atividades humanas na qual o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente, são: emissões decorrentes da fabricação do cimento; construção civil, devido aos resíduos provenientes do cimento; soldagem de ligas metálicas; minas e fundições; manufatura do aço e ligas; indústria de galvanoplastia; lâmpadas; lixos urbano e industrial; incineração de lixo; cinzas de carvão; curtumes e fertilizantes; preservativos de madeiras (HSDB, 2000; ATSDR, 2000; WHO, 1988). Nestes processos ou fontes de contaminação, o cromo aparece nas formas trivalente, hexavalente e elementar (SILVA *et al.*, 2001).

A utilização de resíduos sólidos, como o lixo doméstico e aqueles procedentes da agricultura em processos de compostagem, gera fontes riquíssimas de elementos metálicos, sendo o lixiviado oriundo destes processos ricos em metais (GROSSI, 1993).

Conforme publicado no ranking da ONG ambiental *Blacksmith Institute* (2010) as 10 cidades mais poluídas do mundo. Os dois primeiros lugares são da China, com a poluição devido às minerações de carvão, chumbo e outros metais pesados. O terceiro lugar corresponde à Índia, em Sukinda, devido à mineração de cromo, onde a população potencialmente afetada é de 2,6 milhões (GUTTERRES *et al.* 2011).

Portanto, o manejo inseguro e não apropriado e, principalmente, a disposição inadequada de certos resíduos que contém substâncias químicas, potencialmente tóxicas, vêm acarretando situações críticas de degradação ambiental e sérios riscos à saúde. Se esses resíduos são lançados sem controle no solo podem resultar na contaminação desse local, constituindo-se num exemplar do que se denominam “áreas contaminadas” (GÜNTHER, 1999).

a) Ar

Os incêndios florestais e as erupções vulcânicas são fontes naturais de contaminação ambiental no ar.

Cr (VI) é liberado para a atmosfera a partir de fontes industriais, por exemplo, plantas de produção de ferro-cromo, plantas de cromagem, usinas de energia, incineradores, usinas de cimento e processos de soldagem (WERNER *et al.*, 2007).

Sob condições normais, o cromo (III) e o cromo metálico são relativamente não reativos na atmosfera, mas o cromo hexavalente no ar pode reagir com materiais particulados ou poluentes gasosos para formar cromo (III) (WHO, 1988).

Com o surgimento de novas tecnologias e sistemas antipoluição, as concentrações caíram drasticamente. Como, por exemplo, em usinas de queima de carvão onde as concentrações de cromo no gás emitido eram de 0,22 - 2,2 mg/m³, caíram para 0,018-0,5 mg/m³ graças ao sistema de tratamento dos materiais particulados e gases (HSDB, 2000).

Segundo o ATSDR (2000), foram liberados para o ambiente mais de 14 mil toneladas de cromo em 1997. A agência americana *Environmental Protection Agency*, listou em 1990, as quantidades liberadas por fontes antropogênicas, nos Estados Unidos, especificando a porcentagem de cromo hexavalente. Percebe-se que a concentração de cromo no ar pode ser maior em áreas vizinhas a indústrias, conforme Tabela 2:

Tabela 2 – Emissões estimadas de cromo para a atmosfera americana a partir de diferentes fontes antropogênicas.

| Categoria da Fonte | Número estimado de fontes | Emissão de cromo (t/ano) | Estimativa de cromo hexavalente (%) |
|---|----------------------------------|---------------------------------|--|
| Combustão de carvão e óleo | Muitas | 1.723 | 0,2 |
| Síntese de substâncias químicas (cromo derivados) | 2 | 18 | 67 |
| Torres de resfriamento nas sínteses químicas | 2.039 | 43 | 100 |
| Torres de resfriamento no refino de petróleo | 475 | 32 | 100 |
| Produção de aço | 18 | 103 | 2,2 |
| Galvanoplastia | 4.000 | 700 | 100 |
| Torres de resfriamento na ind. têxtil | 51 | 0,1 | 100 |
| Produção de refratários | 10 | 24 | 1,3 |
| Produção de ferrocromo | 2 | 16 | 5,4 |
| Incineração de lodo de esgoto | 133 | 13 | <0,1 |
| Torres de resfriamento de tabaco | 16 | 0,2 | 100 |
| Refino de minério de cromo | 6 | 4,8 | <0,1 |
| Torres de resfriamento de pneus e borracha | 40 | 0,2 | 100 |
| Torres secundárias de resfriamento | 38.00 | 7,2 – 2006 | 100 |
| Produção de cimento | 145 | 3 | 0,2 |
| Incineração de resíduos municipais | 95 | 2,5 | 0,3 |

Fonte: ATSDR (2000)

b) Solo

Segundo Dyminski (2006), os fatores que intervêm no transporte de substâncias em solos são: (a) características do contaminante (solubilidade, densidade, concentração, pH, DBO, DQO, etc.); (b) características do solo pelo qual ele percola (granulometria, mineralogia da fração argila, permeabilidade, matéria orgânica, etc.); (c) características do ambiente (tempo de exposição do solo ao contaminante, presença de microrganismos, condições hidrogeológicas, condições aeróbicas/anaeróbicas e temperatura). A temperatura pode alterar a permeabilidade do solo (muda a viscosidade do fluido), a velocidade de reações químicas e a solubilidade do contaminante. A área

atingida pelo contaminante, bem como a maneira como ele se desloca no subsolo, caracteriza a chamada “pluma de contaminação”.

De acordo com Günther (1999), as atividades industriais figuram como importantes fontes de contaminação de áreas, principalmente os processos que empregam ou produzem substâncias perigosas e, conseqüentemente, geram resíduos perigosos. Neste aspecto, ocupam um papel destacado a indústria química e petroquímica e a indústria metalúrgica.

A concentração do cromo no solo depende de alguns fatores: o tipo de processo industrial existente na região, disposição inadequada de resíduos contendo metais pesados no local, etc.

O meio de contaminação no solo por cromo mais comum decorre da maneira inadequada do descarte de resíduos contendo este metal. A forma mais utilizada para disposição final ainda é a disposição em aterros, onde se deve ter um cuidado com a impermeabilização das valas e o tratamento do chorume gerado proveniente da decomposição dos resíduos, que pode ocasionar um vazamento.

c) Efluentes e lodo de ETE

Nos curtumes, assim como na indústria de galvanoplastia, o tratamento dos efluentes industriais gera o lodo, um resíduo sólido que contém além de uma diversa gama de metais, contém cromo. Anteriormente, o lodo era queimado em fornos das indústrias de cimento e os metais incorporados ao mesmo, principalmente cromo e cobalto, provocavam o aparecimento de dermatites alérgicas, quando da manipulação do cimento pelos trabalhadores (ALI, 2001). Atualmente, no Brasil, o tratamento de efluentes de galvanoplastias que contenham cromo exige a sua redução a cromo trivalente, utilizando sulfito ou metabissulfito de sódio. O cromo trivalente resultante é precipitado com hidróxido de sódio e o precipitado é filtrado. O lodo formado está sendo queimado por “plasma”, por meio de um processo desenvolvido pelo IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas. O material resultante apresenta-se na forma de cerâmica vitrificada, de utilização variada, onde o metal se encontra imobilizado (SILVA e PEDROZO, 2001).

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), em seus estudos sobre curtumes do Estado de São Paulo e sobre o processamento de peles em 2005, concluiu que são gerados resíduos líquidos com grande quantidade de contaminantes químicos, os quais, após seu tratamento geram resíduos sólidos ou semi-sólidos (lodos), a uma taxa estimada de 5 a 20 toneladas por tonelada de pele processada. As características desse lodo variam em função do tipo de pele a ser processada, da tecnologia empregada no curtimento e do sistema de tratamento adotado. De maneira geral, estes resíduos são constituídos principalmente de material orgânico de origem animal misturados com sais inorgânicos utilizados no processo de curtimento.

Os resíduos da indústria de couro e de calçado comprometem o meio ambiente. O tempo considerável de degradação de retalhos de couro e lodo com cromo faz com que o solo fique sem uso por várias gerações. Cabe lembrar que o processo de curtimento é feito justamente para retardar a putrefação do couro.

2.2. Descrição do Processamento de Peles em Couro

O processamento do couro consiste em transformar a pele verde ou salgada em couro. Sua tecnologia de fabricação requer diversas etapas de processamento, com adições sequenciais de produtos químicos, intercaladas por lavagens e processos mecânicos.

As etapas de processamento da transformação da pele em couro podem ser agrupadas em: ribeira, curtimento, acabamento molhado e acabamento (AQUIM *et al.*, 2006).

Na etapa de ribeira são realizadas operações em meio aquoso com o objetivo de se remover todos os materiais indesejados no couro. Estes procedimentos de limpeza são realizados com água, produtos químicos e operações mecânicas, conforme etapas descritas abaixo:

a) Bater sal: trata-se de uma etapa aplicada apenas as peles conservadas com sal, com o objetivo de retirar o sal depositado (solto) na pele e diminuir a quantidade de cloreto de sódio em banhos de remolho;

b) Pré-remolho: é a etapa do processo onde a pele é colocada em um fulão com água para retirar as sujidades, o restante de sal e sofrer uma leve hidratação. Trata-se de uma etapa importante, pois a pele precisa estar hidratada para passar pelo pré-descarne;

c) Pré-descarne: realizado em uma máquina de descarnar, retira a gordura, restos de carne e fibras indesejáveis que constituem o tecido subcutâneo ou hipoderme e reduzir a carga orgânica nos efluentes dos curtumes.

d) Remolho: limpa e reidrata as peles com o objetivo de interromper a conservação da pele com sal e retorná-la o máximo possível ao estado de pele fresca.

e) Depilação/caleiro: esta etapa tem a finalidade de retirar o pelo da pele, remover a epiderme, intumescer a pele, continuar o desengraxe que tem início no remolho e facilitar o descarne através do inchamento da pele.

f) Descarne: a pele passa por um cilindro de borracha com lâminas helicoidais com o objetivo de eliminar os materiais aderidos ao carnal, como tecido subcutâneo e adiposo para facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. Se bem conduzido, o pré-descarne é suficiente e o descarne não se faz necessário;

g) Divisão: a pele é dividida em duas camadas, onde a camada superior é denominada de flor (considerada a parte mais nobre e que contém parte da camada reticular) e a camada inferior é denominada de raspa (apenas camada reticular), a qual gera o couro tipo camurça.

Após estas etapas, as peles são colocadas em um fulão para as operações de desengalagem, purga e píquel, conforme descrição:

a) Desengalagem: remove as substâncias alcalinas depositadas na pele nos processos anteriores proporcionando um desinchamento da pele;

b) Purga: são adicionadas enzimas proteolíticas para retirar restos de epiderme, pelo e gordura deixando a flor fina e sedosa.

c) Píquel: etapa onde se preparam as fibras colágenas para a fácil penetração dos agentes curtentes através da acidificação da pele em meio salino, a fim de evitar um curtimento superficial.

Após as operações de ribeira, a pele apresenta-se preparada para receber o agente curtente, o qual proporciona a estabilização química e biológica da estrutura. O processo de curtimento é realizado em duas etapas: a difusão e a fixação do curtente.

Ambas as etapas estão intimamente ligadas à basicidade do sal de cromo utilizado (AQUIM, 2009).

A partir das condições e características estabelecidas na pele até então, segue-se ao curtimento, que é realizado em fulões. Nesta etapa, as peles adquirem estabilidade, recebendo o nome de couro. Essa estabilidade consiste na resistência à putrefação e à ação de microrganismos e enzimas. Além disso, modifica-se acentuadamente a estabilidade da estrutura frente à água quente ou até fervente. Durante o estágio de curtimento, as peles são tratadas com substâncias curtentes, que podem ser de origem vegetal como o tanino, ou de procedência mineral como o cromo, de modo a preservá-las da deterioração natural (FUCK, 2008).

Segundo Gutterres (2011b), os curtimentos clássicos são aqueles que empregam tanino vegetal ou cromo. O curtimento vegetal proporciona, em geral, um material mais firme e com coloração marrom, característica do tanino, sendo destinado a alguns mercados específicos. Enquanto que o curtimento ao cromo é mais versátil em termos de propriedades dos artigos produzidos.

Também é prática comum à associação de substâncias curtentes, os chamados curtimentos combinados. A proporção dos produtos empregados varia com a função dos mesmos e com o processo como um todo. O curtimento vegetal é geralmente precedido de tratamento com taninos sintéticos fenólicos. Há curtimentos que combinam taninos vegetais ou curtentes minerais, por exemplo, com oxazolidina; combinações de cromo com outros sais metálicos (no intuito de reduzir a oferta de cromo ou conferir tons mais claros); combinações de tanino vegetal com sais metálicos (de alumínio e titânio, no intuito de aumentar a estabilidade hidrotérmica); e vários sistemas de recurtimento com taninos sintéticos naftalênicos e fenólicos, resinas e polímeros, entre tantas combinações possíveis e interessantes (GUTTERRES, 2011b).

Após a etapa de curtimento, o couro é enxugado, passando por um equipamento que elimina o excesso de água e é rebaixado, onde o couro passa por uma máquina que uniformiza sua espessura.

O couro está pronto para ser finalizado com as etapas de acabamento. O acabamento pode ser subdividido nas seguintes etapas: acabamento molhado, secagem e pré-acabamento, e acabamento propriamente dito.

O acabamento molhado tem por objetivo conferir algumas das qualidades finais, como enchimento, firmeza de flor, maciez, cor, textura, etc. As etapas que, compreendem o acabamento molhado são:

a) Lavagem ácida e desacidulação: segundo Gutterres (2007), o couro é submetido à desacidulação antes de ser recurtido a fim de neutralizar ácidos presentes no couro *wet-blue* visando possibilitar uma penetração regular dos recurtentes, óleos e corantes e evitar uma sobrecarga na flor o que teria consequências negativas (como poro fechado) e tensionamento na flor.

b) Recurtimento: etapa na qual se adapta o couro de acordo com o desejado, procurando corrigir os defeitos, como por exemplo: flor solta, couros armados, desparelhos, etc. Esta etapa influi diretamente no tingimento, engraxe e acabamento e define as características físicas finais do couro, como maciez, resistência, elasticidade.

c) Tingimento: tem objetivo de conferir uma determinada coloração ao couro.

d) Engraxe: a sua principal finalidade é dar maciez ao couro, onde as fibras são lubrificadas com os materiais de engraxe, melhorando as características físico-mecânicas do couro e sua impermeabilização.

Pré-acabamento compreende as operações em cavaletes, estiramento e secagem até a impregnação, são operações físico-mecânicas, sendo que nesta última, aplica-se produtos à superfície dos couros, como polímeros termoplásticos, manualmente ou por meio de máquinas específicas. Estas operações têm a finalidade de dar algumas das propriedades físicas finais aos couros.

Já o acabamento final confere ao couro apresentação e aspecto definitivo, como aplicação de camadas de produtos pigmentados e filmogênicos sobre sua superfície. Após, o couro é classificado e expedido, conforme apresentado na Figura 1:

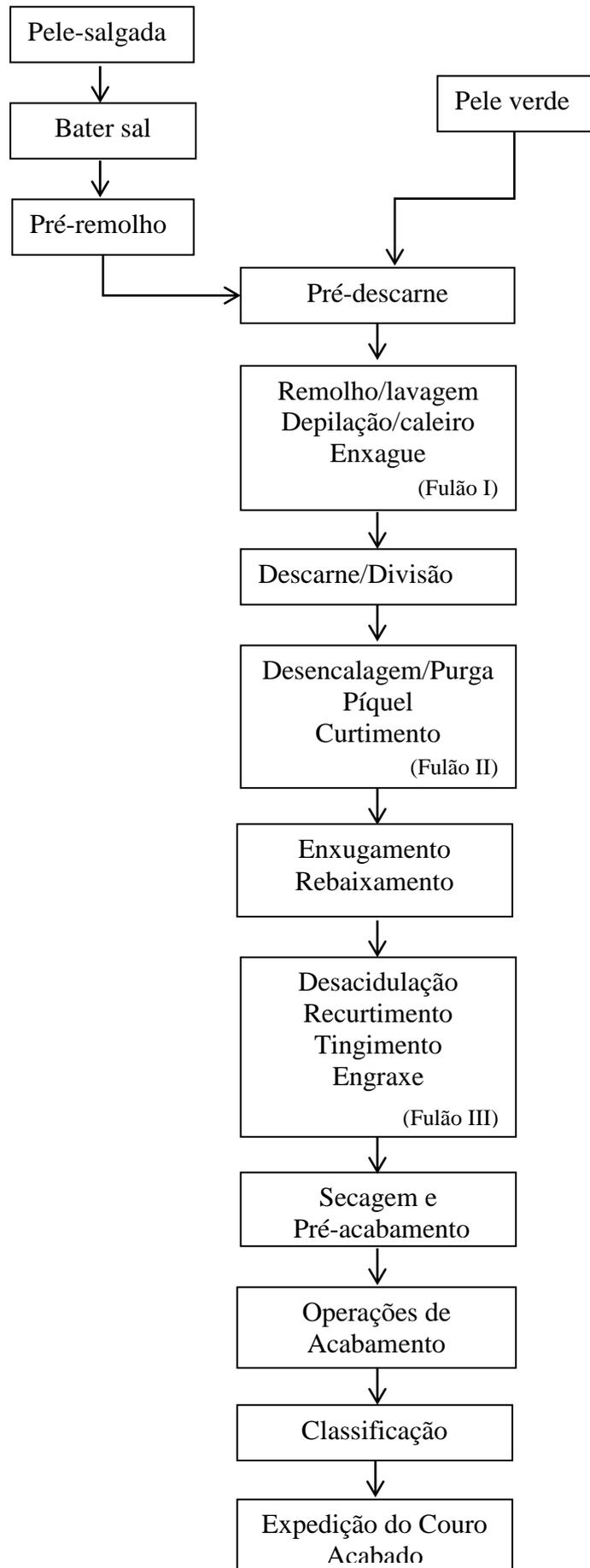


Figura 1 – Processamento de couro

2.2.1. Curtimento com sais de cromo

Conforme Germann (1994), o curtimento proporciona à pele estabilização ao calor, a microrganismos e a produção de um material que permanece flexível após a secagem, retendo a flexibilidade da estrutura fibrosa. O cromo é o curtente indicado para a obtenção destas qualidades e sua forma mais comumente utilizada é o sulfato básico de cromo (CrOHSO_4). Os couros curtidos com cromo recebem o nome de *wet-blue*.

Segundo Gutterres (2011a) sais curtentes de cromo são atualmente empregados em cerca de 80% dos casos e somente a forma trivalente do cromo é usada nos processos de curtimento.

O processo de curtimento ocorre em dois estágios: primeiro a difusão das moléculas de curtente na pele para os locais onde será posteriormente fixada, e sendo a fixação química o segundo estágio. Quanto mais uniforme o material curtente é depositado e fixado na estrutura das fibras melhor é a qualidade do couro obtido (FUCK, 2008).

Os curtentes transformam a pele em couro por produzir ligações cruzadas entre cadeias de colagênio (*crosslinking*). Esta reticulação faz com que as cadeias de colagênio não inchem e desinchem por absorção ou perda de água (GUTTERRES, 2011).

As etapas de difusão e fixação do curtente estão intimamente ligadas a basicidade do sal de cromo utilizado. Basicidade significa o número de hidroxilas ligadas ao átomo de cromo. Estas variações podem ser observadas na Tabela 3:

Tabela 3 - Basicidade dos sais de cromo

| Nome | Fórmula | Basicidade (%) | Ação Curtente |
|-----------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------|
| Sulfato de Cromo | $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ | 0 | Muito reduzida |
| Sulfato Básico de Cromo | CrOHSO_4 | 33,3 | Boa |
| Sulfato Básico de Cromo III | $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ | 66,6 | Muito elevada |
| Hidróxido de Cromo III | $\text{Cr}(\text{OH})_3$ | 100 | Sem ação curtente |

Fontes: Nussbaum (2007); Pereira (2006); Fuck (2008).

De acordo com Gutterres (2011a), durante o processo de piqué muitos íons carboxílicos constituintes da estrutura do colagênio ficam eletricamente neutros ($-\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons -\text{COOH}$), diminuindo assim a afinidade do complexo de cromo com o colagênio. Essa diminuição de afinidade é conveniente, pois proporciona a difusão dos complexos de cromo III em toda a profundidade da espessura da pele. Se a pele tem grande afinidade com os complexos de cromo ocorre à fixação do cromo somente nas camadas externas, bloqueando a penetração do cromo em toda profundidade da pele.

Segundo Dettmer (2008), pode-se afirmar que o sal de cromo empregado no curtimento é aniônico, passando a catiônico com o tempo. Como o composto é aniônico, não tem ação curtente, possuindo maior velocidade de difusão. A mudança de carga do complexo de aniônico para catiônico aumenta sua fixação. Essa mudança é função do tempo, da alcalinidade (pH) e da temperatura. A cationização ocorre com a basificação. Assim o composto formado pela reação do cromo com a proteína pode ser representado pela:

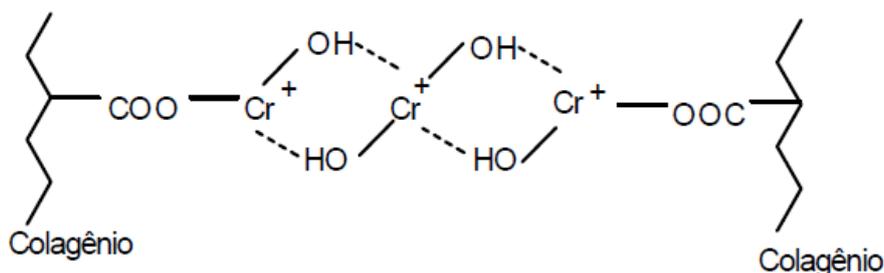


Figura 2 - Complexo de cromo com o colagênio

Fonte: Dettmer, 2008.

Esta afinidade, cromo-colagênio, depende de alguns fatores, como: cargas elétricas, dimensões das partículas curtentes, pH e temperatura do banho, bem como das características da pele, como pH e das operações anteriores ao curtimento.

Normalmente, inicia-se o processo de curtimento com sais de cromo de 33% de basicidade de ou menos com o objetivo de garantir a penetração do cromo e evitar um curtimento superficial e, nas próximas etapas vai se aumentando a basicidade dos sais de cromo a fim de fixar o curtente na pele, através da adição de compostos alcalinos até atingir a basicidade entre 50 e 60%. Os basificantes mais utilizados são bicarbonatos de sódio e os óxidos de magnésio. O aumento da basicidade do curtente diminui a difusão do sal, mas aumenta a fixação deste à pele, aumentando o poder curtente.

Na pele pode ser fixado até 5 a 6% de óxido de cromo, que varia conforme a oferta de sal, as condições cinéticas do processo e ação mecânica. As substâncias curtentes em excesso permanecem no banho residual ou ficam presentes na estrutura, porém não se encontram ligadas quimicamente ao colagênio (cromo solúvel no couro) (FUCK, 2008).

Em testes de curtimento realizados por Fuck e Gutterres (2010) com ofertas de sal de cromo de 6% e 9% o teor de cromo não fixado nos banhos residuais foi de 0,27 g/L e 4,07 g/L, respectivamente.

Couros curtidos ao cromo têm boa resistência mecânica, boa solidez à luz e melhor resistência hidrotérmica que couros curtidos com curtentes vegetais (SWARNALATHA *et al.* 2007).

2.3. Geração e Tratamento de Efluentes em Curtumes

A indústria do couro emprega cerca de 30 - 40 m³ de água por tonelada de pele processada. Consumos maiores de água, de 50 m³ água por tonelada de pele processada, podem ocorrer devido ao uso ineficiente da água (GUTTERRES *et al.*, 2005).

2.3.1. Geração de Efluentes e contaminantes presentes

Segundo Rajamani *et al.* (2012), a média de lançamento de águas residuais provenientes de curtumes latino-americanos é mais de 400 milhões de litros/dia. A geração de resíduos sólidos proveniente do processo de curtume é estimada em 1,2 milhão de toneladas/ano. Além do novo regulamento ambiental, tais como o controle de toxicidade e odor, restrição à aplicação de sal para a preservação, controle de sólidos totais dissolvidos (TDS) etc., as organizações não-governamentais (ONGs), como o *Green Peace* tentam determinar parâmetros de proteção ambiental para o setor de couro. A limitação na utilização de cromo e de certos produtos químicos tóxicos na produção de couro, a eliminação de grandes quantidades de lodo contendo cromo proveniente de estações de tratamento de efluentes, mesmo quando disposto de forma segura em um aterro, a salinidade no efluente tratado e lançamento zero de efluente tratado são alvos

orientados pelo *Green Peace* em alguns desenvolvimentos recentes. A ONG tem como alvo toda a cadeia de fornecimento desde compradores internacionais para unidades/curtumes em matéria de proteção ambiental de couro.

Floqi *et al.* (2007) ao realizarem um estudo de identificação e avaliação da poluição da água oriunda de curtumes da Albânia, no qual se encontram mais de 10 curtumes, verificaram que esses descartam de 50 – 65 m³ de efluente por tonelada de couro e tem capacidade de produzirem aproximadamente 25 toneladas de couro por dia.

Os indicadores físico-químicos desses efluentes dependem da sua capacidade de produção e dos processos empregados no curtume. As Tabelas 4 e 5 apresentam alguns parâmetros analisados por Gutterres *et al.* (2005) e Passos (2007) após término de cada etapa de processamento.

Tabela 4 - Caracterização das águas residuárias de processo de curtume.

| Etapa de processamento do couro | Condutividade (mS/cm) | pH | Turbidez (NTU) | DQO (mg/L) | Sólidos Totais (g/L) | NTK (g/L) | DBO ₅ (mg/L) |
|---------------------------------|-----------------------|-------|----------------|------------|----------------------|-----------|-------------------------|
| Pré-remolho | 78 | 7,74 | 87 | 1264 | 132 | 1,69 | 5533 |
| Remolho | 65 | 9,10 | 306 | 10146 | 69 | 1,48 | |
| Caleiro/ Depilação | 36 | 12,33 | >1000 | 57182 | 80 | 7,37 | 2515 |
| Desencalagem | 53 | 8,9 | 102 | 8608 | 47 | 10,82 | 1459 |
| Purga | 9 | 8,9 | 59 | 1087 | 4 | 6,10 | |
| Píquel | 44 | 3,16 | 82 | 1201 | 70 | 4,57 | 800 |
| Curtimento | 42 | 4,01 | 26 | 6649 | 94 | 1,02 | |
| Neutralização 1 | 14 | 5,05 | 2 | 2935 | 16 | | 800 |
| Neutralização 2 | 15 | 6,55 | 2 | 4403 | 14 | 0,75 | 600 |
| Recurtimento | 4 | 3,39 | 36 | 7028 | 2 | 0,50 | 400 |
| Tingimento | 13 | 3,98 | - | 9264 | 19 | - | 873 |
| Engraxe | 6 | 3,44 | - | 10392 | 7 | - | 1020 |

Fonte: Gutterres *et al.* (2005) e Passos (2007)

Tabela 5 - Concentração dos principais elementos em águas residuais de processo de curtume.

| Etapa do Processamento | Cromo (g/L) | Cloretos (g/L) | Cálcio (g/L) |
|-------------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|
| Pré-remolho | - | 152,779 | - |
| Remolho | - | 78,681 | - |
| Caleiro/ Depilação | - | <0,200 | 1,955 |
| Desencalagem | - | - | 0,465 |
| Píquel | - | 49,300 | - |
| Curtimento | 1,297 | - | - |
| Neutralização 1 | 0,939 | - | - |
| Recurtimento final | 0,033 | - | - |

Fonte: Gutterres *et al.* (2005) e Passos (2007)

2.3.2. Legislação Ambiental

A legislação ambiental é ainda a maior motivação para redução dos impactos ambientais das indústrias. Quanto a normas regulamentadoras, há no Brasil em âmbito nacional, a Resolução CONAMA nº 357/2005, que estabelece os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros e determina que o lançamento destes não modifique a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não poderá haver alteração.

Em âmbito estadual, a CONSEMA nº 128/06 fixa os padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

Em maio de 2011 entrou em vigor a Resolução n.º 430 da CONAMA que determina os padrões de lançamento de efluentes que contém cromo hexavalente e trivalente, respectivamente, de 0,1 mg Cr⁺⁶.L⁻¹ e 1,0 mg Cr⁺³.L⁻¹.

A Resolução n.º 129 do CONSEMA dispõe sobre os padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul, determina que sejam feitas análises de toxicidade dos efluentes com organismos-teste de 3 (três) diferentes níveis tróficos. Este teste possibilitará a

identificação de possíveis substâncias tóxicas que conferem periculosidade à saúde pública e ao meio ambiente.

2.3.3. Alternativas para Aproveitamento de Banhos Residuais de Curtume

Segundo Gutterres e Aquim (2013), a reutilização de águas residuais é o processo de aproveitamento de água tratada ou não-tratada para a mesma ou outra finalidade. Essa reutilização pode ser direta ou indireta, planejada ou não, de acordo com a seguinte classificação:

Reutilização direta: ocorre quando a água usada para um determinado fim podendo ser reutilizada sem tratamento prévio para ser aplicado a um efeito menos nobre. Alguns exemplos incluem a utilização de águas residuais na indústria ou na irrigação.

Reutilização indireta: ocorre quando águas residuais de uso doméstico ou industrial são tratadas para ser disponibilizadas para outro uso.

Reciclagem de água: envolve a reutilização de água para a mesma aplicação para o qual foi originalmente usada, porém, neste caso, a água é tratada.

O reaproveitamento dos efluentes líquidos em curtumes é feito principalmente em banhos de depilação/caleiro e de curtimento das peles.

Em experimentos de escala industrial realizados por Gutterres *et al.* (2010), mostraram a viabilidade de reutilização da mistura das águas de lavagens de purga sem pré-tratamento nas etapas de desencalagem e desencalagem/purga. Esta reutilização reduziu em 27% do consumo de água necessária nos etapas de ribeira.

Reciclagem do banho de depilação e caleiro

A reciclagem de banhos residuais de depilação e caleiro consiste na recuperação do banho residual de um lote de peles e no seu uso no processo de depilação do lote

seguinte, repondo-se a quantidade de água e insumos químicos necessários para completar a formulação. Em geral, efetua-se um peneiramento para remoção de sólidos finos e uma decantação para remoção de precipitados e cal. A reciclagem é direta podendo ser total ou parcial, de acordo com as exigências do processo de depilação.

As vantagens desta prática são: economia no consumo de insumos químicos, redução nas quantidades de oxigênio necessárias para oxidar os sulfetos residuais e tiosulfato e diminuição da carga tóxica no efluente total.

Para Cooper *et al.* (2011) a reutilização de águas residuais é uma prática racional que contribui para a proteção ambiental. Esta técnica está sendo implementada para reduzir o consumo de água e os altos custos no tratamento de efluentes. Portanto, mais do que uma medida ambiental, o reuso de água tem um impacto econômico.

Segundo Springer (2005), a reutilização de banhos de depilação e caleiro é uma prática frequente em curtumes do Estado. Todavia a qualidade do couro obtido pode ser afetada pela reciclagem, a não ser que a depilação e abertura da estrutura da pele sejam conduzidas em duas etapas e que haja rígidos controles operacionais e de processo. Obtêm-se economias de até 40% de sulfeto de sódio e de até 50% de cal. Concomitantemente, podem ser obtidas reduções de 30 a 40% de DQO e de 35% de Nitrogênio no efluente homogeneizado.

Reutilização dos banhos de curtimento

Os banhos de curtimento podem ser utilizados para reciclo direto, após peneiramento fino, porém é mais comum se fazer a precipitação do cromo e posterior decantação ou filtro-prensagem. De posse do cromo precipitado, efetua-se a acidificação ou redissolução para ser usado no processo de curtimento novamente.

As vantagens do reciclo ou recuperação do cromo são de caráter econômico, na medida em que se deixa de gastar um produto caro e recurso natural (minério de cromo).

Conforme Anon (1996), a reutilização indireta do banho de curtimento consiste basicamente em três etapas: precipitação de cromo com álcalis, por exemplo: hidróxido

de sódio, hidróxido de cálcio, carbonato de magnésio ou óxido de sódio; separação do hidróxido de cromo por sedimentação, filtração ou centrifugação; e, dissolução do hidróxido de cromo com ácido sulfúrico para sua reutilização. O problema deste processo é que a qualidade do licor de cromo pode mudar com cada lote.

O sistema de uma planta de reciclo industrial de cromo contido em banhos finais de curtimento, para ser empregado no píquel, foi testado em um curtume da Colômbia que processava 500 couros/dia. O cromo presente nos banhos foi precipitado como hidróxido e diluído com ácido sulfúrico para depois ser reutilizado no banho de píquel. O sistema gera economia de sulfato de cromo, cloreto de sódio, água, e formiato de sódio (SALAZAR, 2008). A tecnologia cumpriu os requisitos do processo como: cor homogênea e clara, ausência de manchas e concentração de óleos e graxas no couro menor que 0,5%.

Um estudo foi realizado em escala piloto e industrial para demonstrar a viabilidade de práticas de reutilização da água na indústria de curtume, este estudo mostrou a viabilidade de reutilização de águas residuais nas etapas de ribeira no processamento de couro e finalmente, um programa de cálculo de integração de massa foi aplicada para resolver o problema da reutilização da água (AQUIM *et al.*, 2011).

Segundo Souza (2007), o uso de banho de cromo reciclado no curtimento requer um volume de água consumida 12,78% menor, resulta em bom aproveitamento de cromo contido no banho reciclado (fixação acima de 3,80%) e, conseqüentemente, redução de metal cromo no efluente, conforme mostra a Tabela 6:

Tabela 6 - Comparativo de teor de cromo total no resíduo gerado em processos sem e com reciclo de banho de curtimento.

| Teste | Cromo Total (mg/L) | |
|-------|--------------------|-------------|
| | Sem reciclo | Com reciclo |
| 1 | 645,60 | 61,14 |
| 2 | 582,00 | 58,20 |
| 3 | 606,50 | 60,65 |
| 4 | 611,37 | 60,00 |

Fonte: Souza *et. al.* (2007).

2.3.4. Operações Unitárias no Tratamento de Efluentes de Curtume

De um modo geral, os efluentes tratados em curtumes apresentam as seguintes configurações em suas estações de tratamento de efluentes: tratamento preliminar, tratamento primário (ou físico químico) e tratamento secundário (ou biológico), eventualmente também podem ter o tratamento terciário (ou de polimento).

Tratamento preliminar

O tratamento preliminar tem o objetivo de remover os sólidos mais grosseiros e passíveis de sedimentação e a gordura, para isso seguem-se as etapas de: gradeamento (separa os materiais grosseiros do efluente que por sua natureza ou tamanho criariam problemas como desgaste de bombas ou obstruções em tubulações nas etapas posteriores), caixa de areia, para remoção dos sólidos sedimentáveis e a caixa de gordura, que visa à remoção de óleos e graxas.

Tratamento primário

No tratamento primário normalmente contemplam etapas para homogeneizar e neutralizar o efluente com o objetivo de facilitar o tratamento posterior, absorvendo as possíveis variações no efluente e deixando-o com as mesmas características ao longo do tratamento. Também é usual aplicar o tratamento com produtos químicos como sulfato de alumínio, que interage com os sólidos a fim de desestabilizar as partículas coloidais ou em suspensão onde estas partículas são removidas no decantador primário. Nos curtumes que segregam as correntes que contém cromo ou não, é realizada a precipitação do cromo com o objetivo de retirar o cromo sob a forma de precipitado para reuso ou para que seja destinado aterro de resíduos industriais perigosos (ARIP).

Tratamento secundário

O tratamento secundário objetiva a remoção de matéria orgânica e alguns nutrientes, onde o sistema de Lodos Ativados é o mais utilizado. Este sistema é constituído por um tanque provido de sistema de aeração que funciona como um reator biológico, seguida de um decantador secundário e de uma bomba que faz o reciclo parcial do lodo biológico para a lagoa com a função de aumentar a massa microbiana. Os micro-organismos nutrem-se, reproduzem-se e movimentam-se com a energia obtida através da aeração.

Tratamento terciário

O tratamento terciário compreende algumas operações visando à remoção de poluentes específicos que eventualmente não tenham atingido os padrões de emissão do efluente e/ou o aumento da eficiência dos processos utilizados no tratamento de efluente, sendo capaz de gerar um efluente de maior qualidade.

De acordo com Cooper *et al.* (2011), os métodos de tratamento avançado mais comumente utilizados são capazes de remover fósforo, oxidar a amônia em nitrato (nitrificação), converter os nitratos em nitrogênio (desnitrificação), e remover ou inativar as bactérias patogênicas e vírus (desinfecção). Para a recuperação de água, os objetivos podem ser expandidos para a remoção de metais pesados, substâncias orgânicas, sais inorgânicos, assim como a eliminação de todos os agentes patogênicos.

2.3.5. Efluentes contendo cromo e formas de tratamento

Muitos métodos são utilizados para remover metais pesados como: precipitação química, troca iônica, adsorção, osmose reversa, coagulação-floculação, eletrocoagulação, flotação, etc. (FU *et al.*, 2011; KURNIAWAN *et al.*, 2006, PICCIN *et al.*, 2013.)

A seguir será feita uma breve apresentação das técnicas mais utilizadas, sendo que a precipitação química e eletrocoagulação serão descritas mais detalhadamente adiante, uma vez que as mesmas são objeto de estudo deste trabalho para remoção de cromo dos efluentes líquidos.

a) Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (ROMÃO *et al.*, 2003).

Estudos recentes tem apresentado bons resultados para adsorção de cromo hexavalente de efluentes de tingimento (ZHENGA *et al.*, 2009; ROSALES *et al.*, 2012), cromo trivalente de efluentes de curtumes (MOHAN *et al.*, 2006) e remoção de corantes oriundos do acabamento molhado na indústria coureira (PICCIN, 2013).

Pesquisadores tem estudado adsorventes com materiais mais econômicos para remoção de cromo de água, como adsorventes de celulose (LIU *et al.*, 2001), polpa de beterraba (REDDAD *et al.*, 2003), fibras de poliacrilonitrila (DENG e BAI, 2004), leitos de alginato (IBÁNEZ e UMETSU, 2004), carbonos desenvolvidos a partir de materiais residuais (SRIVASTAVA *et al.*, 1997a; SRIVASTAVA *et al.*, 1997b; SELOMULYA *et al.*, 1999), biosorventes (GUPTA *et al.*, 2001a; BODDU *et al.*, 2003; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2003, resíduo de cinzas GUPTA e ALI, 2004), resíduos queimados em fornos (SRIVASTAVA *et al.*, 1997a), lama vermelha (GUPTA *et al.*, 2001b), resíduos agrícolas (BABEL e KURNIAWAN, 2004), e zeólitas (COVARRUBIAS *et al.*, 2005).

As maiores vantagens dos processos de adsorção para o tratamento de efluentes estão em seu baixo investimento inicial, simplicidade de projeto e operação, não toxicidade, menor uso de energia e eficiência superior relativa a processos convencionais e outros não convencionais (NOROOZI *et al.*, 2007; RAFATULLAH *et al.*, 2010).

b) Troca Iônica

Segundo Kurniawan *et al.* (2006), além da filtração por membranas, a troca iônica é também um dos tratamentos mais aplicados em todo o mundo para águas residuais com metais pesados.

A troca iônica é um processo bastante parecido com a adsorção, pois retém os solutos nos sólidos por meio de diversas ações. O adsorvato fica retido por uma reação química com um sólido trocador de íons (zeólitas, resinas, carvão ativado, etc.).

Resina de troca iônica pode ser sólida sintética ou natural, tem a capacidade específica para trocar os seus cátions com os metais presentes nas águas residuais. Entre os materiais utilizados nos processos de troca iônica, resinas sintéticas são geralmente

preferidas porque são eficazes para remover quase os metais pesados da solução (ALYÜZ e VELI, 2009).

Processos de troca iônica têm sido amplamente utilizados para remover os metais pesados de águas residuais, devido às suas muitas vantagens, tais como a elevada capacidade de tratamento, a alta eficiência de remoção e cinética rápida (KANG *et al.*, 2004).

c) Osmose reversa

Tecnologias de filtração por membranas, com diferentes tipos de membranas, mostram a grande promessa para a remoção de metais pesados por sua alta eficiência, facilidade de operação e economia de espaço (FU *et al.*, 2011).

O processo de osmose reversa (RO) utiliza uma membrana semi-permeável, permitindo que o fluido que está a ser purificado passe através dele, enquanto rejeita os contaminantes. RO é uma das técnicas capazes de remover uma variedade de espécies dissolvidas na água (SHAHALAM *et al.*, 2002).

O processo de RO se destaca de outras técnicas de separação de soluto, e é uma técnica muito empregada no processo de dessalinização da água do mar (LIU *et al.*, 2008). A RO é responsável por mais de 20% da capacidade de dessalinização do mundo (SHAHALAM *et al.*, 2002).

d) Flotação

A flotação é utilizada para separar os sólidos ou líquidos dispersos em uma fase líquida a partir da adesão bolha-partícula (WANG *et al.*, 2004). As partículas anexas com os metais pesados são separadas à medida que vão subindo a superfície. A flotação pode ser classificada como: (i) de flotação de ar disperso, (ii) a flotação de ar dissolvido (DAF), (iii) flotação de ar de vácuo, (iv) eletroflotação, e (v) de flotação biológica. Entre os vários tipos de flotação, a DAF é a mais utilizada para o tratamento de águas residuais contaminadas com metais (ZABEL, 1984).

A DAF permite que as micro-bolhas de ar anexem as partículas em suspensão na água e formem aglomerados de densidade menor que a água, fazendo com que os flocos

a subam e se acumulem na superfície, onde podem ser removidos como lamas (LUNDH *et al.*, 2000).

A flotação pode ser empregada para tratar efluentes inorgânicos com uma concentração de metais menor que 50 mg/L ou superiores a 150 mg/L. Tem como vantagens: uma melhor remoção de pequenas partículas, menores tempos de detenção hidráulica e baixo custo tornam flotação uma das alternativas mais promissoras para o tratamento de metais de águas residuais contaminadas (MATIS *et al.*, 2003; 2004)

2.4. Precipitação Química no Tratamento de Efluentes

A precipitação química é utilizada para remoção de metais pesados em efluentes inorgânicos (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Após o ajuste de pH para condições básicas, os íons metálicos dissolvidos são convertidos a um sólido insolúvel através de uma reação química a partir da adição de um agente alcalino. Geralmente o metal (M) precipita sob a forma de um hidróxido, conforme Eq. (1):



No caso do cromo, ele precipita sob a forma de hidróxido de cromo e após sedimentado, é redissolvido com ácido forte e pode ser empregado novamente como insumo no processo de curtimento.

A precipitação química de cromo (III) é frequentemente utilizada nos curtumes. Os produtos químicos mais empregados neste processo são: hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), hidróxido de sódio (NaOH), óxido de magnésio (MgO) e carbonato de cálcio (CaCO₃), magnésio (MgCO₃) e sódio (Na₂CO₃) (HINTERMEYER *et al.*, 2008). Na Tabela 7 estão alguns produtos químicos utilizados relacionando com seus tempos de decantação e velocidade de reação.

Tabela 7 – Características da reação de precipitação do hidróxido de cromo

| | Tempo de Decantação (horas) | Velocidade da Reação (min.) |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| NaOH | 8 – 12 | 20 |
| Ca(OH) ₂ | 7 – 9 | 30 |
| Mg(OH) ₂ | 1 -2 | 60 |

Fonte: Claas e Maia (1994)

O óxido de magnésio destaca por fazer a precipitação do cromo em tempos menores, mas tem a desvantagem de ser o produto com custo mais elevado. O composto amplamente utilizado é o hidróxido de sódio (NaOH), por ter o menor custo entre todos.

Suas reações com os álcalis são as seguintes (Eq. 2, 3 e 4):



Em testes realizados por Guo *et al.* (2006), o cromo precipitou mais rapidamente com óxido de cálcio e óxido de magnésio quando comparado com a utilização do hidróxido de sódio.

O pH ótimo de precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ está entre 8,0 e 9,0, utilizando a mistura de MgO (26%) com NaOH (74%), onde se é adiciona nos primeiros 30 minutos o MgO e nos outros 60 minutos o NaOH. Com este tratamento se consegue concentrações de cromo total inferiores a 1ppm no efluente final de um curtume (CORREA, 1984).

O precipitado pode ser separado através de decantadores, onde se obtém um teor de matéria seca entre 4% e 5%, ou por filtração, com teor de matérias seca de até 35%.

Após esta separação, se faz uma redissolução com ácido sulfúrico para se obter o sulfato de cromo, conforme reação estequiométrica (Eq.5):



A partir da reação é possível calcular o volume de ácido sulfúrico necessário para se adicionar ao hidróxido de cromo precipitado até a formação do $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Esta formação ocorre a pH em torno de 1,0.

Segundo Aguilar (2002), este processo de precipitação de cromo com óxido de magnésio (MgO) e sua dissolução em ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi responsável pela remoção de praticamente 99% de cromo dos efluentes líquidos em um curtume (Tanería Bataan em León, Espanha).

Matsumoto *et al.* (2006) realizaram um tratamento similar baseando a precipitação do cromo com hidróxido de sódio (NaOH) seguido de uma filtração do hidróxido de cromo formado, para dissolvê-la com ácido sulfúrico obtendo uma solução de sulfato de cromo mais concentrada, e encontraram o pH ótimo de precipitação entre 9,5 e 9,7.

Baozhen *et al.* (2011) realizaram este tratamento de precipitação em águas residuais de curtimento e obtiveram uma remoção de 98,7% de Cr₂O₃.

Segundo Kanagaraj *et al.* (2008), a recuperação do cromo utilizando óxido de magnésio é um dos métodos mais populares, mas tem como desvantagem o lento processo e a formação de sais neutros.

2.4.1. Aplicações ao tratamento de efluentes industriais

O tratamento físico-químico é amplamente utilizado nas indústrias, por sua facilidade operacional e elevadas eficiências de remoção.

Pesquisadores estudaram a aplicação do tratamento físico-químico em efluentes de curtume. Guo *et al.* (2006) avaliaram a precipitação do cromo através da dosagem de NaOH, CaO e MgO. Todos os álcalis obtiveram remoção de cromo acima de 99% com recuperação do cromo aproximadamente de 60%, onde o melhor álcali foi a mistura de CaO e MgO (4:1, em peso) para equilibrar o custo e desempenho.

Hintermeyer *et al.* (2008) fizeram um estudo comparativo da precipitação química de cromo presente em efluentes de curtimento com CaCO₃, osmose inversa e adsorção. Sob condições ideais estabelecidas para cada processo, foram obtidos os seguintes resultados: um sobrenadante com menos de 3,0 mg L⁻¹ de cromo(III) por precipitação, menos de 2,0 mg L⁻¹ de cromo(III) por osmose inversa e uma solução com menos de 6,0 mg L⁻¹ de cromo(III), por adsorção.

Kanagaraj *et al.* (2008) estudaram a recuperação do cromo presente em banhos residuais de curtimento empregando extrato de acácia nas faixas de pH de 7,0 a 9,0, atingindo-se uma concentração de cromo de até 2 ppm para descarte do efluente.

Em efluentes de suinocultura Kornboonraksa *et al.* (2009) estudaram a remoção DBO, DQO, a turbidez e $\text{NH}_3\text{-N}$ em um sistema combinado de precipitação química com FeCl_3 e biorreator com membranas, atingindo 99,5%, 99,4%, 99,8% e 98,2%, respectivamente.

Quan *et al.* (2010) realizaram a remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$, P total e DQO de efluentes de suinocultura por precipitação química com Ca(OH)_2 anaerobicamente, obtendo uma eficiência de remoção 91%, 99,2% e 52%, respectivamente.

A precipitação química também foi estudada por Altas e Büyükgüngör (2008) para a remoção de sulfetos de efluentes de refinaria de petróleo utilizando coagulantes convencionais [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] e coagulante [Ca(OH)_2 e CaCO_3]. Foram obtidas eficiências de remoção de sulfeto (96-99%) e DQO (50-80%) e foram utilizando íons de Fe^{2+} em conjunto com o Ca(OH)_2 sob as mesmas condições.

2.4.2. Parâmetros associados à precipitação química

Na precipitação química devem ser controlados alguns parâmetros associados ao processo para uma melhor eficiência de remoção dos poluentes e menor custo operacional com dosagem dos produtos químicos.

A precipitação de um hidróxido metálico depende principalmente do pH da solução. O diagrama de Pourbaix pode ser interpretado como um diagrama de fases, ele relaciona o potencial de eletrodo de um dado metal com o pH do meio, com as regiões de estabilidade das diferentes formas de se encontrar o metal. Pela Figura 3, pode-se verificar a tendência de formação do hidróxido de cromo (Cr(OH)_3) na faixa de pH 8 – 11.

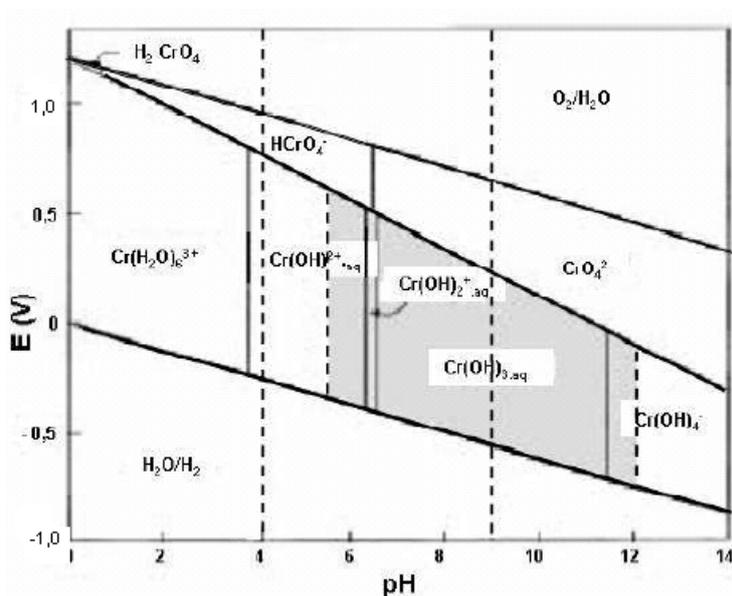


Figura 3 – Diagrama de Pourbaix das espécies de cromo.

Fonte: Frois, 2010.

A agitação rápida é um procedimento importante que deve ser realizado durante a dosagem do álcali para promover uma maior mistura e garantir que todas partículas dissolvidas ou em suspensão sejam atingidas pela ação do produto.

2.4.3. Vantagens e Desvantagens da Precipitação Química

A precipitação química com hidróxido de sódio (NaOH) é umas técnicas mais empregadas nos curtumes para remoção de cromo de seus efluentes líquidos, isso se deve à facilidade e simplicidade operacional, ao baixo custo com produtos químicos, a

disponibilidade no mercado e a não necessidade de equipamentos sofisticados para realizar o processo.

Apesar destas vantagens, a precipitação química exige uma quantidade elevada de produtos químicos para reduzir a concentração de metais para descarte (JÜTTNER *et al.*, 2000). Outra desvantagem é a geração excessiva de lodo que requer tratamento adicional ou exige disposição final adequada, o que gera maior custo financeiro (YANG, *et al.*, 2001; WINGENFELDER *et al.*, 2005).

2.5. Eletrocoagulação no Tratamento de Efluentes

O processo de eletrocoagulação ocorre quando o ânodo de sacrifício sofre oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre redução, ocorrendo à formação de íons hidroxilas, através da hidrólise da água. Os íons metálicos combinam-se com os íons hidroxila, formando os compostos hidróxidos metálicos, que favorecem a formação de flocos por desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas. Os flocos formados podem ser separados do líquido por sedimentação ou flotação dependendo da densidade dos mesmos (BENSADOK *et al.*, 2007).

O agente coagulante é gradualmente liberado quando uma diferença de potencial é aplicada nos eletrodos metálicos. À medida que o ânodo de sacrifício se corrói, o cátion ativo é liberado para a solução (WIMMER, 2007).

Koparal *et al.* (2002), definem eletrocoagulação como um processo que consiste em criar hidróxidos metálicos nas águas residuárias por eletrodissolução de ânodos solúveis, geralmente feitos de ferro ou alumínio.

2.5.1. Aplicações ao tratamento de efluentes industriais

A eletrocoagulação por se tratar de uma alternativa de tratamento sem a adição de produtos químicos tem demonstrado ser bastante promissora no tratamento de efluentes de diversos setores.

Em efluentes de curtume Feng *et al.* (2007) estudaram a eletrocoagulação em baixa corrente (<1A) com eletrodos de aço e alumínio. Para a remoção de sulfetos, os eletrodos de aço apresentaram remoção superior a 90%, em comparação com os de alumínio que tiveram a eficiência inferior a 12%. Para a remoção de DQO, amônia, carbono orgânico total (COT), sulfeto e cor, foi testado um sistema onde o efluente foi tratado primeiramente com eletrodos de aço, seguido pelo filtro e, finalmente, com os eletrodos de alumínio, resultando em 68,0%, 43,1%, 55,1%, 96,7% e 84,3%, respectivamente.

Sirajuddin *et al.* (2007) atingiram uma recuperação de 99% de cromo proveniente de um banho residual de curtimento de um curtume do Paquistão após 2h de eletrólise de 1,0 V, a pH 5,0 e velocidade de agitação de 500 rpm utilizando Pb, como cátodo e Cu, como ânodo.

Com eletrodos de aço, Sengil *et al.* (2009) obtiveram para DQO, sulfetos e óleos e graxos eficiências de remoção de 82%, 90% e 96%, respectivamente.

Akbal e Camci (2011) estudaram os efeitos da eletrocoagulação para remoção de cobre, cromo e níquel em efluentes da indústria metalúrgica com eletrodos de ferro e alumínio em configurações monopolar. Os resultados indicaram que a eletrocoagulação com um par de eletrodos de Fe-Al foi muito eficiente sendo capaz de atingir remoção de 100% para cobre, cromo e níquel, e a um tempo de eletrocoagulação de 20 minutos, uma densidade de corrente de 10 mA/cm² e pH de 3,0.

Em efluentes da agroindústria, Drogui *et al.* (2008), obtiveram uma remoção de 82% de DQO solúvel na configuração bipolar com eletrodos de aço carbono.

Para a remoção de metais pesados Golder *et al.* (2007) verificaram a eficiência de eletrodos de aço na remoção de cromo trivalente. Aji *et al.* (2012) estudaram a remoção simultânea de cobre, níquel, zinco e manganês utilizando eletrodos de ferro em configuração monopolar.

Na remoção da DQO no tratamento de efluentes de destilaria de álcool Yavuz (2007) estudou o uso de eletrodos de ferro com e sem a presença de H₂O₂, avaliando os efeitos da concentração de sulfato de sódio como eletrólito de suporte, a densidade de corrente, o pH e a concentração de H₂O₂.

Daneshvar *et al.* (2003) utilizaram eletrocoagulação para descoloração de corantes, foram testados o efeito do pH inicial, a velocidade de agitação, a concentração de corante, a distância dos eletrodos, a densidade de corrente e a temperatura da água. Obtiveram resultados experimentais onde a cor de laranja II, em fase aquosa foi removida de forma eficaz (> 98%) e também a demanda química de oxigênio (DQO) foi reduzida (> 84%).

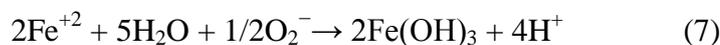
2.5.2. Mecanismos dos processos de eletrocoagulação

Nos mecanismos associados ao processo de eletrocoagulação, utilizando o ferro como material constituinte dos eletrodos, ocorrem as reações conforme as Eq. (6) a (11):

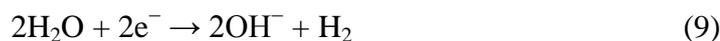
Reação de oxidação do ferro:



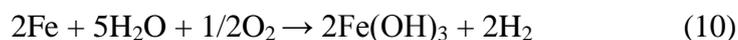
Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



2.5.3. Tipo de reatores

Existem as mais variadas configurações de reatores eletrolíticos, a mais simples trata-se do reator monopolar, que é composto por um cátodo e um ânodo, conforme a Figura 4, podendo ser arranjado em série (Figura 5) e em paralelo (Figura 6):

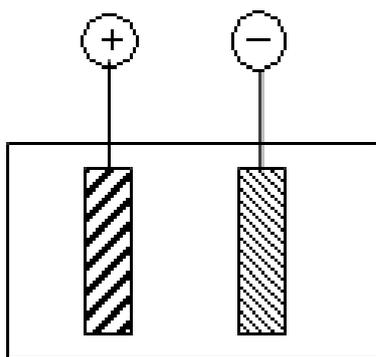


Figura 4 – Reator monopolar (MOLLAH, 2004).

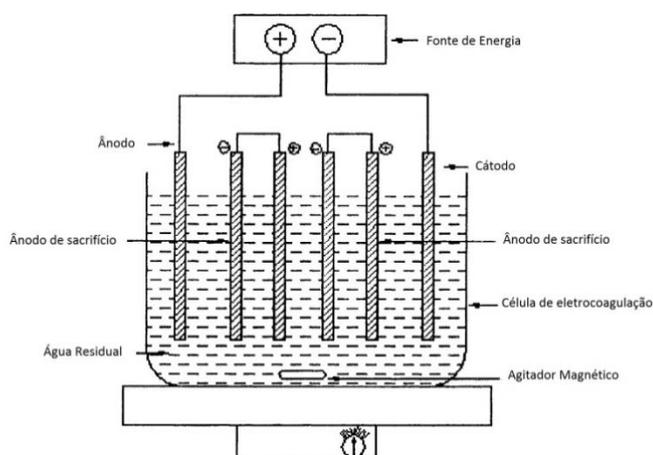


Figura 5 – Reator monopolar em série (MOLLAH, 2001).

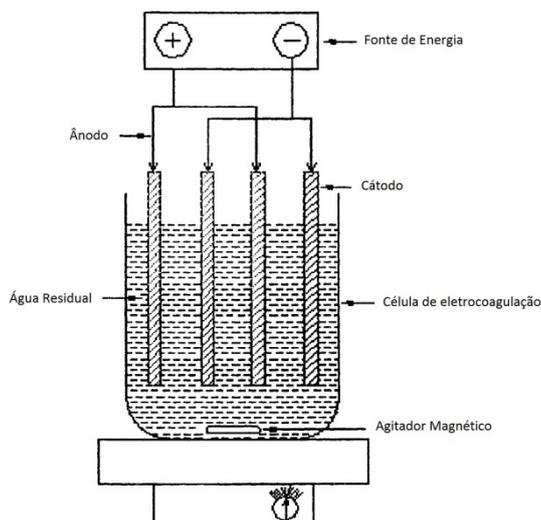


Figura 6 – Reator monopolar em paralelo (MOLLAH, 2004).

Segundo Mollah *et al.* (2001), os eletrodos arranjados em série requerem uma diferença de potencial mais elevada para uma dada corrente de fluxo, porque os eletrodos conectados em série têm uma resistência mais elevada. Neste arranjo, a mesma corrente fluiria através de todos os eletrodos. Já no arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos das células individuais.

Da mesma maneira, os reatores podem ser arranjados de forma bipolar, contendo duas placas que sofrem a oxidação (ânodo) e duas placas que sofrem redução (cátodo), estas placas podem ser arranjadas em série ou em paralelo.

A orientação das placas dos eletrodos pode ser horizontal ou vertical, conforme a Figura 7. Para manter o sistema de eletrocoagulação simples, as placas de eletrodos são geralmente ligadas no modo bipolar (CHEN, 2004).

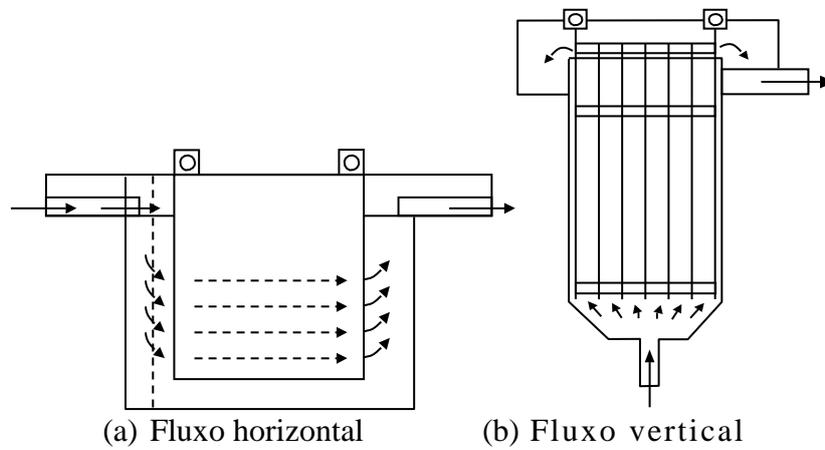


Figura 7 - Orientação das placas x fluxo

2.5.4. Parâmetros associados ao processo de eletrocoagulação

Existem alguns parâmetros associados ao processo que devem ser controlados para uma melhor eficiência de remoção dos poluentes e o menor custo operacional.

Segundo Chen (2004), os efeitos do pH da água ou de águas residuais na eletrocoagulação são refletidos pela eficiência de corrente, bem como a solubilidade em hidróxidos do metal. Geralmente as eficiências de corrente em placas de alumínio são mais elevadas na condição ácida ou alcalina quando comparadas à condição neutra. O rendimento do tratamento depende da natureza dos poluentes com a melhor remoção encontrada com pH perto de 7,0. O consumo de energia é, no entanto, superior a pH neutro devido à variação de condutividade. Quando a condutividade é elevada, o efeito do pH não é significativo.

A condutividade elétrica do efluente influencia significativamente na eficiência de remoção dos poluentes e no consumo de energia elétrica. Este parâmetro pode ser aumentado adicionando-se ao sistema de tratamento compostos de sais. Em geral, usa-se o cloreto de sódio (NaCl) por ser um produto de baixo custo e não ser tóxico; porém, em altas concentrações ocorre a liberação de grande quantidade dos íons Cl^- , podendo ocorrer a formação de compostos organoclorados de toxicidade considerável.

A corrente elétrica aplicada no processo de eletrocoagulação vai determinar a quantidade de metal (utilizado nos eletrodos) que será oxidada no ânodo.

Quanto a origem dos eletrodos, existem dois tipos que podem participar dos processos eletroquímicos, os inertes e os reativos. Os eletrodos reativos participam do processo sofrendo desgaste, por oxidação ou redução, sendo os mais simples os formados por alguns metais tais como ferro, alumínio ou cobre, que podem contribuir para a formação de íons metálicos na solução. Os eletrodos inertes não sofrem desgaste pela passagem da corrente elétrica, sendo formados por materiais como titânio, platina, grafite, óxido de rutênio, dentre outros (SINOTI e SOUZA, 2005).

A agitação aumenta a homogeneidade em todo o reator e é geralmente devido a uma fonte mecânica ou um agitador magnético. Na eletrocoagulação, os reatores batelada eletrolíticos produzem bolhas de gás *in situ* que são o oxigênio e hidrogênio que podem ajudar na agitação.

2.5.5. Vantagens e Desvantagens da Eletrocoagulação

A eletrocoagulação apresenta uma série de vantagens sobre a precipitação química convencional, pois se trata de um processo operacional bem simples e não se faz necessária a dosagem de produtos químicos, além de remover efetivamente melhor as partículas coloidais (BENHADJI *et al.*, 2011).

A utilização do processo eletrolítico para tratamento de efluentes aponta para algumas vantagens, tais como: não gerar odores, utilização de uma pequena área para sua instalação, fácil operação, menor tempo de tratamento e desinfecção do efluente na perspectiva de reaproveitar alguns compostos recuperados das águas residuárias (AFONSO, 1997).

A eletrocoagulação é uma alternativa ao processo de precipitação química convencional, pois tem apresentado resultados satisfatórios para redução de cor, DBO, DQO, óleo e cromo total de efluentes de curtume (FENG *et al.*, 2007; BABU *et al.*, 2007).

Segundo Mollah *et al.* (2001) há algumas desvantagens sobre o uso da eletrocoagulação, como a troca regular dos eletrodos de sacrifício que são dissolvidos nos fluxos das águas residuais, a utilização de energia elétrica pode ser cara em alguns locais, é requerida alta condutividade do efluente, um filme de óxido impermeável pode ser formado no cátodo conduzindo à perda de eficiência da unidade e um hidróxido gelatinoso tende a solubilizar em alguns casos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados na realização deste estudo, juntamente com os procedimentos empregados para avaliação das ETEs e dos lodos coletados de 4 curtumes, para realização dos experimentos de eletrocoagulação e precipitação química, para análise dos experimentos e para recuperação do cromo. Além disso, serão expostos também os testes de bancada realizados para verificar o poder curtente do sal de cromo obtido.

3.1. Análise das Operações das ETEs de Curtume

Para descrever as operações unitárias empregadas nas estações de tratamento de efluentes foram realizadas visitas técnicas em cerca de dez curtumes do Estado do Rio Grande do Sul.

3.2. Coleta de Amostras de Lodo

Dentre os curtumes visitados, foram escolhidos quatro curtumes onde se realizou a coleta de amostras de lodo contendo cromo, sendo três que processam peles bovinas e um de pele ovina, conforme caracterização abaixo. O objetivo foi quantificar os teores de cromo e de sólidos em lodos ao final da operação de desidratação.

Curtume I: realiza principalmente operações de ribeira e curtimento, com alguns processamentos no acabamento molhado. O lodo foi seco em leito de secagem.

Curtume II: realiza operações de ribeira, principalmente, com menor produção de acabamento molhado. O lodo foi adensado em centrífuga.

Curtume III: realiza operações de recurtimento até acabamento final. O lodo foi adensado em filtro prensa.

Curtume IV: realiza operações de ribeira e curtimento (peles de ovelha). O lodo foi adensado em leito de secagem.

Para realizar os testes de recuperação do cromo com precipitação química e eletrocoagulação foram coletados no Curtume I 80 litros de efluente. Este curtume possui capacidade para processar até 500 couros/dia e gera uma vazão de efluentes média total de 200 m³/dia, da qual, cerca de 60 m³/dia destes efluentes contém cromo. Os efluentes gerados no processo são separados antes de serem enviados para tratamento na ETE, classificados em correntes que contém cromo ou não.

O banho utilizado neste trabalho foi coletado diretamente do fulão de curtimento, sem qualquer tipo de tratamento prévio (Figura 8).



Figura 8 – Efluente bruto de curtimento coletado para os experimentos

3.3. Experimentos de Precipitação Química

Foram realizados 12 ensaios em *jar test* para precipitação química do cromo, onde em cada cuba do equipamento foram adicionados 1000 mL de efluente, e deixados sob agitação com rotação média de 50 rpm por 1 hora. Em cada cuba foram dosados de

2,0 a 24,0 mL de NaOH (12 M) a fim de verificar a influência do pH na precipitação de metais sob a forma de hidróxidos. Após agitação por mais 1 hora, deixou-se o sistema em repouso para sedimentação do lodo formado. Foram coletadas amostras do líquido sobrenadante (clarificado) e do lodo sedimentado formados em cada cuba, para avaliar a quantidade de cromo que permaneceu no clarificado e para a amostra em que se obteve melhor eficiência de remoção realizou-se a redissolução do lodo para reutilização em testes de curtimento.

3.4. Experimentos de Eletrocoagulação (EC)

O reator de eletrocoagulação de escala laboratorial foi feito de vidro com 8,5 cm de diâmetro e 13 cm de altura. O experimento foi montado conforme esquema mostrado na Figura 9:

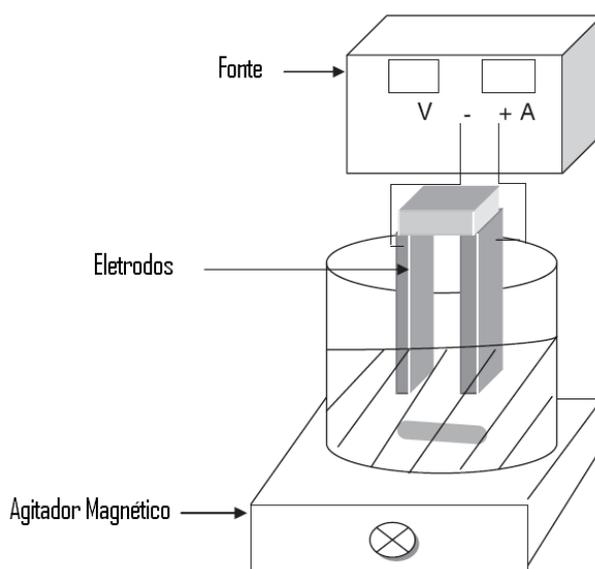


Figura 9 - Esquema montado para os experimentos de eletrocoagulação

Fonte: Adaptado de Benhadji *et al.* (2011)

Foram empregados eletrodos de ferro, cobre e alumínio, com as seguintes dimensões: (150 x 51 x 0,9) mm, (137 x 53 x 1,0) mm e (143 x 50 x 1,5) mm, respectivamente. Estes eletrodos foram distanciados em 2,0 cm e tiveram 52 cm² de área de submersão cada um.

A fonte empregada foi a MPL-1303M, da Iminipa, com tensão de 0 – 30V e amperagem 0 – 3A de ajustes reguláveis.

Primeiramente foram realizados testes preliminares com 500 mL de efluente bruto com as placas dos três materiais escolhidos variando a tensão de 0,5 V – 3,0 V durante 60 minutos. Durante este período, foram realizadas coletas em duplicata a cada 10 minutos a fim de se determinar a melhor faixa de remoção de cromo com o tempo.

Terminados os testes preliminares e escolhidas as voltagens ótimas para cada eletrodo, filtrou-se previamente o banho de curtimento com lã de vidro, conforme a NBR 13336/1995, que fixa as condições exigíveis para amostragem de banhos residuais, a fim de remover os sólidos suspensos (farelos de couro e gorduras). Então, realizaram-se novamente os testes de eletrocoagulação prolongando-se o tempo para no mínimo 100 minutos a fim de se obter melhores eficiências de remoção do cromo.

3.5. Experimentos de Curtimento com Cromo recuperado

Após obter os melhores resultados de eficiência de remoção do cromo dos banhos de curtimento dos experimentos de precipitação química e de eletrocoagulação, foram coletados os lodos gerados nos processos. O lodo foi transferido para tubos Falcon e adensado em centrífuga (modelo CT 5000R) com rotação de 6000rpm por 5 minutos, a fim de se obter um licor de cromo mais concentrado quando da redissolução com ácido sulfúrico.

Portanto, para os cálculos de volume de ácido sulfúrico a adicionar considerou-se a estequiometria da reação (Eq. 12) e a porcentagem em massa seca de cromo no lodo de 5% sobre o valor total pesado (CLAAS e MAIA, 1994).



O volume de ácido sulfúrico a adicionar foi calculado a partir das massas molares do hidróxido de cromo e do ácido sulfúrico mantendo a relação estequiométrica. A partir desta relação, obtém-se a massa de ácido em gramas a ser adicionada. Com estes dados, adicionou-se lentamente o ácido ao precipitado centrifugado, formando o licor de cromo recuperado.

Em cada processo aplicado obteve-se um volume (mL) de banho diferente devido as diferentes massas de lodo formadas. A partir deste volume de banho analisou-se a concentração de cromo (g/L) e obteve-se a quantidade de cromo para usar como oferta nos testes de curtimento (g).

Considerando que para realizar um curtimento de boa qualidade no laboratório é necessária uma oferta de cromo de 2,25% por massa pele foi calculada a massa de pele para cada banho gerado.

Os experimentos foram realizados em fulão de bancada, conforme a Figura 10, em amostras de pele, já piqueladas obtidas de um curtume e seguem a formulação básica apresentada na Tabela 8, onde a quantidade adicionada de cada produto era determinada a partir do volume do banho e do peso da pele.



Figura 10 - Fulões de bancada.

Na etapa de píquel adiciona-se 5% de um sal (NaCl) afim de preparar as fibras colágenas para a fácil penetração dos agentes curtentes com o objetivo de se evitar um curtimento superficial (AQUIM, 2009). As peles piqueladas ao entrarem no banho de curtimento apresentam pH entre 2,0 e 3,0, esta condição permite que o agente curtente (cromo) possa penetrar na matriz colagênica sem que haja deposição sobre a superfície. Após a penetração completa do cromo (ou atravessamento), o pH foi gradualmente elevado pela adição dos produtos alcalinos com adição de MgO até atingir o pH mínimo de 3,5 a 4,0.

Tabela 8 – Formulação básica utilizada nos curtimento com cromo recuperado

| | % | | Valor | Tempo | Aquecimento | Anotações |
|--------------------|-----|----------------|-------|--------|-------------|-----------|
| PÍQUEL | 50 | Banho | - | 15 min | Não | pH1 |
| | 5,0 | NaCl | - | | | |
| CURTIMENTO | 1,0 | Formiato de Na | - | | Não | pH2 |
| BASIFICAÇÃO | 0,5 | MgO | - | 2h | T = 30°C | pH3 |
| | 0,6 | MgO | - | 2h | T = 50°C | pH7 |
| | 0,5 | MgO | - | 2h | T = 50°C | pH8 |

Como parâmetro de controle do processo, foi realizado um pequeno corte transversal na pele para verificar visualmente se houve total atravessamento do cromo. Caso afirmativo, se inicia a etapa de basificação, em caso negativo, se dá continuidade ao curtimento deixando a pele rodar por mais tempo.

3.6. Métodos Analíticos

Além dos métodos analíticos descritos abaixo, foram realizadas também, análises de pH (aparelho Digimed, DM-22), condutividade (condutivímetro Digimed, modelo DM-32) e turbidez (turbidímetro Policontrol, AP2000) do efluente bruto e dos efluentes após os tratamentos feitos no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO). As análises de DBO, DQO, determinadas pelo método titulométrico e análises de sulfetos, por espectrofotômetro, foram realizadas por laboratório terceirizado.

3.6.1. Determinação do teor de cinzas no couro e no lodo

A técnica utilizada para determinação do teor de cinzas nos couros e no lodo foi a ASTM D 2617 (1998). São pesados entre 1 e 5 g de amostra em um cadinho previamente tarado e o mesmo é mantido em mufla a 600 °C até massa constante, o que dura aproximadamente 2 horas. Após o resfriamento em dessecador, o material é pesado novamente e a quantidade de cinza é calculada.

3.6.2. Determinação de teor de matéria volátil

O teor de matéria volátil do couro foi determinado através da norma ABNT NBR 11.029 (2001), onde foram pesados cerca de 3,0 gramas de amostra e esta foi levada à estufa, a 100 ± 2 °C, até massa constante.

3.6.3. Determinação de óxido de cromo no couro e no lodo

O teor de cromo no couro e nos lodos foi determinado conforme a norma ASTM D 2807-93 (1998). Para tal, as amostras foram processadas sob a forma de cinzas de acordo ASTM 2617 (1998) para a realização da análise. Na norma ASTM D 2807-93 (1998) é realizada uma digestão ácida onde as matérias orgânicas remanescentes são destruídas e o cromo é oxidado para sua forma hexavalente. Para a digestão foi utilizados ácido perclórico, ácido nítrico e ácido sulfúrico. Após a digestão, foi adicionado ácido fosfórico (40%) e iodeto de potássio (10%). Após esta etapa foi realizada uma titulação com tiosulfato de sódio (0,1 N) e o cromo foi reduzido a seu estado trivalente.

3.6.4. Determinação de óxido de cromo em banhos residuais de curtimento

O teor de óxido de cromo trivalente foi determinado em laboratório de acordo com a ABNT NBR 13341 (2010). Esta prática consiste em uma digestão a partir da adição de hidróxido de sódio 4%, peróxido de hidrogênio 6% e sulfato de níquel 5%. Após esta etapa, são adicionados ácido clorídrico 50% e iodeto de potássio 10%, e então é realizada uma titulação com tiosulfato de sódio 0,1N.

3.6.5. Análises de metais por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

Os ensaios para quantificar os teores de cromo, alumínio, cobre e ferro nas peles curtidas foram realizados em parceria com o Centro de Ecologia da UFRGS, para tal, as amostras foram processadas sob a forma de cinzas e sofreram digestão ácida a partir da adição de ácido perclórico, ácido nítrico e o ácido sulfúrico e então, enviadas para análise por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

3.6.6. Teste de Retração

Os ensaios de retração foram realizados conforme ABNT NBR 13.335 (2009), onde foram cortados corpos-de-prova de 2 cm x 5 cm que foram imersos em água destilada que estava em aquecimento. Após ebulição da água, aciona-se o cronômetro e mantem-se os corpos-de-prova totalmente imersos por 2 minutos. Após este tempo retira-se os corpos-de-prova, retira-se o excesso de água e mede-se novamente.

Para calcular as retrações linear e superficial, utilizam-se as equações 13 e 14, respectivamente:

$$Rl = \frac{Ci - Cf \times 100}{Ci} \quad (13)$$

Onde: Rl = Retração linear (%);

Ci = Comprimento inicial da amostra (cm);

Cf = Comprimento final da amostra (cm).

$$Rs = \frac{(Ci.Li - Cf.Lf) \times 100}{Ci.Li} \quad (14)$$

Onde: Rs = Retração superficial (%);

Ci = Comprimento inicial da amostra (cm);

Cf = Comprimento final da amostra (cm);

Li = Largura inicial da amostra (cm);

Lf = Largura final da amostra (cm).

3.7. Análise de Custos

Para realizar uma avaliação econômico-financeira dos processos envolvidos, deve-se observar alguns parâmetros a fim de avaliar qual processo é economicamente viável. Na precipitação química deve-se averiguar os custos com produtos químicos a serem dosados por m³. Na eletrocoagulação o consumo de energia e desgaste dos eletrodos.

3.7.1. Consumo de energia

Os principais fatores relacionados ao custo operacional no processo de eletrocoagulação estão associados ao desgaste dos eletrodos e ao consumo de energia.

A energia elétrica consumida é calculada através do produto da potência pelo tempo de eletrólise por volume de efluente tratado, de acordo com a Equação (15) (KOBYA *et al.* 2006):

$$E = \frac{I \cdot V \cdot t}{V_r} \quad (15)$$

Onde: E = Energia elétrica consumida (kWh.m⁻³);

I = Intensidade de corrente elétrica (A);

V = Tensão (V);

t = Tempo de tratamento (h)

V_r = Volume de efluente tratado (m³).

3.7.2. Desgaste do eletrodo

Considerando a 1ª Lei de Faraday, que diz: “a massa consumida do eletrodo de sacrifício é o produto da intensidade de corrente pelo tempo de tratamento e a massa atômica do material que é confeccionado o eletrodo pelo número de elétrons envolvidos pela constante de Faraday”, foi calculado o desgaste dos eletrodos segundo a Equação (16) (MOLLAH *et al.*, 2004):

$$w = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot f} \quad (16)$$

Onde, w = Massa de eletrodo desgastado (g).

I = Intensidade de corrente (A);

t = Tempo de tratamento (s);

M = Massa molecular do eletrodo de sacrifício (g/mol);

z = Número de elétrons envolvidos;

F = Constante de Faraday (96.487 C).

3.7.3. Custos do Tratamento

O custo de tratamento pode ser calculado a partir do somatório do gasto com energia elétrica Eq. (15) e desgaste dos eletrodos Eq. (16), conforme a Equação (17):

$$C_t = (E \times C_{EE}) + (w \times C_M) \quad (17)$$

Onde: C_{total} = Custo Total de tratamento (R\$.m⁻³);

C_{EE} = Custo da Energia Elétrica (R\$/kWh);

w = Massa de eletrodo desgastado (g);

C_M = Custo de aquisição do metal (R\$/g).

Para o cálculo, fez-se uma pesquisa de mercado e se utilizou os preços conforme Tabela 9:

Tabela 9 – Custos

| | Preço |
|----------------------------|--------------|
| Energia Elétrica (R\$/kWh) | 0,196 |
| Alumínio (R\$/g) | 8,10 |
| Cobre (R\$/g) | 10,92 |
| Ferro (R\$/g) | 3,43 |

Portanto, para cada eletrodo utilizado temos:

$$C_{t\text{Al}} = (E \times 0,196) + (w \times 8,10) \quad (17a)$$

$$C_{t\text{Cu}} = (E \times 0,196) + (w \times 10,92) \quad (17b)$$

$$C_{t\text{Fe}} = (E \times 0,196) + (w \times 3,43) \quad (17c)$$

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a realização deste trabalho, com a discussão dos mesmos.

4.1. Estações de Tratamento de Efluentes de Curtumes

O tratamento de efluentes é uma atividade obrigatória para indústrias que utilizam água em seu processo. Os efluentes provenientes de curtumes possuem elevada carga orgânica, principalmente os efluentes gerados nas etapas de ribeira, decorrente da elevada quantidade de proteínas degradadas liberadas pela pele. Essas águas de processo têm composições variadas; uma vez que não há um padrão entre os curtumes, devido a variação nos tipos de pele animal utilizada, as formas de conservação das peles e aos diferentes produtos químicos adicionados durante o processamento do couro.

A descrição das ETEs foi baseada nos curtumes visitados no Estado do Rio Grande do Sul e considera as práticas que estão sendo tomadas para minimizar os impactos ambientais a fim de atingir os parâmetros estabelecidos pelas legislações federais e estaduais, visando também, a economia de insumos químicos, água e custos com destinação de resíduos sólidos gerados.

4.1.1. Descrição das Operações Unitárias das ETEs

O tratamento de efluente dos curtumes é basicamente realizado nas seguintes etapas: (1) tratamento preliminar, como a remoção de materiais grosseiros e gorduras e tratamento de banhos segregados de calceiro na maioria dos curtumes; (2) tratamento primário (ou físico-químico) que tem como objetivo remover sólidos sedimentáveis e tratar de forma segregada os banhos de curtimento em alguns curtumes; (3) tratamento secundário (ou biológico) que tem como função a oxidação biológica da matéria orgânica; (4) tratamento terciário (tratamento avançado ou de polimento), não é muito utilizado, mas seu objetivo é remover os poluentes incapazes de serem eliminados nos tratamentos anteriores; e, (5) tratamento do lodo.

Estas etapas podem ser observadas no fluxograma (Figura 11) e são descritas a seguir:

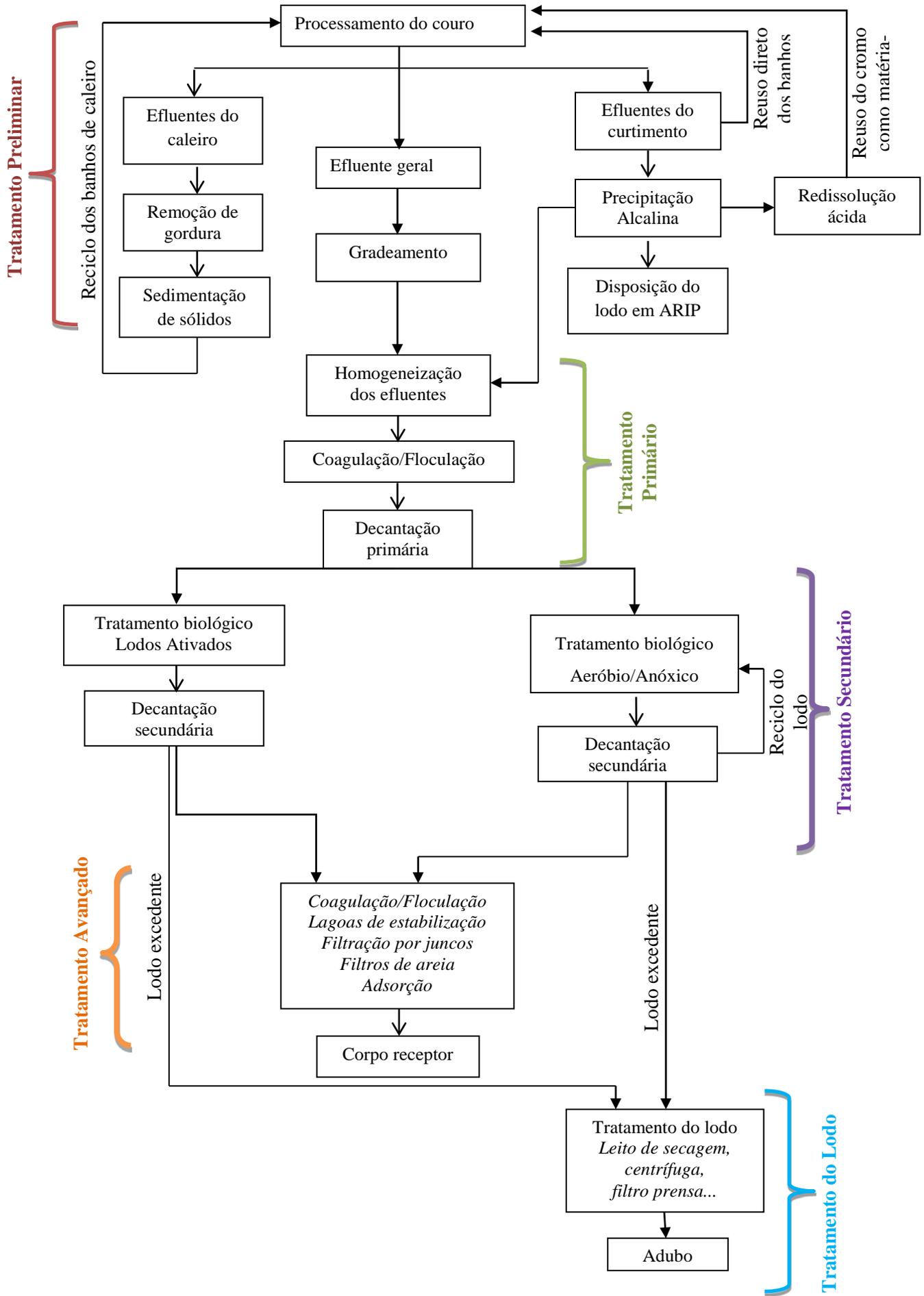


Figura 11 - Fluxograma das ETEs de curtumes

Tratamento Preliminar

O gradeamento é feito por meio de grades de barras com limpeza manual ou mecânica, peneiras estáticas, vibratórias e rotativas. Este tratamento tem por finalidade reter resíduos sólidos, como restos de peles e couros e outros materiais. Como praticamente todos os curtumes reciclam os banhos de caleiro/depilação da fase de ribeira, faz-se a filtração (ou peneiramento) para separação de pelos e lodos do tratamento e remoção de gorduras destes banhos.

A separação das gorduras é realizada em tanques de retenção, onde o material flotado é retido (Figura 12). Esta remoção de materiais e gorduras, além de reduzir o volume e a carga orgânica dos efluentes a serem tratados, gera uma economia de produtos químicos, como também possibilita o reaproveitamento desses banhos.

Para o reaproveitamento dos banhos de caleiro controla-se o teor de sais dissolvidos, analiticamente ou por medição do Grau Baumé, que está relacionado diretamente com a densidade salina da solução (g/cm^3). O Grau Baumé é uma medida pouco precisa (erro $\pm 2\%$), mas é prática e rápida para ser efetuada em campo. Após a medição, é feita adição de água nova para completar os banhos quando se faz necessária sua renovação. Geralmente, estes banhos possuem uma alta capacidade de reuso e são descartados após 3 ou 4 meses de reuso, quando atingem a saturação ($^{\circ}\text{Be} > 5$), então os banhos são descartados para tratamento e o lodo formado é utilizado para aplicação em solo agrícola.



Figura 12 - Caixa de separação de gorduras.

- **Homogeneização e Neutralização:** esta etapa tem por finalidade equalizar as variações de vazão e de concentrações de poluentes no efluente, como pH, DBO, DQO, etc., com o objetivo de gerar um efluente com características constantes e facilitar o tratamento. A mistura é realizada por aeradores mecânicos de superfície, difusores ou misturadores de ar. Neste tanque também é realizada a dosagem de produtos químicos (ácido ou base) para ajuste de pH, afim de se obter condições próximas das ideais nas etapas seguintes.

Tratamento Primário

- **Coagulação e Floculação:** adicionam-se produtos químicos que interagem com os sólidos a fim de desestabilizar as partículas coloidais ou em suspensão para que se formem flocos passíveis de sedimentação. Nesta etapa de processo são comumente empregados os seguintes produtos químicos: sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); cloreto férrico (FeCl_3), como coagulantes, e polieletrólitos aniônicos, como floculantes. Estes são diluídos em tanques de mistura de produtos químicos e são dosados ao efluente em um tanque de mistura rápida ou diretamente no decantador. A formação de floco ocorre em um equipamento de mistura lenta ou no próprio decantador.



Figura 13 – Dosagem dos produtos químicos

Algumas vezes a dosagem dos produtos químicos empregados no tratamento físico-químico (Figura 13) ainda é feita de forma rústica e empírica, em tubulações com ajuste manual (torneiras), sem a utilização de equipamentos específicos para o ajuste de produtos.

- Decantação primária: tem por objetivo remover o material floculado na etapa de coagulação/floculação, separando a parte sedimentável (lodo) do efluente clarificado, que continua no tratamento. A eficiência da sedimentação depende de vários parâmetros, sendo a taxa de escoamento superficial e o tempo de detenção parâmetros mais importantes no dimensionamento.

- Precipitação do cromo: este processo é realizado quando os banhos de curtimento são tratados separadamente. Os banhos passam por um tanque (Figura 14) onde são dosados produtos químicos específicos para reagir com o metal tendo o objetivo de retirar o cromo sob a forma de precipitado para reuso ou para que seja destinado a aterro de resíduos industriais perigosos (ARIP). O lodo com cromo é seco em leitos de secagem (Figura 15) ou em outro sistema de desaguamento mecânico.



Figura 14 - Precipitação do cromo sob a forma de hidróxido.



Figura 15 - Leito de secagem de lodo com cromo.

Para realizar a precipitação do cromo utilizam-se os seguintes agentes alcalinos: hidróxidos de cálcio (Ca(OH)_2), de sódio (NaOH) e de amônio (NH_4OH), óxido de magnésio (MgO) ou bicarbonato de sódio (NaHCO_3).

O cromo precipitado pode ser redissolvido com ácido e empregado novamente como insumo para o curtimento.

Em testes realizados em escala laboratorial por Vliet (1993), a decantação do cromo com óxido de magnésio (MgO), desde que devidamente projetada e operada, pode remover valores acima de 99% do cromo nos efluentes e atingir uma recuperação no processo de 95 - 98%.

Também é possível reciclar diretamente os banhos de curtimento, passando-os por um peneiramento; realizando uma análise da solução do banho e repondo a quantidade de sal de cromo e insumos químicos necessários ao processo. Aquim (2009) e Aquim e Gutterres (2012) realizaram testes em escala industrial para reuso dos banhos de curtimento em um curtume. Antes dos banhos serem reusados foram medidos o valor de pH, a concentração de Cr_2O_3 e o teor de óleos e graxas. Foi possível reduzir a oferta de sal (cloreto de sódio) nos testes com reuso. Como os banhos de reuso já contém certa quantidade de sal (necessário para evitar o inchamento da pele) foi adicionado 3,0 a 4,5% de cloreto de sódio em relação à massa das peles, enquanto que usualmente em

banho novo, adiciona-se 5,5% de cloreto de sódio. No reuso dos banhos de curtimento reduziu-se também a oferta de cromo, de 5,5% para 4%.

A segregação dos banhos de curtimento já é empregada em alguns curtumes do Brasil, como o JBS de Campo Grande/MS, onde todo o cromo recuperado é reutilizado nos processos de curtimento do couro (LEATHER INTERNACIONAL, 2011). A Coming Indústria e Comércio de Couros, de Trindade/GO também vêm empregando boas práticas em seu processamento de couros, tanto que foi classificada como o Curtume do ano das Américas (2011), onde cerca de 90% do cromo utilizado no processo é reciclado (WORLD LEATHER, 2011).

O tratamento segregado dos banhos de curtimento nem sempre é realizado nos curtumes do Estado do Rio Grande do Sul. Geralmente este lodo com cromo, quando não é recuperado e empregado novamente como matéria-prima no processo de curtimento, é disposto em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIPs), pois conforme a classificação da ABNT NBR 10.004, ele é considerado um resíduo sólido perigoso (Classe I).

A técnica de segregação dos lodos que contém cromo representa uma economia nos custos de destinação para ARIPs, pois este lodo com cromo Classe I não é misturado com os lodos gerados no restante do tratamento que são classificados como Classe II.

Tratamento Secundário

Os processos biológicos aeróbios são os mais utilizados e visam à remoção de carga orgânica na forma coloidal e/ou suspensa dos efluentes. Este processo se desenvolve por via bioquímica em presença de oxigênio, onde uma cultura de microrganismos degrada a matéria orgânica do efluente transformando-a em massa celular e produtos metabólicos.

O tratamento secundário mais utilizado é o de lodos ativados (Figura 16b), que se trata de um sistema constituído por um tanque provido de aeração que funciona como um reator biológico, seguido de um decantador secundário e de uma bomba que faz o reciclo parcial do lodo biológico para o tanque com a função de aumentar e manter viva

a massa microbiana. Os microrganismos nutrem-se, reproduzem-se e movimentam-se com a energia obtida através de reações biológicas de consumo de matéria orgânica e nutrientes.

Em relação aos parâmetros de controle no tratamento biológico, os seguintes são importantes para a operação com boa eficiência: vazões de entrada e saída, taxa de retorno de lodo, descarte de lodo em excesso, DBO e cargas orgânicas de entrada e saída, capacidade de aeração, taxa de oxigenação, sólidos em suspensão no tanque de aeração, relação alimento/microrganismo no tanque de aeração, sólidos em suspensão no retorno de lodo, índice volumétrico de lodo (IVL); idade do lodo, superfície de decantação e velocidade ascensional no decantador.



(a) Aeração

(b) Lagoa de aeração

Figura 16 - Lodo Ativado em ETE de curtume

O oxigênio é normalmente proveniente de bolhas de ar injetado, através de aeradores mecânicos de superfície – mais empregados (Figura 16a), dentro de uma mistura lodo-líquido sob condições de turbulência, por difusores ou outros tipos de equipamentos de aeração.

As lagoas aeradas, apesar de não terem seu uso tão frequente, também são empregadas no tratamento secundário. As lagoas aeradas são, de modo geral, tanques com taludes de terra, com profundidade de 2,5 a 5,0 m providos de equipamentos de aeração. Correspondem a unidades de lodos ativados, porém, operam sem retorno de lodo.

Tratamento Terciário ou Avançado

Para atender os novos padrões estabelecidos pelas legislações ambientais, tem se estudado o uso de tratamentos avançados após o tratamento secundário. A escolha de um método de tratamento depende de um balanço geral, que envolve os custos do processo, a concentração do poluente a ser removido e a vazão do efluente.

O tratamento terciário compreende algumas operações visando à remoção de poluentes específicos que não tenham atingido os padrões de emissão do efluente e/ou o aumento da eficiência dos processos utilizados no tratamento de efluentes.

O tratamento terciário vem sendo empregado em curtumes para a remoção de nitrogênio, pois a liberação deste componente nos corpos receptores acarreta no risco de eutrofização e também, para atingir os parâmetros de toxicidade. A Figura 17 representa o problema de um decantador eutrofizado ao final do tratamento.



Figura 17 – Eutrofização em um decantador

Pode-se entender como eutrofização o enriquecimento das águas por nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, levando ao crescimento excessivo de plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, com conseqüente desequilíbrio do ecossistema aquático e progressiva degeneração da qualidade da água dos corpos hídricos (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2007)

Em pesquisa realizada por Baur (2011), foram obtidos os seguintes resultados de liberação de nitrogênio em efluentes líquidos por pele processada em laboratório: 5,07g nitrogênio/kg pele processada em ribeira/curtimento e 5,51g nitrogênio/kg pele processada em ribeira /curtimento/recurtimento.

Para decompor os compostos nitrogenados, os curtumes realizam a remoção biológica de nitrogênio em geral no próprio reator de lodos ativados. Na nitrificação nitrogênio orgânico e amoniacal (NH_4^+) são oxidados a nitrito (NO_2^-) e a nitrato (NO_3^-) através da ação de microrganismos específicos na presença de oxigênio. Após, em fase anóxica (sem aeração) ocorre a desnitrificação onde o nitrato é reduzido a N_2 . Este tipo de processo requer controle dos seguintes parâmetros: oxigênio dissolvido (OD) que deve ser próximo de zero; temperatura, que deve ser mantida entre 35 °C e 50 °C para uma taxa de crescimento microbiano ótimo e pH que deve ser mantido próximo da neutralidade, evitando-se valores inferiores a 6,0 e superiores a 8,0.

Há certa dificuldade na implantação de reatores anóxicos, devido à necessidade de rigoroso controle da razão de circulação interna, que deve ser bastante elevada e também deve-se controlar para que não haja recirculação de oxigênio dissolvido, pois prejudica o desenvolvimento da desnitrificação. As eficiências de remoção de nitrogênio em ETEs de curtumes não têm sido suficientes.

De um modo geral, as técnicas de tratamento avançado são pouco aplicadas em curtumes. Algumas iniciativas individuais para estes níveis de tratamento em curtume têm sido encontradas como, pós-tratamento físico-químico, lagoas de estabilização, filtração posterior, tratamento com leito de plantas (junco), adsorção com carvão ativado, entre outras.

Piccin (2013) realizou testes de adsorção em escala piloto, utilizando como adsorvente alternativo um resíduo sólido da indústria coureira, o farelo do rebaixamento do couro, para tratar efluentes de tingimento das etapas de acabamento molhado do couro, com perspectiva de reuso dos efluentes tratados. Foram testados três corantes empregados na indústria onde, observou-se que a máxima remoção de cor, para o corante Vermelho 357, deu-se em pH 3,0 e 35 °C foi de 75 %. O processo de remoção do corante por adsorção foi capaz ainda de reduzir a toxicidade do efluente em cerca de 90 %.

Tratamento do Lodo

Quanto ao tratamento do lodo, não são empregados processos de adensamento (adensadores gravitacionais ou por flotação), e sim diretamente o desaguamento. Para retirar a umidade do lodo são empregados os leitos de secagem e os sistemas de desaguamento mecânico com centrifugas, filtros prensa e prensas desaguadores de esteira (cinta).

Uma alternativa promissora que vem sendo estudada para a degradação deste lodo e dos resíduos provenientes do processamento de couros é biodegradação anaeróbia deste material. Este processo ocorre por ação microbiológica, onde os resíduos que são degradados produzem chorume e gases, o que pode se prolongar por muitos anos nos ARIPs. O gás gerado (biogás) é uma mistura composta principalmente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), ambos os gases são causadores do efeito estufa, sendo o metano vinte e uma vezes mais ativo na retenção de calor em comparação ao dióxido de carbono. Assim sendo, a utilização do metano gerado como fonte de energia através de sua queima mostra-se uma alternativa interessante ambiental e energeticamente interessante, contribuindo para a redução do impacto ambiental do setor coureiro. Em experimentos realizados no LACOURO, biorreatores contendo farelo de couro, lodo de ETE e meio de cultura foram monitorados por um período de 20 a 120 dias e se obteve uma taxa de geração de metano (CH_4) acima de 90% em menos de 90 dias (PRIEBE *et al*, 2013).

4.1.2 Caracterização e Análise dos Lodos Coletados

A Tabela 10 contempla a caracterização dos lodos coletados em quatro curtumes visitados neste trabalho, contendo os teores de óxido de cromo detectados e as porcentagens de sólidos nas amostras.

Tabela 10 - Caracterização dos lodos de curtumes

| Amostras | Óxido de Cromo nas Cinzas (%) | ST (%) | STF (%) | STV (%) |
|-----------------|--------------------------------------|---------------|----------------|----------------|
| Curtume I | 12,18±0,6 | 9,98±0,49 | 6,49±0,06 | 3,50±0,55 |
| Curtume II | 3,58±0,05 | 20,63±0,0 | 10,76±0,04 | 9,87±0,04 |
| Curtume III | 1,95±0,02 | 32,75±0,22 | 20,83±0,29 | 11,92±0,52 |
| Curtume IV | 27,10±1,38 | 20,46±0,47 | 14,03±0,04 | 6,43±0,51 |

Percebe-se que os valores obtidos de sólidos totais fixos (STF) representam uma fatia maior nos sólidos totais (ST) em relação aos sólidos totais voláteis (STV). Isso significa que será difícil reduzir ainda muito mais o teor de sólidos presente no lodo pois sua maior parte já se encontra na forma fixa, ou seja, na forma não biodegradável. Os STV que representam a matéria orgânica presente no lodo, poderiam ser reduzidos através de um tratamento térmico, por exemplo.

Uma alternativa para redução dos sólidos totais fixos (STF), seria um ajuste na dosagem dos produtos químicos empregados no tratamento físico-químico, utilizando controles e equipamentos mais adequados, pois eles contemplam a matéria inorgânica presente no efluente, como o próprio álcali ou sal de alumínio usados na precipitação do cromo.

Quanto às análises de cromo nos lodos coletados dos curtumes, verifica-se que a grande diferença entre eles se dá porque os Curtumes I e IV segregam as correntes contendo cromo, enquanto os curtumes II e III não.

Os lodos coletados nos curtumes I e IV são justamente os lodos provenientes da precipitação dos banhos de curtimento, portanto, ricos em cromo. A eficiência na precipitação de cromo do efluente líquido é superior no Curtume IV (por este motivo este lodo contém maior teor de cromo) uma vez que se utiliza o hidróxido de sódio para

sua precipitação, que é um produto químico mais adequado para esta função. Enquanto os curtumes I, II e III empregam sulfato de alumínio como coagulante.

4.2. Experimentos para remoção de cromo dos efluentes

Foram realizados experimentos no banho de curtimento coletado no Curtume I, visando à remoção do cromo presente em banho de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação, onde em ambos os métodos, o metal é separado sob a forma de um precipitado insolúvel, com o objetivo de emprega-lo novamente como agente curtente no processamento do couro.

4.2.1. Caracterização do efluente bruto

A escolha do tratamento a ser utilizado e dos parâmetros de controle operacionais foi feita a partir de uma caracterização prévia do banho de curtimento coletado no Curtume I. Portanto, antes de iniciar os tratamentos para recuperação do cromo foram analisados os seguintes parâmetros, conforme Tabela 11:

Tabela 11 - Caracterização do banho de curtimento utilizado nos experimentos

| Parâmetro | Unidade | Valor |
|-------------------|----------------------|---------|
| pH | | 4,07 |
| Temperatura | °C | 20,00 |
| DBO | mg O ₂ /L | 116,20 |
| DQO | mg O ₂ /L | 387,20 |
| Condutividade | m/Scm | 71,91 |
| Cromo Total | mg Cr/L | 2000,00 |
| Turbidez | NTU | 14,56 |
| Sólidos Suspensos | mg/L | 456,00 |
| Sulfetos | mg/L | 0,05 |

O valor observado para pH está baixo devido a presença de ácidos que são adicionados no banho que píquel, etapa que precede o curtimento. Na etapa de píquel também adiciona-se sal (cloreto de sódio) para evitar o inchamento ácido da pele, por este motivo a condutividade está elevada.

Os parâmetros de DBO e DQO são menores, quando comparados com dados de outras etapas, pois na etapa de curtimento não há grande presença de matéria orgânica no efluente, uma vez que a pele é limpa e proteínas são removidas da mesma nas etapas anteriores de ribeira. Os banhos residuais no processamento de couro que contém alta carga orgânica são os de depilação e caleiro, que recebem tratamento separado visando o seu reuso no processo, o que facilita muito a operação da ETE e aumenta a eficiência do tratamento. Nestes banhos são retirados os pelos da pele e é removida a epiderme, processo em que são adicionados o sulfeto de sódio e cal para a destruição dos pelos e sendo responsável por até 85% da carga poluidora dos efluentes de curtume. O teor de sulfetos é praticamente nulo nos banhos de curtimento.

Como era de se esperar, por se tratar de um efluente unicamente de curtimento, o valor de cromo total está elevado, bem como o teor de sólidos suspensos, que são em grande parte resultantes de fibras de pele curtidas que se desprenderam durante movimento do fulão na etapa de curtimento.

Apesar do efluente de curtimento apresentar forte coloração azul devido à presença de cromo, a turbidez apresentada foi baixa, apenas de 14,56 NTU.

4.2.3. Análise do processo de recuperação do cromo por Precipitação Química

Realizados os testes de precipitação química (PPT), observou-se que nos primeiros 6 (seis) jarros, onde foram dosados de 0 a 12 mL de hidróxido de sódio, as amostras 5 e 6, com 10 mL e 12 mL de NaOH, respectivamente, foram as que apresentaram os melhores resultados visuais, com sobrenadante de aparência límpida e rápida sedimentação, completa em 3 horas (Figura 18).



Figura 18 - Ensaio de Precipitação química, amostras de 1 a 6.

Nos jarros de 7 a 12, onde foram dosados de 14 a 24 mL de hidróxido de sódio, os sobrenadantes das amostras 10, 11 e 12, com 20 mL, 22 mL e 24 mL de NaOH, apresentaram coloração amarelada, o lodo formado foi espesso e o processo de sedimentação foi mais demorado, em torno de 6 horas (Figura 19).



Figura 19 – Ensaio de Precipitação química, amostras de 7 a 12.

De acordo com a avaliação visual final das amostras, os melhores resultados foram obtidos nas amostras de 5 a 8. Esta avaliação preliminar pode ser confirmada com os menores valores de concentração de Cr_2O_3 (mg/L) nos sobrenadantes e melhores eficiências de remoção obtidas nas amostras 6, 7, 8 e 9 (Tabela 12).

Tabela 12 - Resultados da precipitação físico-química do banho residual de curtimento

| Amostra | pH final | Vol. NaOH gasto (mL) | Concentração NaOH (g/L) | Aspecto Visual | Concentração de Cr ₂ O ₃ (g/L) | Eficiência Remoção (%) |
|--------------|----------|----------------------|-------------------------|----------------|--|------------------------|
| Bruto | 4,07 | 0 | 0,0 | Truva | 2,0000 | 0,00% |
| 1 | 5,37 | 2 | 0,96 | Truva | 1,8379 | 8,11% |
| 2 | 6,78 | 4 | 1,92 | Transição | 1,0543 | 47,29% |
| 3 | 7,71 | 6 | 2,88 | Transição | 0,0293 | 98,54% |
| 4 | 9,08 | 8 | 3,84 | Transição | 0,0257 | 98,72% |
| 5 | 9,97 | 10 | 4,8 | Transição | 0,0217 | 98,92% |
| 6 | 10,10 | 12 | 5,76 | Límpida | 0,0196 | 99,02% |
| 7 | 9,98 | 14 | 6,72 | Límpida | 0,0053 | 99,74% |
| 8 | 10,24 | 16 | 7,68 | Límpida | 0,0181 | 99,10% |
| 9 | 10,34 | 18 | 8,64 | Límpida | 0,0177 | 99,12% |
| 10 | 10,62 | 20 | 9,6 | Límpida | 0,0122 | 99,39% |
| 11 | 10,69 | 22 | 10,56 | Límpida | 0,0106 | 99,47% |
| 12 | 10,88 | 24 | 11,52 | Límpida | 0,0098 | 99,51% |

O pH teve influência significativa na remoção do cromo, onde os melhores resultados foram obtidos acima de 9,98, como pode ser observado na Figura 20.

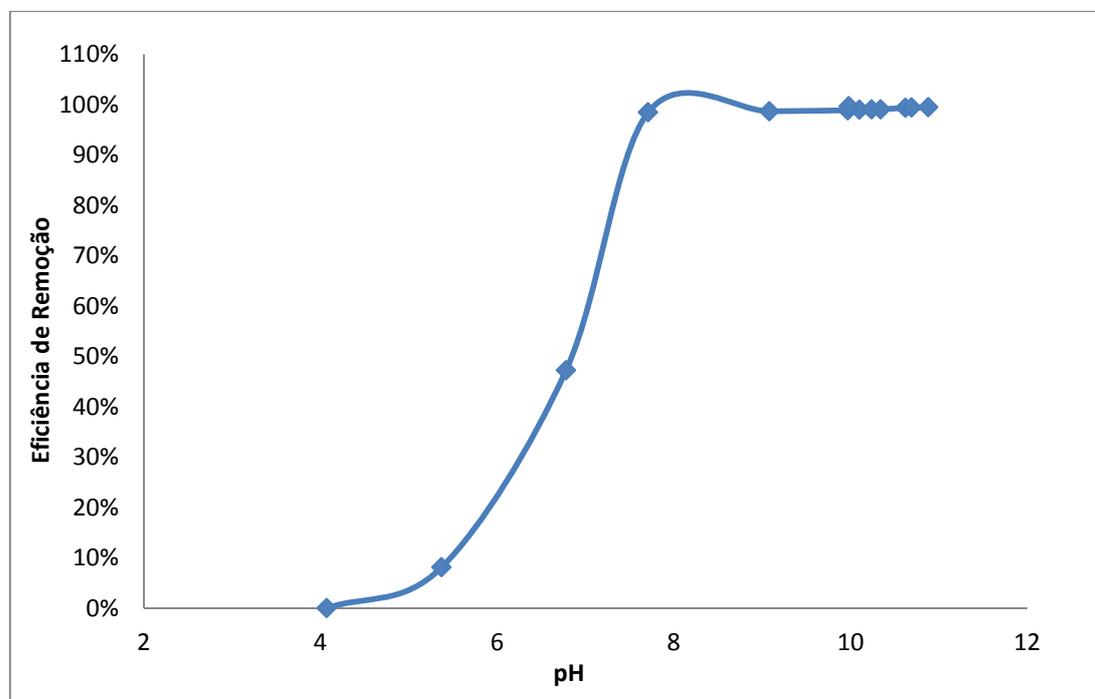


Figura 20 - Influência do pH na remoção de Cr₂O₃ do banho residual de curtimento por precipitação química.

Observou-se uma remoção eficiente de cromo nas amostras dos banhos de curtimento, atingindo valores superiores a 98% com pHs acima de 7,0. A amostra 7 foi a que apresentou melhor resultado, com eficiência de remoção de 99,74%, onde se obteve concentração final de 5,3 mg/L de Cr₂O₃.

A eficiência na remoção de cromo está relacionada proporcionalmente ao aumento do pH e confirma o que foi relacionado por Pourbaix em seu diagrama (página 47), onde a formação do hidróxido de cromo se dá na faixa de pH de 8 a 11.

A utilização de álcalis para remoção de cromo de banhos residuais de curtimento é uma tecnologia empregada nos curtumes, Guo *et al.* (2006) fez um comparativo com cinco álcalis avaliando sua eficiência de remoção, influencia do pH e formação do volume de lodo gerado. Todos os álcalis utilizados obtiveram eficiência de remoção de cromo acima de 99%, mas como aspecto negativo, o NaOH teve maior volume de lodo gerado.

4.2.4. Análise do Processo de recuperação do cromo por Eletrocoagulação

Testes de Eletrocoagulação para experimentos entre duas placas de alumínio (Al-Al), duas placas de cobre (Cu-Cu) e duas placas de ferro (Fe-Fe) foram realizados com o efluente bruto variando a tensão de 0,5 a 3,0 V durante 60 minutos. Foram realizadas coletas em duplicata a cada 10 minutos durante o processo de eletrocoagulação a fim de se determinar a melhor faixa de remoção de cromo. Estes resultados preliminares são observados nas Figuras 21, 22 e 23.

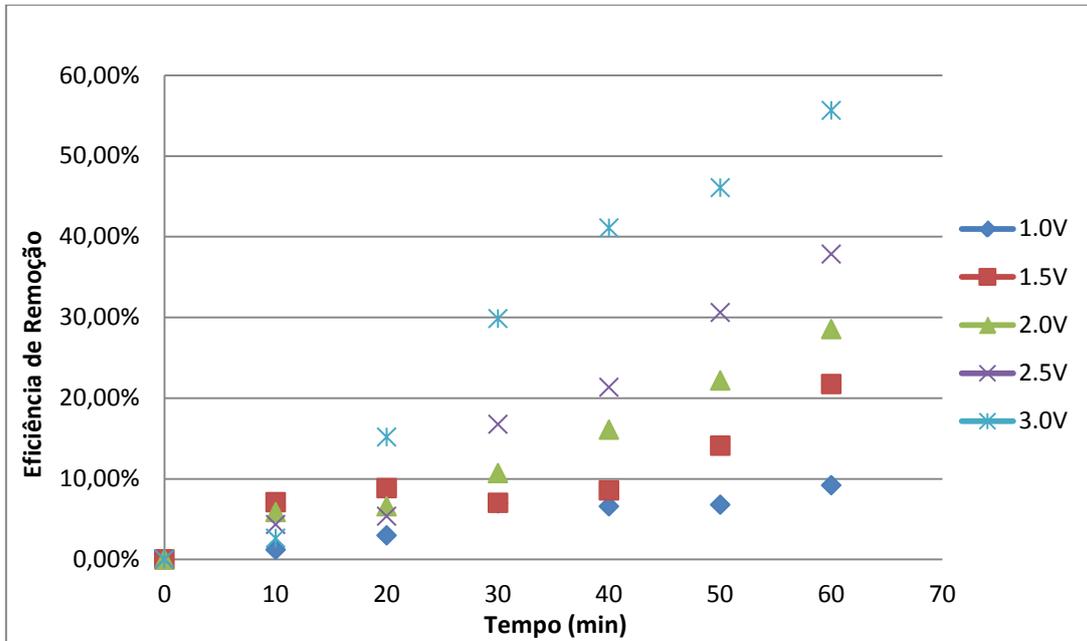


Figura 21 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação com eletrodos de alumínio em diferentes tensões.

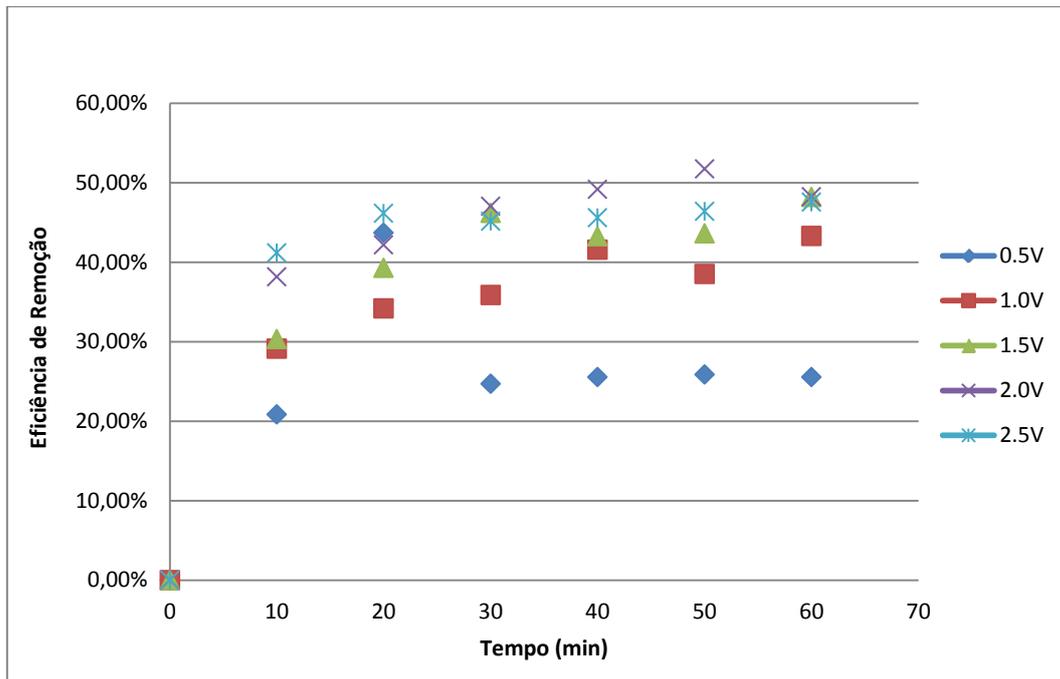


Figura 22 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação com eletrodos de cobre em diferentes tensões.

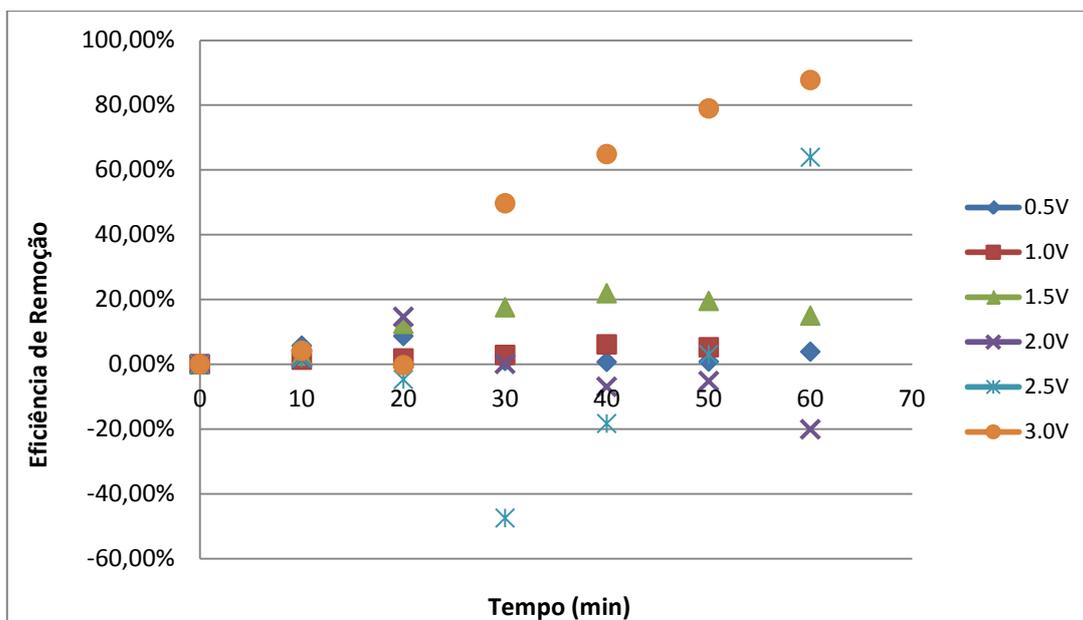


Figura 23 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação com eletrodos de ferro em diferentes tensões.

O que se pode perceber analisando os gráficos traçados é que para as placas de alumínio e ferro obteve-se melhor remoção de cromo nas tensões de 2,5 V e 3,0 V e para as de cobre 1,5 V e 2,0 V.

Tendo escolhidas as tensões ótimas para cada eletrodo, realizaram-se novamente os testes de eletrocoagulação prolongando o tempo para no mínimo 100 minutos a fim de se obter melhores eficiências de remoção do cromo, passando antes o banho de curtimento por uma filtração prévia com lã de vidro, conforme a NBR 13336/1995, que fixa as condições exigíveis para amostragem de banhos residuais.

Para os eletrodos de alumínio (Figura 24) obteve-se maior eficiência de remoção de 97,76% em 3,0 V e 110 minutos, mas para a tensão de 2,5 V, as eficiências foram muito próximas.

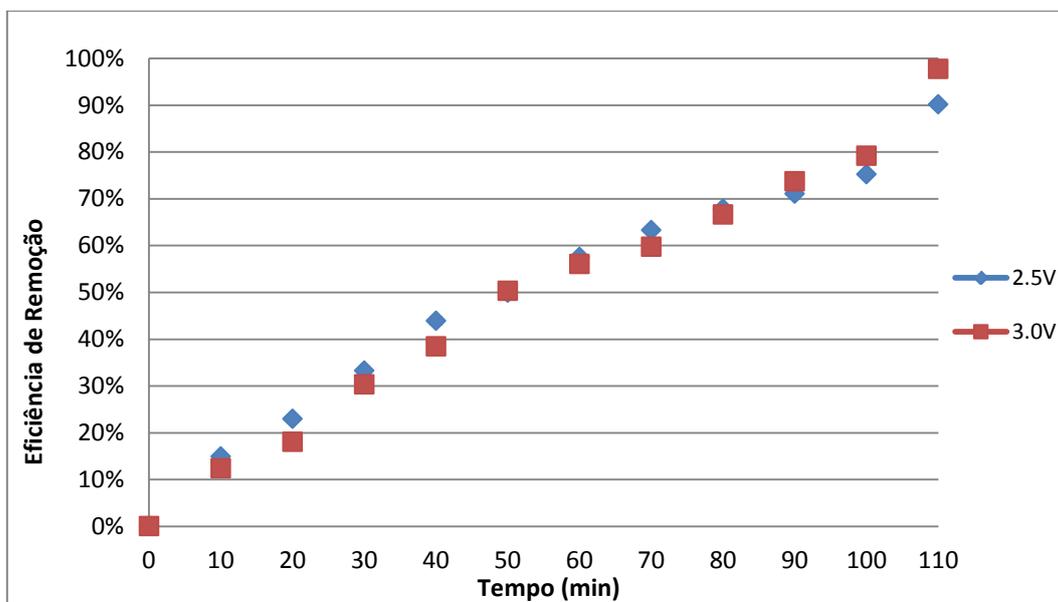


Figura 24 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação para eletrodos de alumínio em diferentes tensões.

Em experimentos realizados por Benhadji *et al.* (2011) em condições ideais, foi obtido eficiência de remoção acima de 90% de DBO₅, DQO, turbidez, cromo, ferro e nitrato em efluente de curtume da Rouiba com eletrodos de alumínio.

Os eletrodos de cobre (Figura 25) não apresentaram valores elevados de eficiência na remoção de cromo, obteve-se 68% de remoção para um tempo de 50 minutos a 1,5 V e 69,91 % de remoção em 100 minutos a 2,0 V.

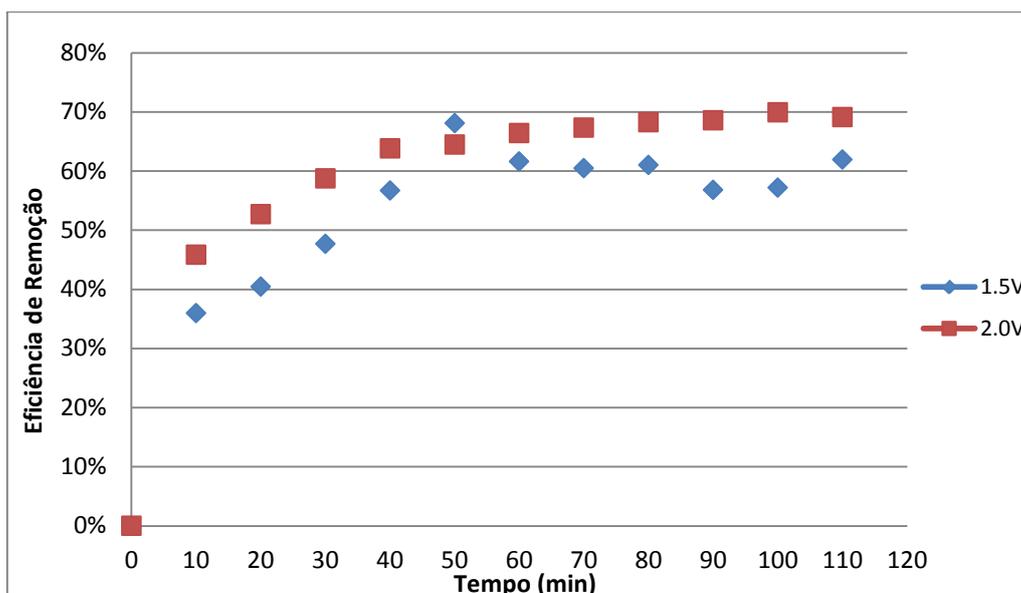


Figura 25 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação para eletrodos de cobre em diferentes tensões.

Para os eletrodos de ferro (Figura 26), na tensão de 2,5 V obteve-se a remoção de 90,27 % e a 3,0 V a melhor remoção foi de 82,57 %, ambas no tempo de 100 minutos. Portanto, pode-se concluir que o aumento da tensão não influenciou na remoção do cromo.

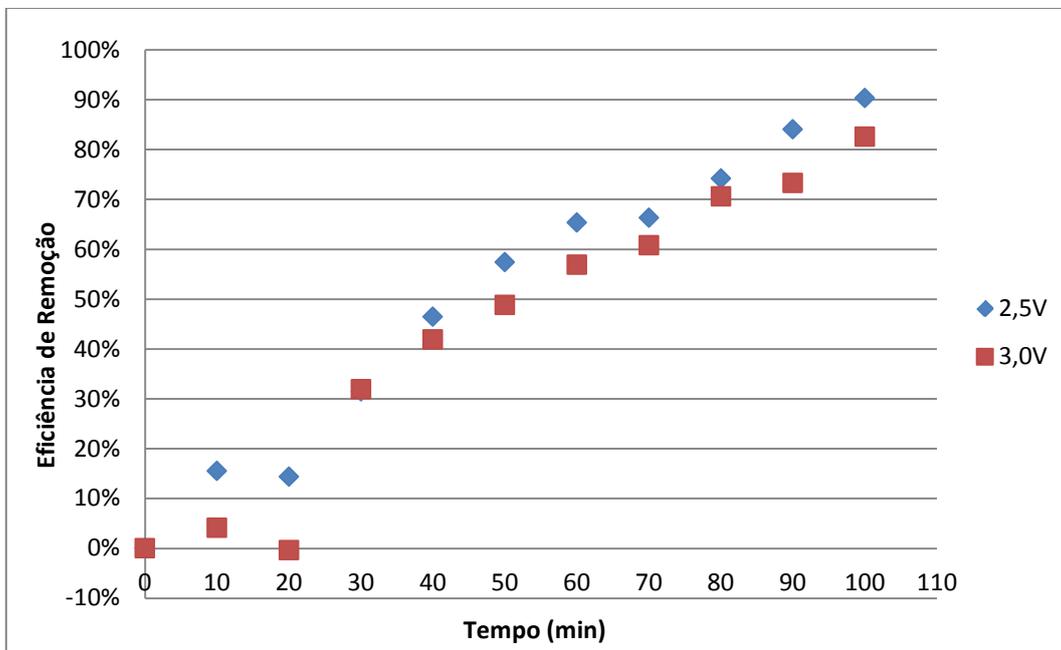


Figura 26 - Eficiência de remoção de cromo com o tempo para os experimentos eletrocoagulação com eletrodos de ferro em diferentes tensões.

Portanto, nos testes de eletrocoagulação os experimentos que apresentaram melhores eficiências de remoção estão descritos na Tabela 13:

Tabela 13 – Melhores eficiência de remoção obtida nos testes de eletrocoagulação

| Eletrodos | Tensão (V) | Tempo (min) | Eficiência de Remoção (%) |
|-----------|------------|-------------|---------------------------|
| Al-Al | 3,0 | 110 | 97,76 |
| Cu-Cu | 2,0 | 100 | 69,91 |
| Fe-Fe | 2,5 | 100 | 90,27 |

4.3. Testes para verificar o poder curtente do sal de cromo obtido

As soluções de cromo para os testes de curtimento (Figura 27) foram preparadas a partir da redissolução do lodo com ácido sulfúrico, tomando-se os lodos formados

com os melhores resultados do teste de precipitação química (amostra 7) e com os três melhores resultados de eletrocoagulação (EC).

Estas soluções foram preparadas com a adição de ácido sulfúrico porque em estudos realizados anteriormente por Shen *et al.*, (2001) foram comparados três ácidos minerais (sulfúrico, clorídrico e nítrico) para a extração de Cr^{+3} e a partir destes testes foram obtidos valores acima de 70% de extração do Cr^{+3} , para pH inferiores a 3,0, e ainda, segundo os autores, o ácido sulfúrico é preferível devido à melhor solubilização do cromo e menor solubilização do cálcio.



Figura 27 - Banhos de cromo redissolvidos com ácido sulfúrico dos experimentos.

As quantidades de banho, cromo e pele utilizadas em casa processo de curtimento estão colocadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados dos banhos de cromo recuperado gerados por cada processo

| Parâmetros | Precipitação Química | EC Al-Al | EC Cu-Cu | EC Fe-Fe |
|-----------------------------|----------------------|----------|----------|----------|
| Volume (mL) | 105 | 95 | 32 | 65 |
| Concentração de cromo (g/L) | 6,85 | 7,58 | 14,14 | 13,13 |
| Oferta de cromo (g) | 0,72 | 0,72 | 0,45 | 0,85 |
| Peso da pele (g) | 32,0 | 32 | 20 | 38 |

Para verificar se houve total atravessamento do cromo utilizado no curtimento se realizaram cortes transversais nas peles.

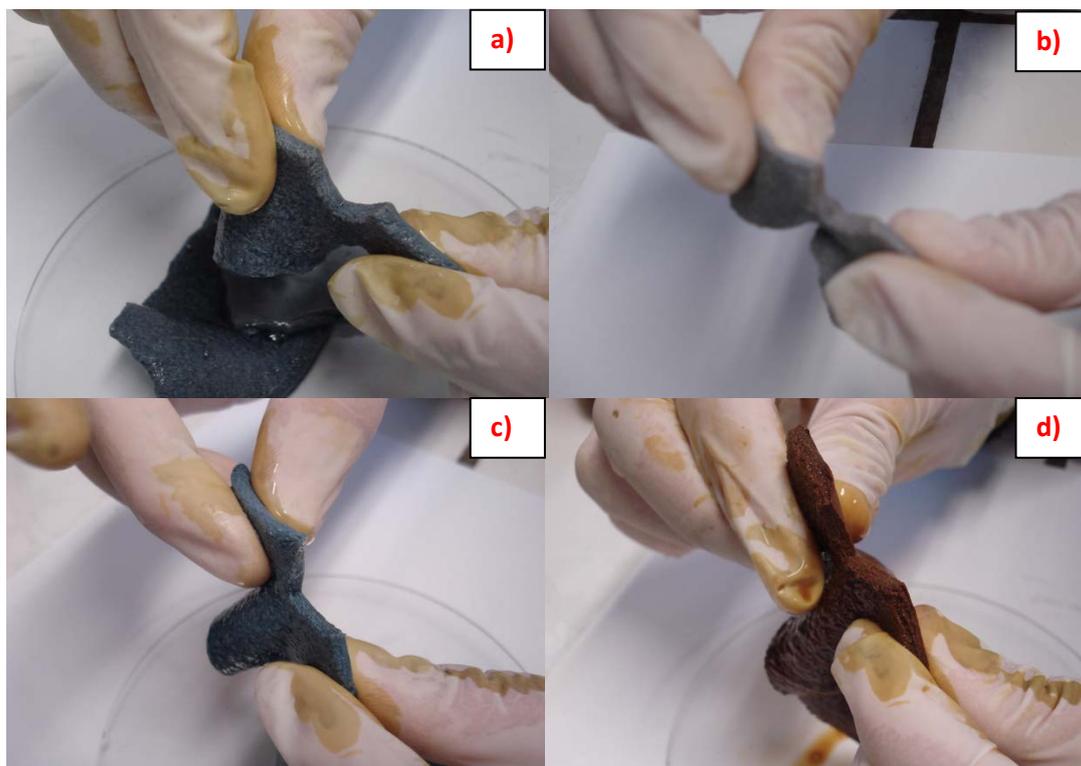


Figura 28 - Curtimento com cromo recuperado por: **a)** precipitação química; **b)** EC com eletrodos de Al; **c)** EC com eletrodos de Cu; **d)** EC com eletrodos de Fe;

Como se pode observar na Figura 28, em todos os quatro cortes transversais observou-se um bom atravessamento do cromo, porém, a amostra “d” apresentou coloração escura devido à oxidação do ferro.

Nos ensaios de retração das peles, as amostras curtidas com cromo recuperado por precipitação química (PPT) e EC com eletrodos de cobre (Cu-Cu) foram as que apresentaram boa estabilidade hidrotérmica visualmente observada (Figura 30) e numericamente comprovado na Tabela 15.

O colagênio mostra um comportamento típico sob aquecimento em água. Uma fibra isolada ou um pedaço de couro encolhe a certa temperatura de acordo com a sua estabilidade hidrotérmica. A base por que ocorre o encolhimento ou retração é devido à transição da hélice tríplice do colagênio (Figura 29) para uma estrutura enrolada aleatória, o fenômeno é também conhecido como desnaturação. O colagênio solúvel desnatura em solução aquosa a 37 °C e o colagênio insolúvel da pele natural desnatura

(retrai) a temperatura de cerca de 65 °C. A temperatura de ruptura da hélice depende, principalmente, do número e distribuição de aminoácidos e de sua sequência na cadeia de colagênio (GUTTERRES, 2005).

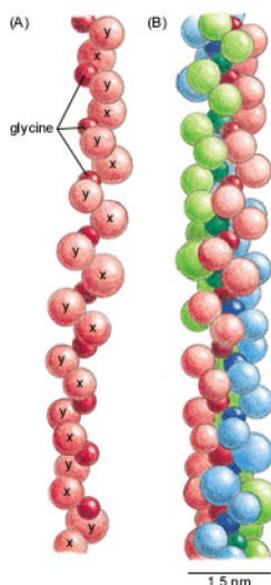


Figura 29 - Estrutura de uma típica molécula de colagênio. (A) Modelo para uma única cadeia polipeptídica. (B) Modelo representativo de parte da hélice tríplice do colagênio.

Fonte: Albert *et al.*, (1983)

Segundo Dettmer (2008), a temperatura de retração das peles de mamíferos não curtidas situa-se entre 62°C e 64 °C. Peles cruas submetidas a temperaturas superiores a essa sofrem danos irreparáveis. Já segundo Werver (1979), couros curtidos ao cromo a temperatura de retração está na faixa de 90 – 105°C.

Tabela 15 - Retração dos couros obtidos nos experimentos

| Amostra | Retração Linear (%) | Retração Superficial (%) |
|---------|---------------------|--------------------------|
| PPT | 0,0 | 0,0 |
| Al-Al | 34,00 | 53,80 |
| Cu-Cu | 0,0 | 0,0 |
| Fe-Fe | 16,00 | 37,00 |

Couros resistentes à fervura normalmente tem quantidade suficiente de cromo ligado ao couro (CTCCA, 2002).

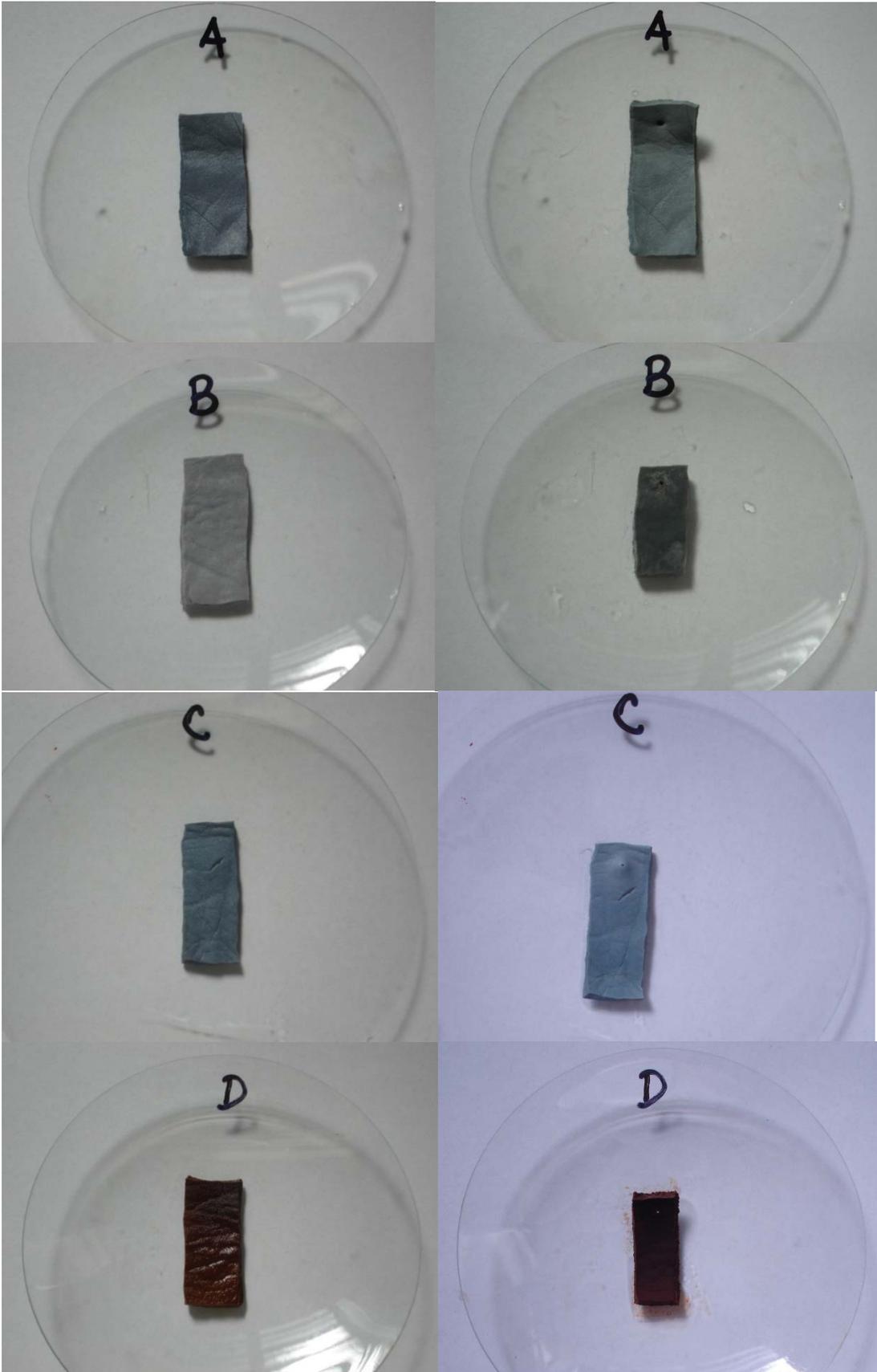


Figura 30 - Ensaio de Retração dos couros PPT (A), Al-Al (B), Cu-Cu (C) e Fe-Fe (D)

Com o objetivo de verificar o poder curtente do sal de cromo obtido a partir do lodo formado nos tratamentos empregados, foram realizadas análises para verificar as quantidades de óxido de cromo presentes nas amostras de couros. Para tal, os couros foram calcinados e analisados a fim de determinar os metais presentes por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), conforme resultados apresentados na Tabela 16:

Tabela 16 - Determinação de cromo e outros metais nos couros obtidos

| Amostra | Cinza (%) | Óxido de Cromo (%) | Alumínio (%) | Cobre (%) | Ferro (%) | pH final |
|----------------|------------------|---------------------------|---------------------|------------------|------------------|-----------------|
| PPT | 37,0231 | 3,3075 | - | - | - | 4,20 |
| Al-Al | 38,1566 | 1,0885 | 4,1650 | - | - | 4,02 |
| Cu-Cu | 26,1778 | 4,8650 | - | 2,7965 | - | 3,99 |
| Fe-Fe | 40,9876 | 3,3600 | - | - | 7,9100 | 3,74 |

Todas as amostras apresentaram valores de pH de acordo o mínimo exigido pela NBR 13525/2005 de 3,5, já para os valores de óxido de cromo III, as amostras PPT, Cu-Cu e Fe-Fe apresentaram valores satisfatórios de acordo com o mínimo exigido pela norma de 2,5%, enquanto que apenas para Al-Al foram insatisfatórios.

A retração da amostra Fe-Fe provavelmente deve-se ao fato do pH da pele piquelada, logo no início do curtimento, estar acima do ideal que deveria ser entre 2 e 3, o que prejudicou a distribuição do cromo. De acordo com Fuck (2008), as peles piqueladas ao entrarem no banho de curtimento apresentam pH entre 2 e 3, de forma que a taxa de reação entre a proteína e o cromo é bastante reduzida. Esta condição permite que o sulfato básico de cromo possa penetrar na matriz colagênica sem que haja deposição sobre a superfície.

O que está de acordo com Aquim, Gutterres, Passos e Trierweiler (2010), onde afirmam que o cromo é o agente de curtimento que reage com o tecido de colágeno das substâncias dérmicas e consegue a estabilização irreversível da pele que é suscetível a deterioração. Por esta razão, a quantidade mínima aceitável no couro de acordo com as especificações é de 2,5%.

4.4. Análises de custo

A análise de custo total de cada tratamento para tratar 1 m³ de efluente foi calculada a partir das melhores condições experimentais executadas neste trabalho, onde foi considerado o preço do produto químico (NaOH) e/ou metal empregado no processo, o tempo de duração do processo e o preço da energia elétrica, como pode ser observado nas Tabela 17 e 18.

Tabela 17 - Análise de Custos – Precipitação Química

| Produto Químico | Concentração (kg/mL) | Volume Adicionado (mL) | Volume Efluente (mL) | Preço (R\$/kg) | Custo Total (R\$/m³) |
|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--|
| NaOH | 0,00048 | 14 | 1000 | 2,90 | 19,49 |

Tabela 18 - Análise de Custos – Eletrocoagulação

| Material | Tensão (V) | Eficiência Remoção (%) | Tempo (min) | Custo Metal (R\$/kg) | Custo Energia (R\$/MWh) | Custo Total (R\$/m³) |
|-----------------|-------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------------------|--|
| Al-Al | 3,0 | 97,76 | 110 | 8,10 | 195,71 | 4,75 |
| Cu-Cu | 2,0 | 69,91 | 100 | 10,92 | 195,71 | 1,08 |
| Fe-Fe | 2,5 | 90,27 | 100 | 3,43 | 195,71 | 3,87 |

Os custos para aquisição dos metais foram fornecidos por comércio local e o valor da energia elétrica em MWh foram retirados do site da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), atualização de 1 de janeiro de 2013, conforme a Classe de consumo (Industrial) e sua respectiva região (Sul).

A precipitação química é ainda o processo mais empregado para remoção de metais pesados devido a sua simplicidade operacional, elevada eficiência de remoção, pela não necessidade de operação assistida e equipamentos sofisticados, porém, avaliando os custos obtidos, o gasto com produtos químicos ainda é superior se comparado aos processos como eletrocoagulação.

A Figura 31 apresenta uma comparação dos custos do tratamento por precipitação química e por eletrocoagulação em função do tempo de tratamento, ambos aplicados ao banho de curtimento.

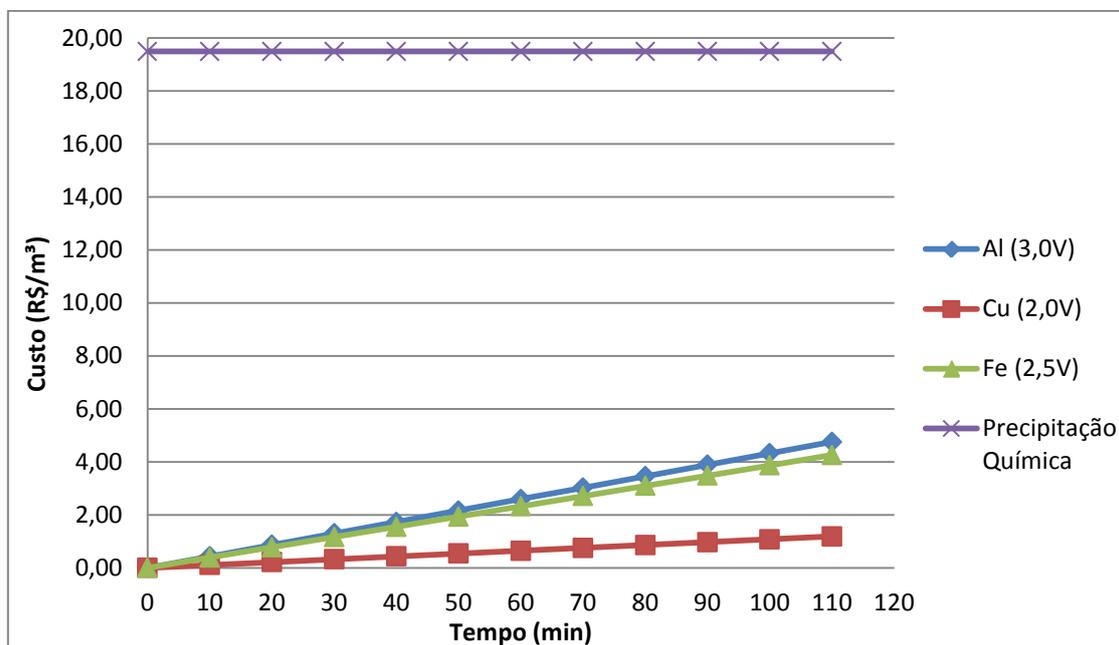


Figura 31 – Comparação de custos de precipitação química e eletrocoagulação aplicados ao banho de curtimento.

Pode-se observar também na Figura 31 que a diferença de custos entre os tratamentos é grande, onde mesmo para o tempo de 110 minutos de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, onde se obteve a eficiência de remoção de 97,76% de cromo, o custo operacional não atinge 25% do custo total do tratamento com precipitação química.

Dentre os três metais empregados na eletrocoagulação, o cobre é o que possui menor custo total por metro cúbico, mesmo tendo maior valor para aquisição da placa metálica. Isto porque apesar do custo para aquisição das placas de ferro e de alumínio serem inferiores, eles apresentaram maior valor total no tratamento devido ao maior desgaste sofrido dos eletrodos, como pode ser observado nas Figura 32 a 34.

Pode-se esperar também que ao trabalhar com maiores valores de densidade de corrente, há um desgaste mais rápido do eletrodo e um maior consumo de energia, acarretando um maior custo total de operação.



Figura 32 - Placas de Al-Al para tensão aplicada de 3,0 V.



Figura 33 - Placas de Cu-Cu para tensão aplicada de 2,0 V.

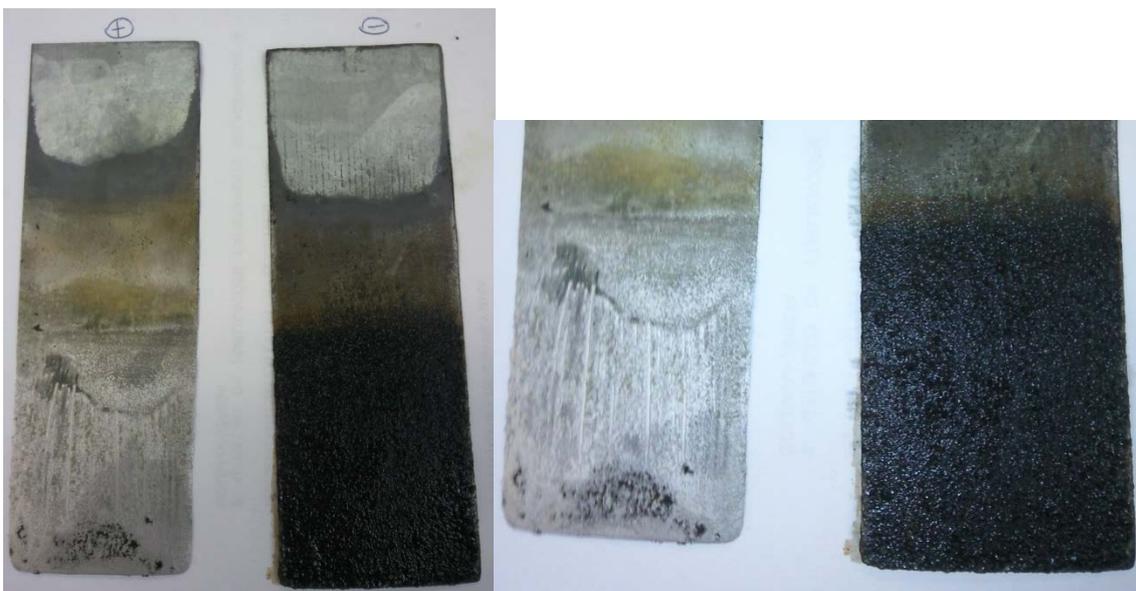


Figura 34 - Placas de Fe-Fe para tensão aplicada de 2,5 V.

Capítulo 5

Conclusões

Os curtumes no Rio Grande do Sul têm se preocupado em implementar tecnologias limpas com objetivo de reduzir sua demanda da água e conseqüentemente o volume de efluente a ser tratado antes de seu descarte. O que comprova este raciocínio é a prática do reciclo parcial dos banhos de caleiro, onde se aplicava água limpa anteriormente.

Quanto às operações unitárias envolvidas nas estações de tratamento de efluentes, observou-se uma similaridade entre os processos empregados em ETEs de curtumes (tratamento primário e secundário) e algumas iniciativas isoladas de emprego de tratamento avançado.

Os curtumes do estado tem demonstrado interesse crescente em aplicar tratamento avançado em seus efluentes, primeiramente para atingir melhores parâmetros de descarte, tendo em vista a rigorosidade das legislações que estão em vigor, como também, poderão futuramente realizar o reciclo completo de suas águas tratadas empregadas no processo, o que acarretará em uma economia financeira e em uma prática sustentável.

Quanto ao tratamento de banhos de curtimento não há uma clareza por parte dos técnicos de ETEs sobre como usar as tecnologias de separação do cromo, pois os curtumes utilizam empiricamente os reagentes químicos responsáveis pela precipitação do cromo. Logo, devem ser aprimoradas as tecnologias aplicadas nas estações de tratamento de efluentes de curtime, buscando o tratamento mais adequado para a

recuperação do cromo.

Nos testes realizados com precipitação química, observou-se uma remoção eficiente de cromo nas amostras dos banhos de curtimento, atingindo valores de até 99,74%, onde se obteve concentração final de 5,3 mg/L de Cr_2O_3 .

Nos testes de eletrocoagulação obteve-se melhor eficiência de remoção com os eletrodos de alumínio a 3,0 V, de 97,76% a 110 minutos, com os eletrodos de cobre a 2,0 V de 69,91% e com os eletrodos de ferro a 2,5V de 90,27% ambos a 100 minutos.

Nos testes de curtimento, todas as peles apresentaram bom atravessamento de cromo durante o curtimento e valores de pH e teores de cinzas adequados; as peles curtidas com cromo recuperado por precipitação química e por EC com eletrodos de cobre apresentaram boa estabilidade hidrotérmica. Quanto ao teor de cromo, as peles curtidas com cromo recuperado por precipitação química e o por EC com eletrodos de cobre e ferro apresentaram a quantidade mínima exigida pelas especificações técnicas (2,5% Cr_2O_3 b.s.), porém, a amostra curtida com cromo recuperado por EC com eletrodos de ferro apresentou coloração escura devido à oxidação do metal.

Pode-se concluir que o curtimento das peles com o cromo recuperado por meio de precipitação química e por eletrocoagulação com eletrodos de cobre apresentaram resultados satisfatórios se comparados ao curtimento tradicional.

Em ambos os processos seria necessário um tratamento posterior a fim de se atingir o limite determinado na Resolução n.º 430 da CONAMA de 2011 que fixa o padrão de lançamento de efluentes que contém cromo de $1,0 \text{ mg Cr}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$. Entretanto, uma vez que este é o efluente do banho de curtimento, é corrente mais concentrada em cromo e ao ser enviada para ETE seria diluída pelas outras correntes.

A remoção do cromo diretamente dos banhos de curtimento possibilita o reuso dessas águas novamente no processo, podendo ser empregadas nos banhos de píquel ou de curtimento e o cromo precipitado sob a forma de hidróxido apresentou bons resultados para ser utilizado novamente como matéria-prima nas etapas de curtimento. Além do mais evitou-se a geração de lodo perigoso classificado como Classe I, de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 10.004.

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- a) Caracterizar as eficiências de remoção dos diversos contaminantes das ETEs de curtumes;
- b) Aplicar os testes de eletrocoagulação para recuperação do cromo em escala piloto e industrial;
- c) Testar outras configurações dos reatores eletrolíticos em paralelo e série, combinando pares com diferentes materiais utilizados nos eletrodos;
- d) Utilizar eletrodos inertes que não sofrem desgaste pela passagem da corrente elétrica como, por exemplo, o titânio, platina, etc.;
- e) Realizar testes com os outros produtos químicos sugeridos como mais indicados na precipitação química para remoção do cromo;
- f) Aplicar estes mesmos tratamentos para efluentes provenientes de outros segmentos da indústria química;

Referências Bibliográficas

ABNT – NBR 10.004 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Resíduos Sólidos – Classificação, 1987.

ABNT – NBR 11.029 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Peles e couros – Determinação do teor de matéria volátil, 2001.

ABNT – NBR 13.341 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Couro, Calçados e Artefatos de Couro – Determinação do teor de óxido de cromo (III), 1995.

ABNT – NBR 13.335 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação da retração, 2009.

ABNT – NBR 13.336 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Banho residual e efluente líquido – Amostragem, 2013.

AFONSO, M. R. A.; “tratamento eletrolítico de abatedouro avícola: cinética da remoção de demanda química de oxigênio (DQO)”, relatório final, bolsa de pesquisa SAE/UNICAMP; UNICAMP, Campinas-SP, 1997.

AGUILAR, L. Descripción y Principios de los procesos de Reciclaje de Cromo y de Oxidación de Sulfuros instalados em Tanagería Bataan, S.A., León, 2002.

AJI, B. A.; YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. Separation and Purification Technology, v. 86, p. 248–254, 2012.

AKBAL, F., CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. Desalination, v.269, p. 214–222, 2011.

ALBERT, B.; BRAY, D.; LEWIS, J.; RAFF, M.; ROBERTS, K.; WATSON, J. D. Molecular Biology of the cell. NY: Garland, 1983.

ALI, S. A. Dermatoses ocupacionais. São Paulo: FUNDACENTRO, 2001. 224p.

ALTAS, L., BÜYÜKGÜNGÖR, H., Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. Journal of Hazardous Materials, v.153, p. 462–469, 2008.

ALYÜZ, B. e VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. Journal of Hazardous Materials, v. 167, p. 482–488, 2009.

AMARAL, L. A., Alternativas para o Tratamento de Resíduos de couro curtido ao cromo Hidrólise Enzimática e Ação Bacteriana. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2008.

ANON., Reducing chromium discharge, *Leather*, p. 83-88, 1996.

AQUIM, P., GUTTERRES, M. and TRIERWEILER, J., Assessment of water management in tanneries. *J. Soc. Leather Technol.Chem.*, v. 94, 253-258, 2011.

AQUIM, P., GUTTERRES, M., PASSOS, J. and TRIERWEILER, J., Water reuse in tannery beamhouse process. *Journal of Cleaner Production*, v. 18, p. 1545-1552, 2010.

AQUIM, P.M., Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2009.

AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M. S., TRIERWEILER, J. O. NASCIMENTO, L. F.. A demanda de água e o impacto ambiental em curtumes. In: V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental: Gestão Integrada do Ambiente, 2006.

AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M. . Reuso de água uma alternativa para minimizar o impacto ambiental do curtimento. XVIII FLAQTIC, Montevideo, 2012.

ASTM D 2617-96 – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Total Ash in Leather, p. 272 e 2732, 1998.

ASTM D 2807-93 (Reapproved 1998) – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Chromic Oxide in Leather (*Perchloric Acid Oxidation*), p.280-282, 1998.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for chromium. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 2000.

ALYÜZ, B., VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p.482 – 488, 2009.

BABEL, S., KURNIAWAN, S.T.A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, v.54, p.951–967, 2004.

BABU, R. R.; BHADRINARAYANA, S. N.; MEERA, K. M.; ANANTHARAMAN, N., 2007, Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *Journal of the University Chemical Technology Metallurgy*, v. 42, p. 201-206.

BAOZHEN, C., SHAN, C., NA, L., YAN, N. “Treatment and Recycling of Chrome Tanning Waste Water”, XXXI IULTCS Congress Valencia, 2011.

BAUR, L. Estudo e Identificação de Nitrogênio de Efluentes de Curtume. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2012.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G., 2007, Electrocoagulation of cutting oil emulsions usingaluminium plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, n.1, p. 423-430.

BENHADJI, A.; AHMED, M. T.; MAACHI, R., 2011, Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouiba. *Desalination*, v. 277, p. 128-134.

BODDU, V.M., ABBURI, K., TALBOTT, J.L., SMITH, E.D. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent, *Environ. Sci. Technol.* v.37, p.4449–4456, 2003.

Brazilian Leather Book, Edição 1, 2013.

CTCCA – Materiais: Couro e Outros Materiais de Corte, Novo Hamburgo, 2002.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Curtumes – Série P+L, 2005.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, v.38, n.1, p.11-41, 2004.

CLAAS, I. C. e MAIA, R. A. M.. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes, SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.

CONAMA - Conselho estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 357: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em 20/06/2012.

CONAMA. Resolução nº 430: Complementa e altera a Resolução nº 357 de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> Acesso em 14/08/2012.

CONSEMA – Conselho estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 128: Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. 2006. Disponível em: <http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4887.htm>. Acesso em 20/06/2012.

CONSEMA. Resolução nº 129: Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4890.htm>. Acesso em 20/06/2012.

COOPER, M.; GUTERREZ, M.; MARCÍLIO, N. Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. *SLTC Journal*, v.95, p. 243-249, 2011.

CORREA H., RODRIGUEZ A. Y SOTO G. Descontaminación de residuos líquidos de curtiembre. *Contribuciones científicas y tecnológicas* . 69, area ambiente II, 1984.

COVARRUBIAS, C., ARRIAGADA, R., YANEZ, J., GARCIA, R., ANGELICA, M., BARROS, S.D., ARROYO, P., SOUZA-AGUIAR, E.F. Removal of chromium (III) from tannery effluents, using a system of packed columns of zeolita and activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v.80, p.899–908, 2005.

DENG, S., BAI, R. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanism, *Water Res.*, v.38, p.2424–2432, 2004.

DANESHVAR, N.; ASHASSI-SORKHABI, H.; TIZPAR, A. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, v. 31, n.2, p.153-162, 2003.

- DETTMER, A. Recuperação do cromo das cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista visando o curtimento de peles. Dissertação de Mestrado – UFRGS, 2008.
- DETTMER, A.; NUNES, K.G.P.; GUTERRES, M.; MARCÍLIO, N.R. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. *Chem Engineering J.*, 160, 8-12, 2010a.
- DETTMER, A.; NUNES, K.G.P.; GUTERRES, M.; MARCÍLIO, N.R. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. *J. of Hazardous Materials*, 176, 710-714, 2010b.
- DROGUI, P., ASSELIN, M., BRAR, S.K., BENMOUSSA, H., BLAIS, J.F., Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters, *Sep. Purif. Technol.* v.61, p. 301–310, 2008.
- DYMINSKI, A. S. Contaminação de solos e águas subterrâneas. UFPR - TC-019 – Publicado na web em outubro de 2006.
- FIGUEIRÊDO, M. C. B. *et al.* Avaliação da Vulnerabilidade Ambiental de Reservatórios à Eutrofização. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, p. 399-409, 2007.
- FLOQI, T.; VEZI, D.; MALOLLARI, I. Identification and evaluation of water pollution from Albanian tanneries. Disponível em: www.sciencedirect.com. *Desalination* 213. Pages 56–64, 2007.
- FENG, J.; SUN, Y.; ZHENG, Z.; ZHANG, J.; LI, S.; TIAN, Y., 2007, Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, p. 1409-1415.
- FROIS, S. R. Utilização de Fases Mineraias para Concentração e Especificação de Íons Cr(III) e Cr(VI). Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Química, 2010.
- FU, F., QI, W., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407 – 418.
- FUCK, W.F. Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro. Dissertação de Mestrado – UFRGS, 2008.
- FUCK, W. F., GUTTERRES, M. Formación de cromo hexavalente en cuero asociada a la oferta de cromo y al engrase. *Tecnología del Cuero*, p. 22 - 28, 01 ago. 2010.
- GERMANN, H.P. *Chrome tannage from the viewpoint of ecology*, *Journal of the Soc. Of Leather Techn. And Chemists*, v.79, p. 82-85, 1994.
- GOLDER, A.K., SAMANTA, A.N. , RAY, S., Removal of trivalent chromium by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 33–41.
- GROSSI, M. G. L. Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- GUO, Z., ZHANG. G., FANG, J., DOU, X., Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production* , v.14, p.75-79, 2006.
- GUPTA, V.K., ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 271, p.321–328, 2004.

- GUPTA, V.K., SHRIVASTAVA, A.K., JAIN, N. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *spirogyra* species, *Water Res.*, v.35 p.4079–4085, 2001a.
- GUPTA, V.K., GUPTA, M., SHARMA, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste, *Water Res.*, v.35, p.1125–1134, 2001b.
- GUTTERRES, M. Aproveitamento de Serragem de couro curtido ao cromo para obtenção de compósitos utilizados em chapas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais – PPGEMM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- GUTTERRES, M.; PASSOS, J. B.; FRIEDRICH, D. Uso da Água e Caracterização das Correntes Parciais Residuais de Curtumes. *Tecnicouro 211*, v. 27, n.3, p. 68-72, 2005.
- GUTTERRES, M., Material de aula: Tecnologia do Couro II A, 2007.
- GUTTERRES, M. . A Ciência rumo à Tecnologia do Couro. 1. ed. Porto Alegre: Tríplíce Assessoria e Soluções Ambientais, v. 1, 505 p., 2008.
- GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M. ; PASSOS, J. B. ; TRIERWEILER, J. Water Reuse in Tannery Beamhouse Process. *Journal of Cleaner Production*, v. 18, p. 1543-1550, 2010.
- GUTTERRES, M. ; SILVA, M. C. ; DETTMER, A. . Dossiê sobre Cromo. 2011.
- GUTTERRES, M. Curtimento ao Cromo ainda é Predominante. *Jornal Exclusivo NH*, Novo Hamburgo, p. 10 - 10, 2011a.
- GUTTERRES, M. Alternativas para Curtimento ao Cromo. *Jornal Exclusivo NH*, Novo Hamburgo, p. 8 – 8, 2011b.
- GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M.; Chapter 5: Wastewater Reuse Focused on Industrial Applications, *Book Wastewater Reuse and Management*, Editora Springer, Londres, 2013.
- GÜNTHER, W. M. R. Área Contaminada por Disposição Inadequada de Resíduos Industriais de Galvanoplastia. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999. Rio de Janeiro – RJ.
- HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Copper. In: TOMES CPS™ SYSTEM. *Toxicology, occupational medicine and environmental series*. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.
- HINTERMEYER, B.H.; LACOUR, N.A. ; PÉREZ PADILLA, A.; TAVANI, E.L. Separation of the Chromium(III) present in tanning wastewater by means of precipitation, reverse osmosis and adsorption, *Latin American Applied Research*, v. 38, 63-71, 2008.
- HOINACKI, E.; MOREIRA, M.V.; KIEFER, C.G. Manual básico de processamento de couro. Porto Alegre: SENAI/RS, 402 p, 1994.
- IBÁÑEZ, J.P., UMETSU, Y. Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads, *Hydrometallurgy*, v.72, p.327–334, 2004.
- JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C. A., Tratamento de Esgotos Domésticos. 6 ed, Rio de Janeiro, 2011.

- JÜTTNER, K., GALLA, U., SCHMIEDER, H., Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochim. Acta*, v. 45, p.2575–2594, 2000.
- KANAGARAJ, J., CHANDRA BABU, N.K., MANDAL, A .B., Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution. *Journal of Cleaner Production*, v. 16, p. 1807–1813, 2008.
- KANG, S.Y., LEE, J.U., MOON, S.H., KIM, K.W. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* v. 56, p. 141 - 147, 2004.
- KOBYA, M.; HIZ, H. ; SENTURK, E; AYDINER, C; DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, v.190, n.1-3, p. 201-211, April. 2006.
- KOPARAL A.SAVA; OUTVEREN, U.B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v.89 n.1 p. 83-94, january. 2002.
- KORNBOONRAKSA, T., LEE, H. S., LEE, S. H., CHART C., Application of chemical precipitation and membrane bioreactor hybrid process for piggery wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v.100, p.1963–1968, 2009.
- KU, Y., JUNG, I.L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* 35, 135-142, 2001.
- KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W., BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83-98, 2006.
- LEATHER INTERNACIONAL, JBS consolidate tanneries, *Leather Internacional*, p. 36, October 2011.
- LIU, M.H., ZHANG, H., ZHANG, X.S., DENG, Y., LU, W.G., ZHAN, H.Y. Removal and recovery of chromium (III) from aqueous solutions by spheroidal cellulose adsorbent, *Water Environ. Res.*, v.73, p.322–328, 2001.
- LIU, M.; SANCHUAN, Y.; TAO, J.; GAO, C. Preparation, structure characteristics and separation properties of thin-film composite polyamide-urethane seawater reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, V. 325, p.947-956, December 2008.
- LUNDH, M., JÖNSSON, L., DAHLQUIST, J. Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation. *Water Res.* v. 34, p. 21-30, 2000.
- VLIET, M. V. Reciclagem do cromo como agente de curtimento, *Revista do Couro*, Ed. Agosto/setembro, p. 73-75, 1993.
- MATIS, K.A.; ZOUBOULIS, A.I.; LAZARIDIS, N.K.; HANCOCK, I.C. Sorptive flotation for metal ions recovery, *Int. J. Miner. Process* v. 70, p.99–108, 2003.
- MATIS, K.A.; ZOUBOULIS; GALLIOS, G.P.; ERWE, T.; BLOCHER, C. Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolite, *Chemosphere* v. 55, p. 65–72, 2004.
- MATSUMOTO, T.; GONÇALVES, G.A.; YOGI, F. “Avaliação do pH de precipitação do cromo no processo de Reciclagem”. In. XXX Congresso Interamericano de Engenharia Sanitaria y Ambiental, 2006. Punta del Este – Uruguay.

- MELLA, B; BORDIGNON, S.; QUADROS, A. V.; GUTTERRES, M., 2012, Avaliação Quali-Quantitativa das Operações Unitárias envolvidas nas Estações de Tratamento de Efluentes em Curtumes do Estado do RGS. XVIII Congresso de la Federación Latino Americana de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero - FLAQTIC.
- MOHAN, D., SINGH, K. P., SINGH, V. K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials*, B135, p.280–295, 2006.
- MOLLAH, M. Y. A., SCHENNACH, R., PARGA, J. R., COCKER, D. L. Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, B84, p.29–41, 2001.
- MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v.114, n.1-3, p. 199-210, 2004.
- NOROOZI, B., SORIAL, G. A., BAHRAMI, H., ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorption studies of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. *Journal of Hazardous Materials* 139, 167-174, 2007.
- NUSSBAUM, D.F., PEDERZOLLI, A. O efeito dos sais de cromo de basicidade diferente, *Revista do Couro*, n. 154, p.62 – 70, 2007.
- PASSOS, J. B.. Reúso de água: uma proposta de redução do consumo de águas em curtumes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2007.
- PEREIRA, S. V., Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2006.
- PICCIN, J. S., Resíduo sólido da Indústria Coureira como Adsorbente Alternativo de Corantes. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2013.
- PRIEBE, G. P S ; MARCÍLIO, N. R. ; GUTTERRES, M. . Landfill Gas Generation of Final Leather Wastes Disposal. In: XXXI IULTCS, Valencia, 2011.
- PRIEBE, G. P S; KIPPER, E. ; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R. . Monitoramento experimental da geração de gases por biodegradação anaeróbia de resíduos de couro. In: XVIII FLAQTIC, Montevideo, 2012.
- PRIEBE, G.; MARCÍLIO, N. R.; GUSMAO, A. L. S. ; KIPPER, E. ; GUTTERRES, M. Biogas Production from Leather Industry Wastes. In: XXXII Congress of the IULTCS, 2013, Istanbul. *Anais do XXXII Congresso da IULTCS*, 2013. v. 1. p. 1-12.
- QUAN, X., YE, C., XIONG, Y., XIANG, J., WANG, F. Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggyery wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping. *Journal of Hazardous Materials*, v.178, p. 326–332, 2010.
- RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3), 70-80, 2010.
- RAJAMANI, S., STREIT, K., CASEY, P.. Environmental update on world leather sector from International Union of Environment (iue) Commission of IULTCS. In: XVIII Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2008, Rio de Janeiro. *Anais do Congresso da FLAQTIC*, 2008.

- RAJAMANI, S.; CASEY, P.; SALAZAR, J. M.; GUTTERRES, M. Desafios ambientais en la industria del cuero Latinoamericana. *Tecnología del Cuero*, v. 24, p. 16, 2012.
- REDDAD, Z., GERENETE, C., ANDRES, Y., LECLOIRIC, P., Mechanism of Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by sugar beet pulp, *Environ. Technol.*, v.24, p.257–264, 2003.
- RICHARD, F. C., BOURG, A. C., M., “Aqueous Geochemistry of Chromium: a Review”, *Wat. Res.*, 25, 7, 807-816, 1991.
- RIVERA-UTRILLA, J., TOLEDO, I.B., FERRO-GARCIA, M.A., MORENO-SATILLA, C. Biosorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions, *Carbon* v.41, p.323–330, 2003.
- ROMÃO, C.C.; SALVADOR, L.; LOPES, T.A.; BARROS, R.M.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R.; (2003). Tratamento de efluentes da indústria de curtume. III Fórum de Estudos Contábeis – Rio Claro – SP.
- ROSALES, E., PAZOS, M., SANROMÁN, M.A., TAVARES, T. Application of zeolite-*Arthrobacter viscosus* system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B. *Chemical Engineering Journal*, v.179, p.140– 150, 2012.
- SALAZAR, Juan Manuel A., Experiencias de la Operación de una Planta de Reciclaje Directo de Baños Finales de Curtición de Cromo, Americana de Curtidos Ltda. Y CIA SCA, In: FLAQ TIC, 2008.
- SAMMARCO, U., Processo inovador de curtimento com excelente esgotamento *Revista do Couro*, n. 186, p. 112 – 116, 2006.
- SENGIL, A.; KULAÇ, S.; OZACAR, M., 2009, Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v.167, p.940-946.
- SELOMULYA, C., MEEYOO, V., AMAL, R. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v.74, p.111–122, 1999.
- SEVERO, L. S. Aplicação de Modelo de Programação na Indústria do Couro. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2007.
- SHAHALAM, A.M., AL-HARTHY, A., AL-ZAWHRY, A. Feed water pretreatment in RO systems in the Middle East. *Desalination* v. 150, p. 235-245, 2002.
- SHANKER, A.K., VENKATESWARLU, B. Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action. *Encyclopedia of Environmental Health*, p. 650–659, 2011.
- 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, pp.1007-1014, 2001.
- SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do Cromo e seus compostos. Centro de Recursos Ambientais – Cadernos de Referência Ambiental, v.5, Salvador: CRA, 2001.
- SINOTI, A. L L.; SOUZA, M. A. A. Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários: estudo da sua aplicabilidade e mecanismos associados. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, 2005.

- SIRAJUDDIN; KAKAKHEL, L.; LUTFULLAH, G.; BHANGER, M. I.; SHAH, A.; NIAZ, A., 2007, Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v.148, p.560-565.
- SOUZA, C. N., FREITAS, E. A., *Reciclagem Direta*, Revista do Couro, n. 189, p. 81 – 86, 2007.
- SPRINGER, H. “A Produção Mais Limpa no Contexto do Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro”. XVI Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2005.
- SRIVASTAVA, S.K., GUPTA, V.K., MOHAN, D. Removal of lead and chromium by activated slag—a blast furnace waste, *J. Environ. Eng.*, v.123, p.461–468, 1997a.
- SRIVASTAVA, S.K., GUPTA, V.K., MOHAN, D. Kinetic parameters for the removal of lead and chromium from wastewater using activated carbon developed from fertilizer waste material, *Environ. Model. Assess.*, v.1 p.281–290, 1997b.
- SWARNALATHA, S.; SRINIVASULU, T.; SRIMURALI, M.; SEKARAN, G. Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries, *Journal of Hazardous Materials*, 2007.
- WORLD LEATHER, Tannery of the Year: Coming Indústria e Comércio de Couros, Trindade. World Leather, p. 41 – 50, August/September 2011.
- WANG, L.K.; FAHEY, E.M.; WU, Z.C. Dissolved air flotation, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shamas (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, vol. 3, Humana Press, New Jersey, p. 431–500, 2004.
- [WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. “Chromium”. Geneva, 1988. (Environmental Health Criteria, 61).
- ZABEL, T. Flotation in water treatment, in: K.J. Ives (Ed.), *The Scientific Basis of Flotation*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, p. 349–378, 1984.
- ZHENG, H., LIUA, D., ZHENG, Y., LIANG, S., LIUA, Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v.167, p.141–147, 2009.
- WERNER, W. *Ledertechnik*, Ed. Fachbuchverlag, VEB, 1979.
- WERNER, M.L., NICO, P.S., MARCUS, M.A., ANASTASIO, C. Use of Micro-XANES to speciate chromium in airborne fine particles in the Sacramento Valley. *Environmental Science and Technology*, v. 41, p. 4919–4924, 2007.
- WIMMER, A. C. S., *Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica*. Dissertação Mestrado, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- WINGENFELDER, U., HANSEN, C., FURRER, G., SCHULIN, R., Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites, *Environ. Sci. Technol.* v. 39, p.4606–4613, 2005.
- YANG, X.J., FANE, A.G., MACNAUGHTON, S., Removal and recovery of heavy metals from wastewater by supported liquid membranes, *Water Sci. Technol.*, v. 43, p.341–348, 2001.
- YAVUZ Y. EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. *Separation and Purification Technology*, v.53, n.1, p. 135-140, 2007.