

UNIVERSIDADE FEEVALE

IONA SOUZA LEMMERTZ

**CURTUME: PROCESSO, EFLUENTES, TOXICIDADE E NOVAS TECNOLOGIAS**

NOVO HAMBURGO, RS  
2012

UNIVERSIDADE FEEVALE

IONA SOUZA LEMMERTZ

**CURTUME: PROCESSO, EFLUENTES, TOXICIDADE E NOVAS TECNOLOGIAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química - Gerenciamento Ambiental pela Universidade Feevale.

Orientador: Prof.<sup>o</sup> Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Novo Hamburgo, Dezembro de 2012.

IONA SOUZA LEMMERTZ

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Industrial Química- Gerenciamento Ambiental, com título "Curtume: processo, efluentes, toxicidade e novas tecnologias", submetido ao corpo docente da Universidade Feevale, como requisito necessário para obtenção do Grau de Engenheira.

Aprovado por:

---

Profº. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues  
(Orientador)

---

Profª. Drª. Patrice Monteiro de Aquim

---

Profº. Drº. Fernando Dal Pont Morisso

---

Engª Ms. Tatiane Benvenuti

Novo Hamburgo, RS, 13 de dezembro de 2012.

Dedico os méritos desta conquista aos meus pais, Regina e Salmeron, meus exemplos de vida e que sempre me incentivaram a seguir em frente.

Ao meu amado esposo Giovani, pela parceria, amor e companheirismo.

À nossa filha Maria Eduarda, por cada sorriso e por ser o encanto das nossas vidas!

*“Sonhar, apesar das ilusões,  
Caminhar, apesar dos obstáculos,  
Lutar, apesar das barreiras  
E acreditar acima de tudo”.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, por colocar desafios em minha caminhada e me dar suporte para transpor todos eles.

Ao Giovani e a Duda pela compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus pais e irmãos, pelo incentivo, carinho e por serem modelos de vida para mim.

Ao Profº Dr. Marco Antônio pela disposição, amizade, incentivos e grande ajuda na minha vida acadêmica.

Aos colegas bolsistas: Lucas e Christian pela ajuda na parte prática, à Juliana e Thaís pela amizade e parceria, em especial, à mestranda Cláudia Regina Klauck pela amizade, pela paciência, pelas explicações e ajudas nos testes.

Aos amigos, que tornam minha vida mais feliz.

À Dani, pela ajuda neste trabalho.

Neste trabalho algumas pessoas colaboraram o tempo todo, outros em algum momento. Houve aqueles que me presentearam com alguma ideia, um questionamento ou simplesmente com um sorriso. A todos, meu muito obrigada!

## RESUMO

No processo da transformação da pele em couro são gerados grandes volumes de efluentes contendo altas concentrações de espécies químicas poluentes, dentre elas o cromo. Para minimizar a produção de efluentes é necessário olhar de forma criteriosa para a Estação de Tratamento de Efluentes melhorando, sempre que possível a qualidade do efluente tratado, minimizando o descarte do mesmo, podendo reutiliza-lo na empresa.

Este trabalho teve como objetivo principal a aplicação de fotoeletrooxidação (FEO) como tratamento de polimento ao efluente tratado, proveniente de uma empresa de acabamento de couros do Vale dos Sinos. Também foram realizadas análises de caracterização de toxicidade utilizando *Allium cepa* (cebola comum), através do crescimento radicular. Ainda foi realizada uma descrição e caracterização da ETE, através de visitas realizadas na empresa, onde foi possível verificar o funcionamento da mesma, avaliando parâmetros físico-químicos e produção de artigos distintos.

Os experimentos de FEO utilizando um ânodo e um cátodo de Titânio revestido de Dióxido de Titânio e Dióxido de Rutênio ( $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ ). Foram realizados testes avaliando diferentes correntes elétricas e diferentes tempos de reação. Foram avaliados: demanda química de oxigênio (DQO), nitrato, cloretos, pH, condutividade, cromo, alumínio, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, dureza e cor. A avaliação da toxicidade do efluente foi comparando o crescimento radicular das amostras com um controle (água de abastecimento público).

O melhor resultado foi determinado no teste com FEO 5 horas com  $63 \text{ mA/cm}^2$ , foi onde houve as maiores reduções de parâmetros, tais como: 12,34 % de condutividade, 92,7% de remoção de DQO, bem como a redução de 56,9 % de dureza, 100 % na remoção de nitrogênio amoniacal, 98,7 % de remoção de nitrogênio total e 82,6 % de remoção do alumínio.

Na avaliação da toxicidade foi verificado que o efluente tratado de forma convencional e os tratados com FEO obtiveram um decréscimo quanto ao crescimento radicular, demonstrando maior índice de toxicidade, ao compará-los com o controle. O resultado pode ser explicado, de acordo com Rizzo (2011), pois, ao aplicar Processos Oxidativos Avançados a poluentes complexos, frequentemente pode ocorrer, como produto final, a geração de espécies intermediárias, sendo estas mais tóxicas que o produto final.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Efluente curtume. Fotoeletrooxidação. Toxicidade. *Allium Cepa*.

## ABSTRACT

In the process of transforming skin into leather are generated large volumes of wastewater containing high concentrations of chemical pollutants species, among them the chrome. To minimize the production of waste is required to carefully look for the Wastewater Treatment Plant Effluent improving where possible the quality of the treated effluent, minimizing the disposal of it and can reuse it in the company. This study aimed to applying photoelectrooxidation (FEO) as polishing treatment to the treated effluent, from a company of finishing leather Valley of the Bells. It also analyzes were performed for characterization of toxicity using *Allium cepa* (common onion), through root growth. Although we performed a description and characterization of ETE, through visits at the company, where it was possible to check the operation of the same, assessing physical and chemical parameters and production of separate articles. The FEO experiments using an anode and a cathode of titanium coated with titanium dioxide and ruthenium dioxide (70TiO<sub>2</sub>/30RuO<sub>2</sub>). Tests were conducted evaluating different electrical currents and different reaction times. Were evaluated: chemical oxygen demand (COD), nitrate, chloride, pH, conductivity, chrome, aluminum, ammonia, total nitrogen, hardness and color. The evaluation of the toxicity of the effluent was comparing root growth of samples with a control (public water supply). The best result was determined by testing with FEO 5 hours with 63 mA/cm<sup>2</sup>, where there is the greatest reductions of parameters such as: conductivity of 12.34%, 92.7% for COD removal and reduction 56.9% hardness, 100% removal of ammonia nitrogen, 98.7% removal of total nitrogen and 82.6% removal of aluminum. In the evaluation of toxicity was found that the treated effluent conventionally treated with FEO and obtained a decrease on the root growth, showing more evidence of toxicity, by comparing them with the control. The result can be explained, according to Rizzo (2011), for applying Advanced Oxidation Processes pollutants complexes can often occur, as the end product, the generation of intermediate species, which are more toxic than the final product.

Keywords: advanced oxidation processes. Tannery effluent. Photoelectrooxidation. Toxicity. *Allium Cepa*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do beneficiamento de peles e couros.....	19
Figura 2 – Fluxograma das etapas de produção do curtume de acabamento avaliado.....	24
Figura 3 – Fulão .....	24
Figura 4 – Enxugadeira .....	25
Figura 5 – Rebaixadeira .....	25
Figura 6 – Enxuga / estira. ....	26
Figura 7 – Princípios eletrônicos de um processo fotoeletroquímico. ....	39
Figura 8 – Fluxograma ETE. ....	42
Figura 9 – Tanque recebimento do efluente líquido (bruto).....	42
Figura 10 – Tratamento primário .....	43
Figura 11 – Visualização da sedimentação dos flocos.....	44
Figura 12 – Decantação – saída sobrenadante.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 4
Figura 13 – Efluente na saída do tratamento primário . ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 4
Figura 14 – Lagoa de aeração.. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 5
Figura 15 –Efluente na saída do tratamento biológico	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 5
Figura 16 – Tratamento terciário. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 6
Figura 17 – Tratamento final (físico-químico).....	46
Figura 18 – Efluente final – saída ETE.....	47
Figura 19 – Efluente bruto .....	47
Figura 20 – Eletrodo de Titânio revestido de $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ .....	50
Figura 21 – Gerador de corrente elétrica. ....	50
Figura 22 –Lâmpada de vapor de mercúrio (400 W).....	50
Figura 23 – Bulbo quartzo. ....	51
Figura 24 – Banho ultratermostatizado (Marconi) .....	51
Figura 25 – Montagem do reator. ....	51
Figura 26 – Testes com <i>Allium cepa</i> . ....	52
Figura 27 – Impressora (acabamento). ....	54
Figura 28 – Equipamento medição de couro (expedição). ....	55
Figura 29 – Resultado visual dos tratamentos. ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de água utilizada no processamento de peles.....	27
Tabela 2 – Padrões de emissão de lançamento para efluentes líquidos – CONSEMA 128/06.....	28
Tabela 3 – Potencial redox de oxidantes .....	36
Tabela 4 –Sistemas típicos de POA´s.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b> 6
Tabela 5 – Vantagens e desvantagens na aplicação de POA´s.....	37
Tabela 6 – Caracterização das coletas de efluentes.....	48
Tabela 7 – Testes realizados com FEO. ....	49
Tabela 8 – Média raízes das cebolas após teste com FEO . ....	64

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Análises físico-químicas das amostras coletadas no turno da manhã. ..	57
Quadro 2 – Análises físico-químicas das amostras coletadas no turno da tarde. ....	58
Quadro 3 – Análises físico-químicas das amostras coletadas no turno da noite. ....	59
Quadro 4 – Resultados dos ensaios com FEO .....	62

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Percentual de crescimento radicular em relação ao controle. ....	64
Gráfico 2 – Percentual de crescimento radicular utilizando carvão ativado como alternativa de polimento pós FEO. ....	65

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>155</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.8</b>
2.1 SETOR COUREIRO.....	158
2.2 PROCESSAMENTOS DO COURO .....	158
2.2.1 Ribeira .....	159
2.2.2 Curtimento.....	20
2.2.3 Acabamento .....	21
2.2.3.1 Acabamento molhado.....	21
2.2.3.2 Pré - Acabamento.....	22
2.2.3.3 Acabamento final.....	23
2.3 Processo produtivo da empresa.....	23
2.4 OS EFLUENTES DE CURTUME .....	27
2.4.1 Caracterização do efluente.....	28
2.4.1.1 Parâmetros a serem avaliados nos efluentes de curtumes .....	28
2.4.2 Tratamento primário ou físico - químico .....	30
2.4.3 Tratamento secundário ou biológico .....	33
2.4.4 Tratamento terciário ou pós - biológico .....	35
2.4.4.1 Processos Oxidativos Avançados (POA´s).....	35
2.4.4.1.1 Fotoeletrooxidação (FEO) .....	38
2.4.5 Avaliação da toxicidade dos efluentes .....	39
2.5 ETE DA EMPRESA.....	41
2.5.1 Tratamento primário da empresa .....	42

2.5.2 Tratamento secundário da empresa.....	44
2.5.3 Tratamento terciário da empresa .....	45
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>48</b>
3.1 METODOLOGIA DE COLETAS DAS AMOSTRAS.....	48
3.2 METODOLOGIA DE COLETA DE DADOS E PARÂMETROS PARA TESTES COM FEO.....	49
3.3 TESTES DE TOXICIDADE.....	51
<b>4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>53</b>
4.1 PRODUÇÃO DA EMPRESA .....	53
4.2 ETE DA EMPRESA .....	55
4.2.1 Caracterização do efluente da ETE.....	57
4.2.2 Caracterização do efluente após tratamento com FEO.....	61
4.2.3 Avaliação da toxicidade do efluente .....	63
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>66</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um elemento essencial à vida. Dependemos dela para várias atividades como transporte, geração de energia, produção e processamento de alimentos e diversos processos industriais. Além das propriedades deste líquido e seu vapor controlarem as condições climáticas que tornam possível a vida terrestre. Contudo, a falta de água atinge grande parte da população, obrigando muitos a racionar o líquido.

Este bem é um dos mais utilizados nas diferentes indústrias como os curtumes. As indústrias coureiras consomem grande volume de água para efetuar o processo de transformação de pele em couro, sendo utilizado, em média,  $0,8 \text{ m}^3$  de água por pele processada. O volume de efluente gerado é quase igual ao captado. Considerando um curtume integrado de processo convencional que processa 3.000 peles salgadas por dia (de porte médio), este consumirá, em média, aproximadamente  $1.900 \text{ m}^3$  por dia, equivalente ao consumo diário de uma população de cerca de 13.300 habitantes, com consumo médio de 180 litros por dia (Pacheco, 2005).

Uma das alternativas para gerenciar este bem é a racionalização do seu uso, em suas diferentes modalidades. A água deve ser considerada um insumo cuja disponibilidade é limitada e, em função disso existem alternativas a fim de minimizar seu uso, como os exemplos sugeridos por Mierzwa e Hespanhol (2005):

- Integração de processos principais e auxiliares;
- Mudança de procedimentos operacionais;
- Substituição de componentes que consomem muita água;
- Busca por novas tecnologias e métodos produtivos.

Outro método de gerenciar os recursos hídricos é o reuso da água tratada ou reciclagem de banhos, manutenção de equipamentos e linhas de processo, evitando vazamentos e perdas. O reuso tem capacidade potencial de reduzir a emissão de poluentes industriais em corpos hídricos, prevenindo a poluição.

Entretanto, os tratamentos convencionais utilizados pelos curtumes possuem baixa eficiência na remoção de alguns parâmetros, dentre eles a cor e o nitrogênio, reduzindo, assim, a possibilidade de reuso. A sua baixa eficiência pode estar ligada, entre outros aspectos, aos compostos recalcitrantes não serem biodegradados pelos

organismos normalmente presentes em sistemas biológicos. Portanto, são necessários estudos a fim de desenvolver tecnologias capazes de proporcionar o reuso do efluente.

Uma das alternativas, que vem sendo investigada é a aplicação de processos oxidativos avançados (POA's) que são promissores para a degradação da matéria orgânica e de poluentes orgânicos. Estes processos estão baseados em tecnologias capazes de gerar espécies altamente oxidantes em quantidades suficientes para provocar a destruição de poluentes e não somente transferi-los de fase, como normalmente ocorre nos processos convencionais.

## OBJETIVOS

### GERAL

- Avaliar o efluente gerado por uma indústria de acabamento de couro.

### ESPECÍFICOS

- Descrever o processo produtivo;
- Descrever a Estação de Tratamento de Efluentes da Empresa;
- Caracterizar físico-quimicamente o efluente bruto e tratado na empresa;
- Aplicar fotoeletrooxidação como tratamento de polimento para efluente final da ETE;
- Determinar a taxa de remoção dos compostos presentes no efluente após o tratamento por Processos Oxidativos Avançados (POA's);
- Avaliar a toxicidade do efluente bruto e tratado por POA's através do crescimento radicular utilizando *Allium cepa*.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 SETOR COUREIRO

A produção brasileira de couro cresceu nos anos 1990, conforme salienta Santos et al. (2002), passando de 23,5 milhões de couros em 1991 para 33 milhões em 2001. AIC Sul (2011) enfatiza o crescimento do mercado brasileiro em 2011, em torno de 42,7 milhões de peles, colocando o Brasil na segunda posição na produção mundial de matérias-primas de couros e peles bovinos e um dos maiores exportadores mundiais de couro. A produção nacional concentra-se nas regiões sul e sudeste que, juntas, são responsáveis por 72% da produção total do país, sendo o Rio Grande do Sul responsável por 23,5% e São Paulo por 23% do volume produzido.

Pacheco (2005) classifica os curtumes de acordo com suas etapas de processamento do couro:

- **Curtume Integrado** – realiza todas as operações, desde a pele crua até o couro totalmente acabado.

- **Curtume “wet blue”** – processa desde a pele crua até o curtimento ao cromo ou descanso/enxugamento após o curtimento. “Wet Blue” é devido ao aspecto do couro após o curtimento, sendo este úmido e azulado.

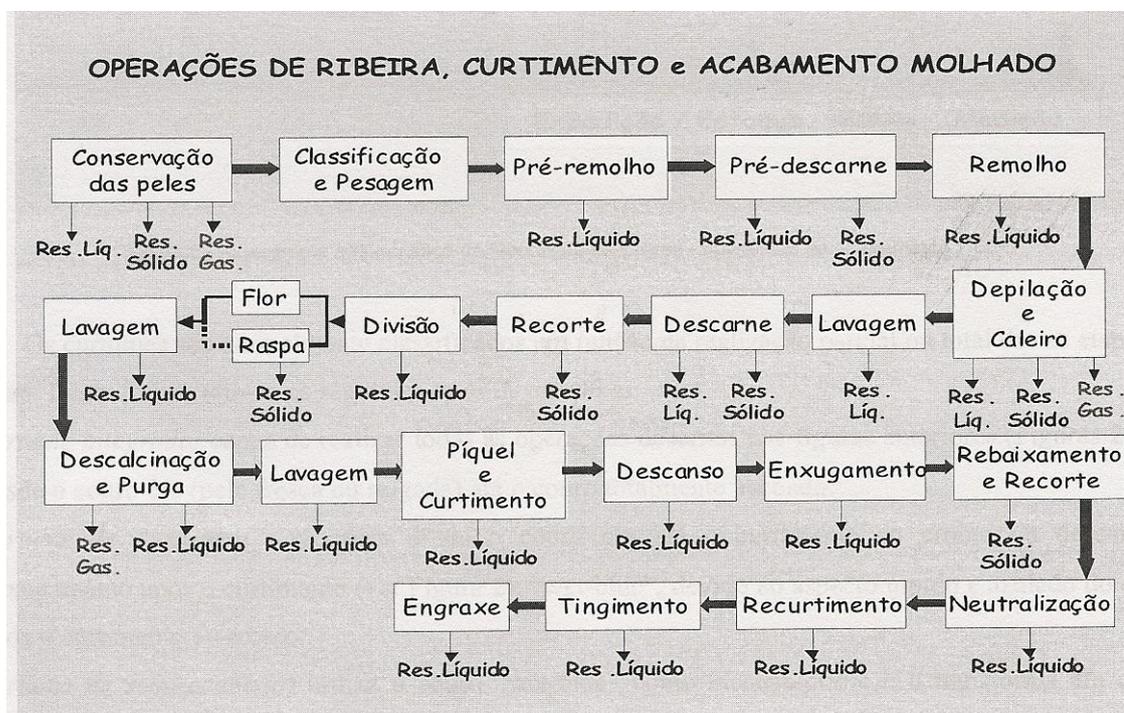
- **Curtume de semiacabado** – utiliza o couro “Wet Blue” como matéria-prima e o transforma em couro semiacabado ou “*crust*”.

- **Curtume de acabamento** – transforma o couro semiacabado em couro acabado. Correspondendo às etapas de cavalete ou estiramento ou secagem até expedição. Há curtumes que, ao invés de processar o semiacabado, utilizam o “Wet Blue” como matéria-prima e estão dentro desta classificação.

### 2.2 PROCESSAMENTOS DO COURO

Segundo Claas e Maia (1994), o processo de fabricação segue uma sequência de etapas (ribeira, curtimento e acabamento molhado), conforme pode ser

visto na figura 1, as quais devem ser executadas de forma controlada para garantir a qualidade do artigo final. A Figura 1 mostra ainda o resíduo gerado em cada etapa.



**Figura 1 - Fluxograma do beneficiamento de peles e couros**  
**Fonte: Claas e Maia, 1994.**

A seguir, uma breve descrição de cada etapa do processo de transformação de pele em couro.

### 2.2.1 Ribeira

Esta etapa, segundo Hoinacki, Moreira e Kiefer (1994), tem por finalidade a limpeza e a eliminação das diferentes partes e substâncias das peles que não irão constituir os couros, bem como preparar sua matriz de fibras colagênicas (estrutura proteica a ser mantida), para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes. Claas e Maia (1994) descrevem que os processos presentes nesta etapa são os seguintes:

✓ **Pré-remolho:** processo que visa à lavagem do sal, como preparação ao pré-descarne, e reposição de parte da água das peles. A quantidade de água

utilizada nesta etapa é de aproximadamente 200% em relação à massa de peles que será tratada.

✓ **Pré-descarne:** operação mecânica que tem por finalidade retirar da parte inferior da pele (carnal), resíduos de gordura, restos de carne ou fibras deixados na esfolia do animal.

✓ **Remolho:** processo que tem por finalidade repor a quantidade original de água da pele (60 – 70%) e limpá-la, eliminando impurezas aderidas aos pelos, bem como extrair proteínas e materiais interfibrilares.

✓ **Depilação/caleiro:** a principal função desta etapa é a remoção de pelos e sistema epidérmico, normalmente utilizando óxido de cálcio e sulfeto de sódio, preparando, desta forma, a pele para operações posteriores.

✓ **Descarne:** operação que tem por finalidade eliminar resíduos ainda restantes após pré-descarne.

✓ **Recorte:** visa aparar a pele e remover apêndices, sendo realizado manualmente.

✓ **Divisão:** a pele é dividida em duas partes: superior, denominada flor, e inferior, denominada raspa.

✓ **Desencalagem:** tem como objetivo a remoção de substâncias alcalinas adicionadas anteriormente. O volume do banho é de 20 – 30% de água em relação à massa das peles. Os produtos desencalantes utilizados são os sais amoniacaais, bissulfito de sódio ou ácidos fracos.

✓ **Purga:** processo de limpeza da estrutura fibrosa da pele por ação enzimática.

✓ **Píquel:** processo salino-ácido que visa preparar as fibras colágenas para penetração dos agentes curtentes. Utiliza-se, nesta etapa, cloreto de sódio, ácido sulfúrico e 60-100% de água, em relação à massa de peles do processo.

### 2.2.2 Curtimento

No final da etapa de ribeira, a pele apresenta-se limpa e isenta de todo o material inadequado para o produto final. No entanto, não apresenta estabilidade e

assim como a pele fresca ou crua, também está sujeita às mesmas ações de agentes agressivos, à degradação e à putrefação.

Com o curtimento, as peles adquirem estabilidade e, daí em diante recebe o nome de couro. Esta estabilidade consiste na resistência à putrefação e à ação de microrganismos e enzimas (HOINACKI, MOREIRA e KIEFER, 1994).

Para este processo podem ser utilizados curtentes orgânicos, como os taninos vegetais, aldeídos e parafinas sulfocloradas, ou curtentes inorgânicos, como os sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro (CLAAS e MAIA, 1994).

### 2.2.3 Acabamento

O acabamento pode ser subdividido em três etapas, a saber, o acabamento molhado, o pré-acabamento e o acabamento propriamente dito, conforme salienta Hoinacki, Moreira e Kiefer (1994).

#### 2.2.3.1 Acabamento molhado

No acabamento molhado está compreendida uma série de etapas.

✓ **Enxugamento:** este processo visa remover o excesso de água dos couros. Após o enxugamento, os couros são deixados em repouso por um determinado tempo para readquirirem espessura normal.

✓ **Rebaixamento:** operação mecânica que visa igualar a espessura do couro.

✓ **Neutralização:** etapa de eliminação de ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral ou formados durante o armazenamento. Utilizam-se produtos auxiliares suaves sem proporcionar prejuízo das fibras e da flor do couro. Os agentes de neutralização podem ser sais de ácidos fracos (bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, bórax), agentes complexantes (polifosfatos, acetatos, formiatos) ou sais de tanino sintético (na forma de sais de amônio ou de sódio). O volume do banho varia de 80-100% da massa de peles no processo.

✓ **Recurtimento:** Segundo Neto (2009), nesta etapa é necessário direcionar o trabalho para o artigo desejado. O recurtimento das peles é a etapa que transforma a pele em artigo de moda através do uso das técnicas mecânicas, taninos vegetais, sais de cromo, taninos sintéticos fenólicos, entre outros. O objetivo do recurtimento é a obtenção de características específicas ao artigo final desejado; são os diferenciais.

✓ **Tingimento:** processo que tem por finalidade conferir cor ao couro. São utilizados corantes de caráter químico aniônico e catiônico. Para alta penetração do corante utiliza-se 30% de água sobre a massa de couros, enquanto que, para tingimentos leves, o volume pode variar de 50-100%.

✓ **Engraxe:** esta etapa visa dar maciez ao couro. Utiliza-se para tal procedimento óleos de origem animal, vegetal ou mineral. O volume de banho varia de 50-100%.

### 2.2.3.2 Pré Acabamento

Uma vez completadas as etapas de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe, seguem as etapas que envolvem a eliminação de água por ação mecânica e por secagem, sendo ainda executadas, sobre o couro, operações mecânicas visando dar ao mesmo determinadas características, além de prepará-lo para a etapa final de acabamento propriamente dito (HOINACKI et al., 1994).

✓ **Secagem:** operação que visa eliminar o excesso de água que o couro apresenta após o último processo em fulão.

✓ **Condicionamento:** operação que tem por finalidade reumidificar os couros elevando o teor de umidade para 28 a 32%.

✓ **Amaciamento:** operação mecânica que tem por objetivo conferir aos couros reumidificados melhor flexibilidade e toque macio.

✓ **Estaqueamento:** operação mecânica que visa retirar parte da elasticidade do couro, aumentando sua área útil.

✓ **Recorte:** esta etapa é realizada manualmente, com facas ou estiletos, visando retirar dobras e partes inaproveitáveis, uniformizando o contorno do couro.

- ✓ **Lixamento:** são executadas as devidas correções na flor, com o objetivo de atenuar defeitos.
- ✓ **Desempenamento:** a finalidade desta etapa é remover o pó proveniente da lixa.
- ✓ **Impregnação:** é a aplicação de uma significativa quantidade de polímeros termoplásticos sobre a superfície do couro, de forma que penetre e preencha os espaços vazios entre a camada flor e a camada reticular, promovendo a união das mesmas.

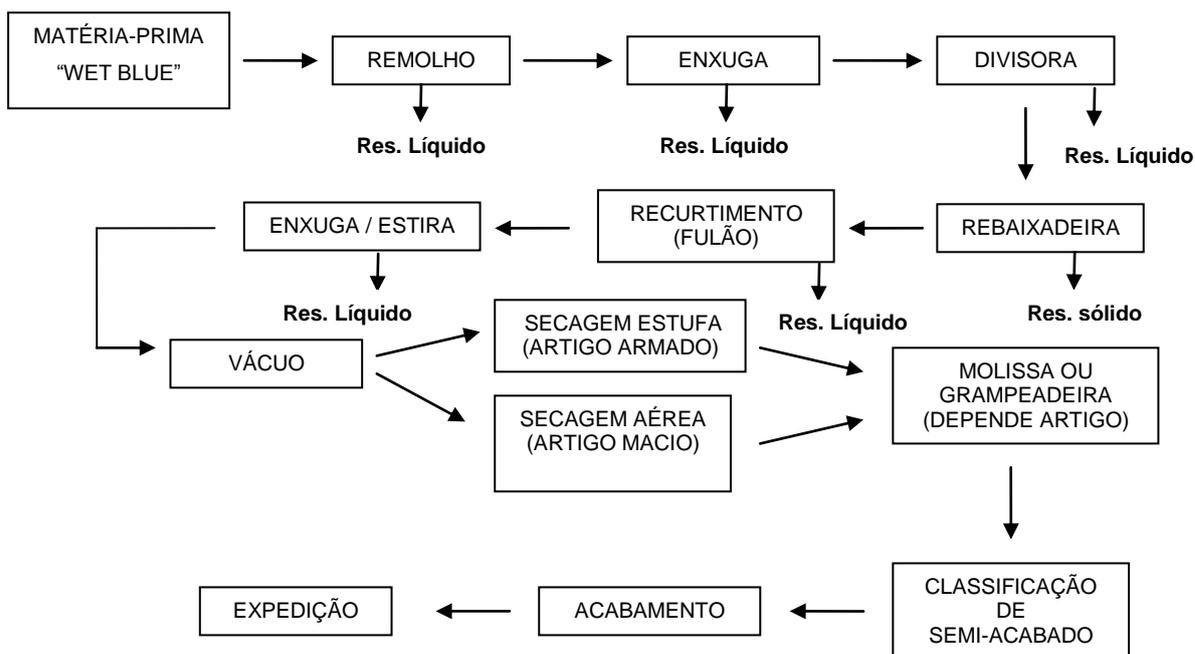
#### 2.2.3.3 Acabamento final

O acabamento final é o conjunto de etapas que confere ao couro apresentação e aspecto definitivo, cita Claas e Maia (1994) e as três etapas são:

- ✓ **Acabamento:** confere as características finais à peça, como brilho, toque e certas características físico-mecânicas.
- ✓ **Prensagem:** o objetivo desta etapa é garantir adesão do acabamento conferido ao couro.
- ✓ **Medição:** operação mecânica que visa avaliar a área dos couros para posterior comercialização.

### 2.3 PROCESSO PRODUTIVO DA EMPRESA

A empresa a qual foi coletada amostra de efluente, está classificada como curtume de acabamento, realizando as etapas de acabamento molhado até o acabamento final, utilizando “*Wet Blue*” como matéria-prima. As etapas que fazem parte da produção da empresa estão descritas posteriormente e podem ser visualizadas de forma simplificada, através da Figura 2.



**Figura 2 – Fluxograma das etapas de produção do curtume de acabamento avaliado**  
**Fonte: autora**

- **Remolho:** o período de remolho é de 15 minutos, sendo realizado um teste manual dobrando a pele para verificar a penetração de água. Este processo ocorre em equipamentos denominados fulões, que pode ser visto na Figura 3.



**Figura 3 - Fulão**  
**Fonte: autora**

- **Enxugamento:** é uma operação mecânica que visa remover o excesso de água dos couros. É realizado na máquina de enxugar, conforme Figura 4. Após o enxugamento, os couros são deixados em repouso entre 4 a 8 horas para readquirir a espessura normal.



**Figura 4 - Enxugadeira**  
**Fonte: autora**

- **Divisão:** é o processo em que a pele é dividida em duas camadas, quando necessário, ou seja, se o artigo final for de espessura mais fina e “wet blue” utilizado possui uma espessura maior, este então é dividido, gerando a raspa como resíduo sólido podendo ser aproveitada vendida para produzir artigos camurça (luvas e aventais). Caso o artigo final for mais espesso, não há necessidade desta etapa ocorrer.

- **Rebaixamento:** a maioria dos artigos produzidos pela empresa encontra-se entre 0,9 a 1,4 milímetros. Esta etapa então é realizada até atingir a espessura necessária para cada artigo, utilizando a máquina apresentada na Figura 5, a rebaixadeira.



**Figura 5 - Rebaixadeira**  
**Fonte: autora**

- **Recurtimento:** a empresa realiza esta etapa utilizando dois curtentes, os sais de alumínio para couros brancos e os sais de cromo para couros de outras cores. Não são utilizados sais de cromo em couros brancos, pois o acabamento fica com tons esverdeados.

É nesta etapa que se realiza o tingimento, conforme o pedido do cliente. Também se realiza o engraxe das peles, o que também depende pedido. Estes processos também ocorrem em fulões.

- **Enxuga/estira:** nesta etapa é novamente removido o excesso de água, bem como a realização do estiramento (abertura do couro) para processos futuros. Esta etapa ocorre na máquina que leva o mesmo nome e é apresentada na Figura 6.



Figura 6 - Enxuga/estira  
Fonte: autora

- **Secagem a vácuo:** esta etapa é muito utilizada pela empresa nos artigos para calçados onde requer maior lisura no acabamento final.

- **Grampeadeira:** esta etapa contempla os artigos batidos (certa soltura na flor) como *floaters*, *relax*, entre outros.

- **Secagem aérea ou estufa:** é nesta etapa onde ocorre a secagem. A empresa utiliza o aéreo para artigos onde requer maior maciez, devido à secagem natural. A estufa é utilizada para aqueles artigos onde não requer tanta maciez. Estas etapas são controladas por umidificadores que controlam a umidade dos couros entre 12 a 15%.

- **Molissa:** esta máquina dá maciez ao couro. Esta etapa depende das características do artigo final.

- **Lixa:** é utilizada para eliminar defeitos superficiais na flor ou reduzir o tamanho das feras no carnal. Normalmente utilizados para couros que serão designados a calçados sem forro.

- **Acabamento:** neste processo são realizadas várias etapas como: pistola, cortina ou multi-ponto para dar a cor final ao couro; rolo ou prensa para fazer gravações; impressão.

## 2.4 OS EFLUENTES DE CURTUME

O volume total de efluentes líquidos gerados pelos curtumes normalmente é similar ao total de água captada. Porém, em termos de vazões efetivas de geração e de lançamento para fora dos curtumes (regime de geração e lançamento), estas dependem dos procedimentos operacionais da ETE de cada curtume. A quantidade de água utilizada no processamento das peles é muito discutida entre os autores, conforme pode ser visto na Tabela 1.

**Tabela 1 - Quantidade de água utilizada no processamento de peles**

Referência	Quantidade água (m <sup>3</sup> ) / t pele processada	Quantidade água (m <sup>3</sup> ) / unidade de pele processada
Claas e Maia (1994)	20 - 40	0,75
Flores (2008) - Pacheco (2005)	31,9	0,8
Xavier (2006)	36	0,9

\*1 t pele salgada = 225 Kg pele processada  
 1 t pele processada = 40 unidades (Pacheco, 2005)  
 Fonte: elaborado pela autora

Considerando que o Brasil processa em torno de 42,7 milhões de peles por ano, utilizando 0,8 m<sup>3</sup> / pele processada (média), são utilizados cerca de 34 bilhões de litros de água por ano.

Tendo em vista o grande volume de água utilizado, bem como a geração elevada de efluente, é possível termos a dimensão do quão importante é a reciclagem da água neste setor.

### 2.4.1 Caracterização dos efluentes

Os efluentes de curtume são caracterizados pela alta carga de matéria orgânica e inorgânica, originados das peles e produtos químicos adicionados durante o processo de curtimento, apresentam também quantidades significativas de material putrescível (proteínas, sangue, fibras musculares), substâncias tóxicas ou potencialmente tóxicas (cromo, sulfatos, sulfetos, cal livre), bem como corantes, ácidos e agentes de salga (SCHRANK, 2003; SAUER, 2006; XAVIER, 2006; FLORES, 2008; MULLER, 2009;).

#### 2.4.1.1 Parâmetros a serem avaliados nos efluentes da empresa em estudo

Conforme a definição oficial Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA, 2006), a resolução CONSEMA 128/06:

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.

**Art. 1º** Fixar novos critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

**Art. 10** Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, atendendo aos seguintes padrões de emissão, conforme tabela 2:

**Tabela 2 – Padrões de Emissão de Lançamento para Efluentes Líquidos  
CONSEMA 128/06**

Parâmetro	Quantidade
Cloretos (mg L <sup>-1</sup> )	xxx
Cor	não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor.
*DBO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	110
*DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	330
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	xxx
**Fósforo (mg L <sup>-1</sup> )	3
**Nitrogênio Total Kjeldahl (mg N L <sup>-1</sup> )	20
**Nitrogênio Amoniacal (mg N L <sup>-1</sup> )	20

pH	entre 6,0 e 9,0
Sólidos Suspensos (mg L <sup>-1</sup> )	125
Cromo total (mg L <sup>-1</sup> )	0,5
Alumínio (mg L <sup>-1</sup> )	10
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	xxx
Condutividade	xxx

\*  $100 \leq Q < 500$  / \*\*  $100 \leq Q < 1000$  /

Vazão da empresa = 100m<sup>3</sup>/dia.

✓ **Cloretos:** constituem um dos ânions mais encontrados nas águas naturais. O cloreto não apresenta toxicidade ao ser humano, exceto no caso da deficiência no metabolismo de cloreto de sódio, por exemplo, na insuficiência cardíaca congestiva. A concentração de cloreto em águas de abastecimento público constitui um padrão de aceitação, já que provoca sabor “salgado” na água. Concentrações acima de 250 mg/L causam sabor detectável na água, mas o limite depende dos cátions associados. As águas e efluentes que se encontram com teor elevado de cloretos podem danificar tubulações e não são recomendados para agricultura, conforme descrito pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2009).

✓ **DQO:** este parâmetro avalia a quantidade de oxigênio necessária para oxidar o conteúdo orgânico total de um despejo (CALVACANTI, 2009).

✓ **DBO:** todo constituinte oxidável presente em um despejo introduzido em um curso d'água será forçadamente oxidado através de reações químicas ou bioquímicas (microorganismos) resultando no consumo do oxigênio dissolvido na massa líquida, o que ocasionará uma redução da concentração de oxigênio ao longo do curso do corpo receptor (CAVALCANTI, 2009).

✓ **Dureza:** a determinação da dureza é a soma dos cátions multivalentes presentes, principalmente cálcio e magnésio (CAVALCANTI, 2009).

✓ **Nitrogênio e fósforo:** no manual do SENAI/RS (1991) é informado que estes parâmetros são de suma importância para o bom funcionamento dos processos biológicos, visto serem estes elementos essenciais para a proliferação e desenvolvimento do meio biológico.

A falta ou excesso destes elementos levam ao desequilíbrio da atividade biológica, diminuindo ou aumentando a capacidade de consumo de matéria orgânica e de reprodução bacteriana. A relação normal aceita para o desenvolvimento equilibrado de um processo biológico é:

DBO : N : P

100 : 5 : 1

✓ **pH:** este parâmetro é muito importante, uma vez que afeta corrosividade, eficiência de processos de tratamento, tais como coagulação e oxidação biológica. Ainda, metais pesados solúveis se insolubilizam em faixas diferenciadas de pH (CAVALCANTI, 2009).

Nos processos de curtumes, o pH apresenta grande variação, oscilando entre 2,5 a 12,0. Caleiro, desencalagem, purga e impregnação geram resíduo líquido de caráter alcalino. Já outras etapas como píquel, curtimento, recurtimento, tingimento e engraxe geram efluentes líquidos de caráter ácido. Há operações que geram efluentes neutros ou próximos disso (SENAI/RS, 1991).

✓ **Sólidos:** os sólidos presentes no efluente são de origem orgânica e inorgânica, podendo estes se apresentarem na forma dissolvida ou em suspensão. Estes sólidos ainda podem ser divididos em sólidos fixos ou voláteis. Geralmente os sólidos fixos são representados pela parte mineral ou inorgânica, já os voláteis, pela parte orgânica (SENAI/RS, 1991).

✓ **Cromo e sulfeto:** as concentrações de cromo e sulfeto são fatores críticos quanto à toxicidade do efluente, em função do tratamento biológico a serem empregados, pois são inibidores de crescimento bacteriano (SENAI/RS, 1991).

✓ **Nitrato:** é a forma mais oxidada do ciclo do nitrogênio, sendo o ciclo composto por nitrato, amônia e o nitrogênio orgânico. O conhecimento da concentração de nitrato, bem como das outras formas de nitrogênio, é empregado na verificação do grau de oxidação em rios e estuários na avaliação dos níveis de purificação obtidos em processos biológicos de tratamento (Cavalcanti, 2009).

✓ **Condutividade:** está relacionada ao teor de sólidos totais dissolvidos em um líquido, constituindo-se em uma medida indireta da concentração de sólidos, conforme comenta Cavalcanti (2009).

#### 2.4.2 Tratamento primário ou físico-químico

Conforme Claas e Maia (1994), o tratamento primário constitui a base de todo processo depurador de efluentes líquidos gerados no processo produtivo de um

curtume. O efluente bruto que chega ao tanque de equalização constitui um líquido extremamente complexo, pois apresenta uma larga variedade de compostos como sais, bases, ácidos inorgânicos, tensoativos, aminas, proteínas, solventes orgânicos, entre outros. Isso sem considerar características físico-químicas de grande diversidade como pH, potencial redox, teor de sólidos, DQO e DBO, condutividade, cor, etc.

Teixeira e Jardim (2004) comentam que os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais são baseados na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Nesses processos há duas fases: uma composta por água limpa e a outra pelo resíduo contaminante concentrado. Esse tipo de tratamento engloba as etapas apresentadas a seguir, como sedimentação, floculação, flotação, entre outros.

O tratamento primário tem os seguintes objetivos (CAVALCANTI, 2009):

- clarificação de despejos contendo sólidos em suspensão ou material coloidal;
- redução parcial de carga orgânica (DBO) antes de um tratamento biológico;
- eliminação de poluentes recalcitrantes que possam interferir nos processos naturais de autodepuração em corpos d'água;
- remoção de metais pesados.

Em algumas estações de tratamento de efluentes é possível verificar a existência de tratamento físico, ou também de pré-tratamento. Claas e Maia (1994) descrevem algumas das operações que envolvem os métodos físicos de tratamento e que podem estar englobadas:

✓ **Gradeamento:** separam os sólidos grosseiros, médios ou finos, dependendo da largura das barras. Normalmente são instalados nas seções transversais de canais ou canaletas.

✓ **Peneiramento:** tem por objetivo a remoção de material que, por suas dimensões, não tenham sido removidos no gradeamento, ou por sua constituição físico-química, não permita a sua flotação na caixa de gordura (CLAAS e MAIA, 1994).

✓ **Caixas de gorduras:** Scapini (2007) fala na remoção de óleos e graxas através das caixas de gordura, pois um alto teor de óleos e graxas pode acarretar em vários inconvenientes como entupimento dos orifícios de tubulação e equipamentos.

✓ **Homogeneização e/ou equalização:** Scapini (2007) também comenta que esta etapa tem por finalidade misturar o efluente. Possui algumas vantagens como: aumentar a eficiência do tratamento biológico, pois cargas de choque são eliminadas ou podem ser minimizadas, substâncias inibidoras podem ser diluídas e o pH estabilizado.

✓ **Correção de pH e coagulação:** para preparar o efluente homogeneizado para as etapas posteriores o valor do pH ideal é aquele no qual a coagulação se dá em tempo relativamente curto, com formação de flocos grandes e um clarificado límpido. O pH ótimo depende do coagulante utilizado e do tipo de efluente a ser tratado. Os coagulantes mais utilizados são sulfato de alumínio, ferroso, férrico e o cloreto férrico, como salienta Sauer (2006).

Para Cavalcanti (2009), os processos de clarificação objetivam aglutinar partículas em suspensão (1 a 100  $\mu\text{m}$ ) contidas em águas residuárias mediante adição de coagulante e floculantes, de modo a promover a redução de sólidos em suspensão e coloidais, carga orgânica e de alguns tipos de poluentes, transferindo-os da fase líquida para a fase sólida formada.

✓ **Floculação:** Borba (2010) comenta que esta etapa visa agregar as partículas coloidais neutralizadas, tornando-as maiores e de maior peso.

Conforme Scapini (2007), para isso, são utilizados produtos químicos tipicamente orgânicos, como polímeros sintéticos, que possuem longas cadeias capazes de unir as partículas por meio de ligações químicas facilitando a sua aglutinação e transformando-as em grandes flocos.

Os polímeros utilizados podem ser catiônicos ou aniônicos e sua aplicação depende de cargas das partículas a serem agregadas. O processo é realizado em tanques dotados de agitação lenta, para não romper os flocos formados, mas com velocidade suficiente para promover o seu crescimento e impedir a formação de sedimentos no fundo.

✓ **Sedimentação:** Streit (2006) indica que é nesta etapa que ocorre a precipitação das partículas sólidas presentes no efluente e daqueles flocos formados na coagulação/floculação, com conseqüente formação de lodo e clarificação do líquido sobrenadante.

### 2.4.3 Tratamento secundário ou biológico

O tratamento secundário é parte essencial do sistema depurador dos efluentes líquidos gerados pelas indústrias de curtumes, como comenta Claas e Maia (1994). Apesar dos altos índices de eficiência de remoção da carga poluidora alcançados pelo tratamento primário e sua alta complexidade, ainda não oferece condições de ser autodepurado pelos corpos receptores.

Sauer (2006) e Borba (2010) também argumentam que, por envolver fenômenos biológicos, esta etapa depende também dos fatores físico-químicos do meio. A temperatura é uma delas e Scapini (2007) comenta que a temperatura ideal, de maneira geral, deve situar-se entre 20°C e 30°C, abaixo de 10°C ocorre a diminuição da atividade biológica e acima de 40°C não são suportadas pelos microorganismos. Quanto ao pH, a autora indica que a faixa deverá variar entre 6,0 e 8,0. A concentração de oxigênio dissolvido (OD) varia em função da pressão atmosférica e da temperatura do meio. O OD é essencial para sistemas aeróbicos onde sua concentração ideal gira em torno de 1 a 2 mg L<sup>-1</sup>. Outro dado que Scapini (2007) alerta é para não ultrapassar de 4 mg L<sup>-1</sup> de OD, pois pode haver flotação do lodo em unidades de sedimentação secundárias. Os nutrientes (como nitrogênio e fósforo) influenciam diretamente no desenvolvimento dos microrganismos envolvidos no sistema.

Os processos geralmente empregados nos tratamentos secundários são: lagoas de estabilização, lagoas anaeróbicas que utilizam bactérias, as quais levam à formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, lagoas aeradas que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular, formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, lodos ativados, biodigestores anaeróbicos (BORBA, 2010; SAGATTO, 2002; TEIXEIRA, 2002; FLORES, 2008).

A avaliação da eficiência do tratamento biológico se dá através dos parâmetros de DBO e DQO, segundo Schneider (2009).

### 2.4.4 Tratamento terciário ou pós-biológico

Para Flores (2008) e Scapini (2007), o tratamento terciário ou polimento final é aquele no qual o efluente líquido tratado é submetido a processos e operações

como adsorção sobre carvão ativo, remoção de nitrogênio, remoção de fósforo, remoção de substâncias inorgânicas e outros. O cromo residual também é removido nesta etapa de tratamento. Class e Maia (1994) ainda citam este tratamento para remoção de cloretos, sódio, cálcio, ou substâncias como corantes dissolvidos e complexos orgânicos. Além disso, o sistema terciário também é aplicado na eliminação de microrganismos indesejáveis, como organismos patogênicos, coliformes, etc.

Sauer (2006) salienta alguns tratamentos como:

- Troca iônica: serve para eliminar compostos orgânicos como fenóis, aminas, etc.
- Processos com membrana: eliminam compostos orgânicos e inorgânicos:
  - Microfiltração: retém microrganismos e partículas;
  - Ultrafiltração: retém compostos orgânicos com alto peso molecular;
  - Nanofiltração: retém compostos inorgânicos;
  - Osmose reversa: elimina compostos inorgânicos;
  - Eletrodialise: elimina compostos inorgânicos.
- Adsorção em carvão ativado.
- Arraste com vapor ou ar.
- Processos de oxidação química.
- Incineração.
- Desinfecção.

Borba (2010) apresenta as lagoas de polimento, precipitação química de polimento, filtração para eliminar sólidos suspensos, resinas de troca iônica, osmose reversa (ultrafiltração), eletrodialise e lagoas de manutenção, como alternativa como tratamento terciário.

A utilização do tratamento terciário em curtumes não é muito comum (BORBA, 2010). No entanto há vários estudos sendo realizado a respeito das aplicações dos tratamentos complementares às operações realizadas, que visem à remoção de poluentes específicos que eventualmente não tenham atingido os padrões de emissão e/ou o aumento da eficiência dos processos utilizados tanto em efluentes industriais quanto em esgoto, água, entre outros.

Scapini (2007) realizou estudos com osmose reversa e troca iônica no tratamento de efluentes de uma indústria de curtume, relatando serem satisfatórios ambos os métodos. O processo utilizando a osmose reversa apresentou maior

eficiência, com completa remoção de cromo,  $\text{DBO}_5$  e sólidos suspensos. A troca iônica atingiu completa degradação da  $\text{DBO}_5$  e redução de até 40% dos outros contaminantes.

Sagatto (2002) utilizou contactores biológicos rotatórios (CBR) com opção de pré-tratamento por reator acidogênico (RA) para tratar efluente de curtume. Ela realizou dois testes, sendo na primeira configuração o reator acidogênico precede o sistema de CBR e na segunda configuração apenas um decantador precede o CBR. A autora utilizou três configurações de tempo: 90, 45 e 22 horas no sistema de CBR, correspondendo à etapa 1, 2 e 3. Houve remoção de DQO de 60 %, 61% e 63 %, para as etapas 1,2 e 3 respectivamente, da configuração I e 81 %, 83 % e 66 % para as etapas 1, 2 e 3 respectivamente da configuração II.

#### *2.4.4.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's)*

Cavalcanti (2009) comenta que o objetivo de qualquer processo oxidativo avançado é o de gerar, ampliar e utilizar o radical livre hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), um forte agente oxidante (Tabela 3) capaz de destruir compostos e micro poluentes orgânicos que não podem ser oxidados por oxidação convencional. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (TIBURTIUS E PERALTA-ZAMORA, 2004).

Teixeira e Jardim (2004) citam que esta tecnologia possibilita que o composto não seja apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em  $\text{CO}_2$ , água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior), através de reações de degradações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ).

**Tabela 3 - Potencial redox de oxidantes**

<b>Espécie</b>	<b>Potencial Redox (V)</b>
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Teixeira e Jardim, 2004.

Os POA's propõem a geração de radicais hidroxila, sendo o segundo composto com maior potencial redox, sendo inferior apenas para o flúor.

Esta tecnologia é caracterizada também pela sua versatilidade, uma vez que se podem obter os radicais hidroxila das mais diversas formas, através de diferentes meios e combinações entre os oxidantes, de modo a obter a associação mais apropriada para um problema específico.

Flores (2008) cita alguns deles como, por exemplo: utilização de oxidantes fortes como o ozônio e peróxido de hidrogênio, semicondutores como dióxido de titânio e o óxido de zinco e/ou radiação ultravioleta. Também comenta que os POA's podem ser divididos em heterogêneos e homogêneos. Os heterogêneos ocorrem em sistema polifásico na presença de catalisadores sólidos, enquanto que os homogêneos em apenas uma fase. Os principais sistemas de POA's são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 - Sistemas típicos de POA's**

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
<b>Com irradiação</b>	<b>Sem irradiação</b>	<b>Com irradiação</b>	<b>Sem irradiação</b>
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Sc/O <sub>2</sub> /UV	Eletro-fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sc/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>		

Sc = semicondutor sólido (TiO<sub>2</sub>, ZnO, MnO<sub>2</sub>)

Fonte: Morais, 2005

Na Tabela 5, estão apresentadas as principais vantagens e desvantagens no uso dos POA's para tratamento de efluentes.

**Tabela 5 - Vantagens e desvantagens na aplicação de POA's**

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Não transfere somente de fase o contaminante;	Em alguns casos, podem formar subprodutos de reação;
Geralmente ocorre a mineralização completa do poluente orgânico;	Às vezes, têm-se grandes tempos de retenção, chegando a ser utilizado em reatores em bateladas;
Na maioria das vezes o lodo gerado não necessita de um processo de tratamento;	Conforme o caso, os custos podem ser elevados, devido ao consumo elevado de energia;
São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento.	É necessário mão de obra qualificada e treinada.

Fonte: Polezi, 2003.

Alguns estudos utilizando POA já foram realizados e obtiveram resultados satisfatórios, tais como:

- Sauer (2006) avaliou o uso de oxidação fotocatalítica heterogênea com catalisadores em suspensão e suportado em malha de vidro de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), em efluentes de curtume e constatou que a remoção da cor foi de 88%, a biodegradabilidade do efluente, após 4 horas de tratamento com catalisador em suspensão aumentou, enquanto que com o suportado diminuiu. Porém, sob idênticas condições experimentais, o uso do catalisador em suspensão mostrou-se mais eficiente do que o suportado.

- Silva e Assis (2004) investigaram a técnica eletroquímica na remoção de resíduos orgânicos em água com emprego de unidade em escala de laboratório. Os melhores resultados obtidos foram para operações acima de 30 minutos, indicando migração proporcional a 62% para o fenol e inferior a 30% para o herbicida atrazina.

- Martins et al (2011) realizaram testes em efluente têxtil sintético contendo corante Preto Biozol UC aplicando fenton, foto-fenton e  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  afim de avaliar a redução de parâmetros como cor e DQO. Os resultados mais eficiente foi com foto-fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.500 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{2+} = 75 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em  $\text{pH} = 3$ , que obteve 95,4 % para remoção de cor e 73 % para remoção de DQO.

- Ferreira e Daniel (2004) estudaram a fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Os ensaios foram realizados

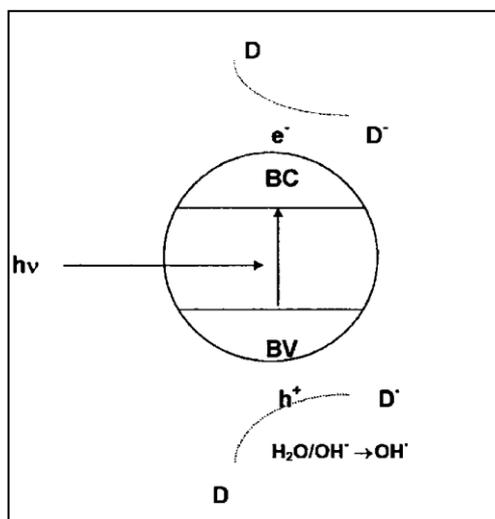
utilizando dióxido de titânio, imobilizado sobre placa de vidro, irradiado por luz solar. Os resultados obtidos com fotocátalise, as remoções de cor verdadeira foram de 46 a 55% e sólidos suspensos totais foi de 39 a 66 %, sem o uso do catalisador, para as mesmas variáveis as remoções foram iguais a 25 % para cor verdadeiros e sólidos suspensos totais foi de 33 %.

#### 2.4.4.1.1 Fotoeletrooxidação (FEO)

A utilização de POA's no tratamento de efluentes, normalmente, possui um custo mais elevado do que o tratamento biológico, porém este pode ser utilizado como alternativa de pré ou pós-tratamento ao biológico para destruição de contaminantes resistentes a biodegradação, melhorando a qualidade do efluente final, comenta Wang et al (2001).

O processo de fotoeletrooxidação consiste na combinação de dois POA's: eletrólise (aplicação de corrente elétrica, sem uso de UV) e fotocátalise heterogênea (aplicação radiação UV sobre eletrodo de material semicondutor, sem aplicação de corrente elétrica), ou seja, a aplicação de uma densidade de corrente ou potencial juntamente com uma fonte de radiação ultravioleta (UV) iluminando a superfície semicondutora do ânodo, como salientam Bertazzoli e Pelegrini (2002).

Nogueira e Jardim (1998) comentam que no processo fotoquímico uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), a região entre as duas bandas é denominada "band gap". Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna ( $h^+$ ) gerada na BV, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas. As degradações dos substratos podem ser conduzidas até  $CO_2$  e  $H_2O$ , conforme pode ser visualizado na Figura 7.



**Figura 7 – Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico. BV: banda de valência; BC: banda de condução; e<sup>-</sup>: elétron; h<sup>+</sup>: lacuna; hv: radiação UV; D: substrato inorgânico; D<sup>-</sup>: espécie reduzida; D<sup>+</sup>: espécie oxidada.**  
 Fonte: Freire et all (2000).

Alguns estudos utilizando FEO já foram realizados, tais como:

- Bertazzoli e Pelegrini (2002) realizaram estudo utilizando FEO na descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas. Após 3 horas de teste foi possível reduzir 70% da coloração. Após 4 horas de teste houve redução em torno de 44% de DQO, bem como redução de 56,9% de organoclorados.

- Streit et al (2005) avaliaram o uso de FEO seguido de eletrodialise (ED) como alternativa de tratamento de efluente de curtume, estes obtiveram reduções significativas dos parâmetros avaliados, tais como: DQO 96,8%, DBO<sub>5</sub> 98%, Nitrogênio amoniacal 99,9%, Fósforo 94,6%, entre outros.

#### 2.4.5 Avaliação da toxicidade dos efluentes

Ao aplicar POA em efluentes industriais, frequentemente pode ocasionar, como produto final, a geração de espécies intermediárias, estas que podem ser mais tóxicas do que o produto final. Diante deste fato, é de suma importância a realização de testes de toxicidade para avaliar a eficácia e segurança de matrizes aquosas tratadas por POA's, comenta Rizzo (2011).

Labre et al (2008) citam que testes ecotoxicológicos são metodologias que permitem avaliar a toxicidade de substâncias sobre um ambiente através da exposição de organismos vivos (bioindicadores).

As plantas são, muitas vezes, sensíveis a substâncias tóxicas e podem ser utilizadas também como bioindicadores. Entretanto, a escolha dos organismos certos é fundamental, já que certos organismos podem não apresentar muita sensibilidade tanto ao contaminante alvo quanto aos seus produtos oxidantes intermediários comentam Andreozzi *et al* (2002) e Rizzo *et al* (2009).

As substâncias tóxicas podem afetar o desenvolvimento normal das plantas, principalmente nas suas etapas iniciais como germinação e desenvolvimento de raízes. Ao observar e medir o comprimento de raízes jovens e comparar estas medidas com um controle será avaliada a presença de compostos químicos tóxicos no ambiente.

Fiskesjo (1985) cita que *Allium cepa* (cebola comum) é utilizada para este tipo de teste por ser bem conhecida, é muito utilizada para estudos de mecanismos básicos, bem como para pontuar efeitos de produtos químicos. *Allium cepa* tem sido indicada como um eficiente organismo para testes de toxicidade, devido à sua alta sensibilidade, facilidade e rapidez de execução (BARBERIO *et al.*, 2009; FISKESJÖ, 1985; GRANT, 1982; RANK, 2003), além de serem de fácil armazenamento, manuseio e as células da raiz constituem um sistema conveniente tanto para parâmetros macroscópicos (crescimento, deformidade), quanto para parâmetros microscópicos (aberrações cromossômicas), conforme comenta Fiskesjo (1985). Estas espécies são de fácil visualização macroscópica da presença de material tóxico na amostra, tais como: o alto grau de toxicidade pode ocasionar dureza nas raízes, bem como alteração na coloração das mesmas (estas ficam castanhas e/ou apodrecem); na presença elevada de sais metálicos as cebolas podem ficar com coloração azul-esverdeada; outra forma de verificar a toxicidade da amostra é observar se há alteração (inchaço) nas pontas das raízes ou se estas dobram.

Weltens et al (2012) comentam que embora este instrumento precise de otimização, está claro que os bioensaios são, de longe, um método muito mais seguro para avaliar as propriedades dos compostos de matriz complexa do que a caracterização química. Uma estratégia é proposta para economizar a caracterização de extratos orgânicos de poluentes complexos pelo bioensaio, um

teste rápido e barato. Estas amostras já podem ser classificadas como tóxicas após este passo.

Alguns estudos já foram realizados utilizando como bioindicadores *Allium cepa*, tais como:

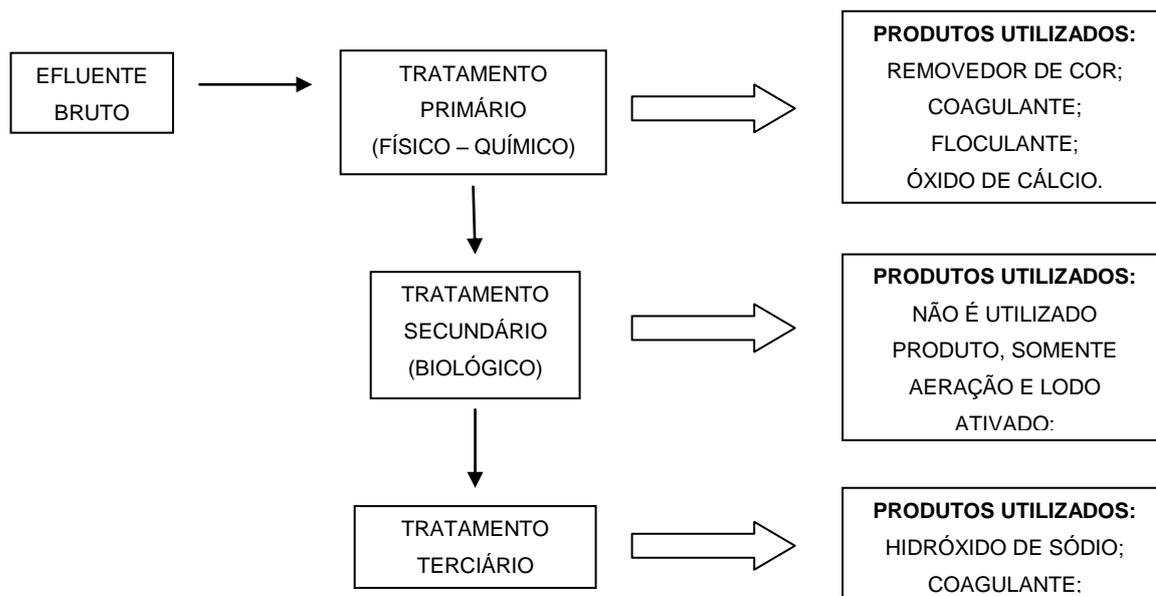
- Bagatini et al (2007) realizaram teste com *Allium cepa* como bioindicador para avaliação do potencial genotóxico de extratos de plantas medicinais através da análise de células meristemáticas provenientes de pontas de raízes tratadas com infusões medicinais (chás). O conhecimento do potencial genotóxico destas espécies medicinais, através da análise do ciclo celular de *Allium cepa*, serve como indicativo de segurança para a população que utiliza chás medicinais como única alternativa para o tratamento de doenças

- Oliveira et al (2008) utilizaram o teste com *Allium cepa* para determinar o potencial mutagênico dos poluentes na água do rio Paraíba do Sul em Tremembé, São Paulo, analisando alterações cromossômicas em células meristemáticas de *Allium cepa*, no verão (abril) e inverno (agosto) de 2008.

- Alvim et al (2011) avaliaram o potencial citotóxico e genotóxico dos efluentes bruto e tratado de duas indústrias têxteis localizadas no sul de Minas Gerais, que tratam seus efluentes conjuntamente na mesma estação, a investigação utilizou o sistema-teste *Allium cepa*. A citotoxicidade foi determinada a partir dos parâmetros alongamento de raízes e índice mitótico (IM) e a avaliação da genotoxicidade constou da determinação de anormalidades cromossômicas (AC). As amostras dos efluentes foram testadas nas concentrações 5, 10, 25, 50 e 100% (v/v). Os efluentes não apresentaram ação citotóxica, entretanto a divisão celular ocorreu de forma desordenada, levando ao aumento da taxa de AC, o que caracteriza um efeito genotóxico. Melhorias no processo de tratamento desses efluentes são necessárias para que seus impactos ambientais sejam reduzidos.

## 2.5 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES (ETE) DA EMPRESA

A empresa possui uma Estação de Tratamento de Efluente (ETE) com capacidade para tratar 100m<sup>3</sup>/dia e podem ser vistas suas etapas na Figura 8.



**Figura 8: Fluxograma da ETE.**  
**Fonte: Elaborado pela autora**

A seguir é descrito cada etapa do tratamento de efluentes utilizado na empresa.

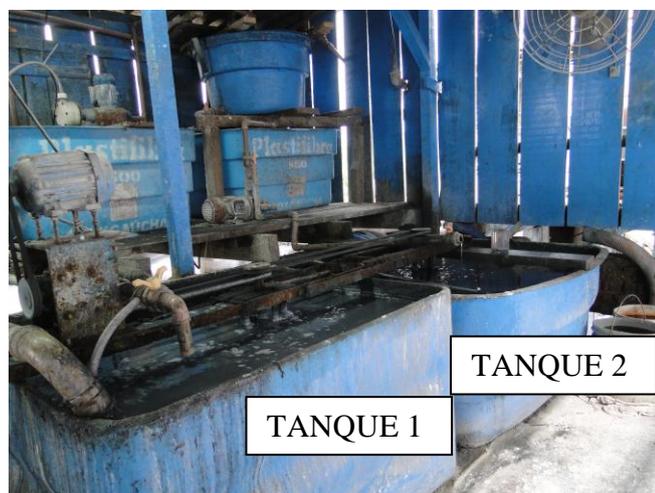
### 2.5.1 Tratamento primário da empresa

O efluente oriundo da produção chega à ETE através de tubulação a qual designa o efluente para o tanque que pode ser visto na Figura 9.



**Figura 9 - Tanque de recebimento do efluente líquido (bruto)**  
**Fonte: autora**

Após o efluente chegar à ETE, este é bombeado para um tanque na parte superior da Estação, onde é realizado o tratamento primário. Esta etapa pode ser conferida na Figura 10.



**Figura 10 - Tratamento primário**  
Fonte: autora

No tanque 1 é adicionado o removedor de cor, óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), para o ajuste do pH entre 9,5 a 11 a fim de promover uma melhor coagulação, e o coagulante utilizado ora é o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), ora o policloreto de alumínio, comercialmente conhecido como PAC. O óxido de cálcio é preparado pelo operador da ETE utilizando 100 Kg de óxido de cálcio diluindo em 1000L de água. O coagulante, quando preparado, utiliza-se 100 Kg do produto em 1000L.

No tanque 2 (Figura 10) é adicionado o floculante, sendo este um polímero aniônico. Nesta etapa é adicionado floculante até uma faixa de pH entre 8,0 a 8,5. O preparo do polímero se dá utilizando 500 g do produto diluído em 1000L de água.

A recomendação da empresa que realiza consultoria para o curtume quanto ao tratamento de efluentes é, após iniciar o tratamento no tanque dois, verificar visualmente a qualidade do floco formado pela adição dos produtos e o tempo de sedimentação dos flocos em um recipiente transparente (Figura 11).



**Figura 11 – Visualização da sedimentação dos flocos**  
Fonte: autora

Após, é realizada a decantação (Figura 12), e então o efluente vai para a etapa seguinte que é o tratamento secundário. É possível verificar o efluente (aspecto visual) na saída do tratamento primário através da Figura 13.



**Figura 12 - Decantação - saída sobrenadante**  
Fonte: autora



**Figura 13 - Efluente na saída do trat. primário**  
Fonte: autora

### **2.5.2 Tratamento secundário da empresa**

O tratamento secundário da empresa consiste em lagoa aerada com lodo ativado. Esta etapa pode ser vista na Figura 14. Segundo Peres (2005), no processo de lodos ativados, onde as bactérias são os microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, o despejo é estabilizado biologicamente em um tanque de aeração sob condições aeróbias conseguidas através do uso de

equipamentos de aeração mecanizada ou ar difuso.



**Figura 14 - Lagoa de aeração**  
Fonte: autora

Nesta etapa o operador da ETE deverá controlar se os aeradores estão funcionando, deve verificar o aspecto do lodo (flocos, coloração e odor). Deve-se medir o pH, sólidos sedimentáveis, temperatura e oxigênio dissolvido.



**Figura 15 - Efluente saída do tratamento biológico**  
Fonte: autora

### **2.5.3 Tratamento terciário da empresa**

A empresa ainda possui um tratamento que ela denomina de terciário, porém é basicamente a repetição do tratamento primário, sendo novamente um tratamento físico-químico. Esta etapa ocorre após o tratamento biológico. Nesta parte do

tratamento, é adicionado novamente PAC, após ajusta-se o pH entre 7 - 8,0 com soda em escamas, em seguida é adicionado novamente o polímero aniônico para floculação e então ocorre uma clarificação terciária, esta etapa pode ser vista na Figura 16.

O polímero é preparado utilizando 500 gramas do produto e diluindo em 1000L de água, a soda utiliza-se 100 Kg do produto diluído em 1000L de água. As dosagens são reguladas pelo pH.



**Figura 16 - Tratamento terciário**  
Fonte: autora

O resultado desta fase do tratamento, sendo denominado efluente final, tratado de modo convencional, pode ser conferido nas Figuras 17 e 18.



**Figura 17 – Tratamento final (físico-químico)**

Após o efluente ser tratado, ele é enviado para uma lagoa com capacidade para 100.000m<sup>3</sup> e então lançado para o solo para irrigar campo de pastagem.

O lodo gerado na ETE passa pelo processo de secagem através de leitos de secagem e também é utilizada prensa. Após secagem, o lodo é enviado para empresa apta para receber resíduos Classe 1.



**Figura 18 - Efluente final- saída ETE**  
Fonte: autora



**Figura 19 - Efluente bruto**  
Fonte: autora

Ao comparar o efluente tratado de forma convencional, Figura 18, com o efluente bruto, Figura 19, pode-se verificar que o efluente tratado está mais límpido, ou seja, com menos material suspenso, porém ainda permanece o parâmetro cor.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 METODOLOGIA DE COLETA DAS AMOSTRAS

Para a caracterização do efluente da empresa, foram realizadas coletas na ETE através de visitas realizadas no mês de maio de 2012. Estas amostras foram coletadas em turnos diferentes, com produção de artigos também distintos, conforme Tabela 6. As amostras foram compostas, ou seja, de hora em hora foi coletado, em cada ponto, utilizando frasco de polietileno de 1,5L, que foram reunidos em bombonas, separadas por pontos de coleta. Ao final do turno foram coletados 5L e armazenados em geladeira para posterior análise.

**Tabela 6 – Caracterização das coletas de efluente**

PONTOS	AMOSTRAS	TURNOS
1	Bruta (figura 18)	Manhã
		Tarde
		Noite
2	Físico- químico (figura 21)	Manhã
		Tarde
		Noite
3	Biológico (figura 23)	Manhã
		Tarde
		Noite
4	Final (figura 25)	Manhã
		Tarde
		Noite

Fonte: elaborado pela autora

Em cada turno foi produzido artigos distintos, sendo no turno da manhã produzido Napa Vestuário, no turno da tarde Dublin e Semi-cromo e à noite Dublin e Vestuário.

As análises foram realizadas pela Central Analítica da Universidade Feevale. Os resultados obtidos foram comparados com a Resolução do CONSEMA 128/06. A metodologia utilizada para determinação de cada parâmetro está descrita na página 57, nos quadros 1, 2 e 3.

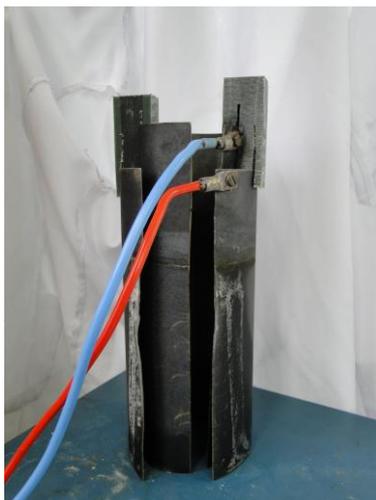
### 3.2 METODOLOGIA DE COLETA DE DADOS E PARÂMETROS PARA TESTES COM FEO

Para o teste de FEO foi coletada amostra no ponto 4 (figura 16), após o segundo tratamento físico-químico da empresa. O volume coletado foi de 50 litros de amostra em bombona. Os experimentos foram realizados em bateladas, com recirculação e três configurações distintas, conforme Tabela 7.

**Tabela 7 – Testes realizados com FEO**

<b>TESTE</b>	<b>TEMPO (horas)</b>	<b>DENSIDADE CORRENTE (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
1	5	63
2	10	63
3	5	33

Nos testes 1 e 2 foram avaliados tempos distintos. Já nos testes 1 e 3 foram avaliados a diferença na densidade de corrente elétrica. Foram utilizados 7 litros em cada ensaio, foram acoplados ao centro do reator um ânodo e um cátodo de Titânio revestido de Dióxido de Titânio/Dióxido de Rutênio (70TiO<sub>2</sub>/30RuO<sub>2</sub>), conforme Figura 20.



**Figura 20 – Eletrodo de 70TiO<sub>2</sub>/30RuO<sub>2</sub>**  
**Fonte: autora**

Para promover a corrente elétrica, foi utilizado um gerador de corrente elétrica da marca DEC (modelo: P-35-10-11.0-1), conforme Figura 21. A lâmpada utilizada como fonte ultravioleta (UV), inserida no centro do reator juntamente com o bulbo de quartzo e então, envolto pelos eletrodos, foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W podendo esta ser vista na Figura 22, o bulbo de quartzo pode ser observado na Figura 23, foi utilizado um banho termostato da marca Marconi (modelo: MA 184), visto na Figura 24, para evitar superaquecimento do sistema, as temperaturas ficaram entre 45° e 55°C. A montagem do reator completo pode ser vista na Figura 25. Foram coletadas amostras antes e depois dos testes para realizar as determinações dos parâmetros físico-químicos de demanda química de oxigênio (DQO), nitrato, cloretos, pH, condutividade, cromo, alumínio, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, dureza e cor.



**Figura 21- Gerador de corrente elétrica**  
**Fonte: autora**



**Figura 22 - Lâmpada de vapor de mercúrio (400 W)**  
**Fonte: autora**



**Figura 23- Bulbo quartzo**  
Fonte: autora



**Figura 24 – Banho ultratermostatizado (Marconi)**  
Fonte: autora



**Figura 25- Montagem do reator**  
Fonte: autora

### 3.3 TESTES DE TOXICIDADE

A avaliação da toxicidade do efluente através dos testes de crescimento radicular com *Allium cepa*, segundo Fiskesjo (1985) foi realizado da seguinte forma: foram obtidas comercialmente *Allium cepa* (cebolas comuns), estas foram mantidas em água de abastecimento público 24 horas antes do teste, afim de estimular o crescimento das raízes. Foi realizado um grupo controle com água de abastecimento público e então foram realizadas diluições de 5, 10, 25, 50 e 100 %, cada diluição em quintuplicatas. Estas foram mantidas em contato com a amostra por 48 horas ao abrigo da luz e à temperatura ambiente. Após este período foi aferido o comprimento

das três maiores raízes e estas comparadas com o controle. A partir deste valor foi feita uma estimativa da toxicidade, avaliada pela inibição de crescimento radicular, considerando-se como tóxico aquele tratamento capaz de causar a inibição em 50 % ou mais ( $IC_{50}$ ) no comprimento das raízes em relação ao grupo controle (TÜRKOĞLU, 2012). Os ensaios de crescimento radicular com *Allium cepa* podem ser conferidos na Figura 26.

Este teste só é considerado um indicativo de citotoxicidade, porém não pode se considerar efluente tóxico, somente após a análise de Índice Mitótico (IM), que é um indicativo de citotoxicidade, sendo realizado através da contagem das divisões celulares da raiz, bem como Alterações Cromossômicas (AC), que é um indicativo de genotoxicidade, através das mutações no DNA. O que pode ocorrer é ter crescimento radicular, não ser citotóxico, mas pode ser mutagênico, ou seja, causar efeitos em longo prazo de forma a interferir, por exemplo, na reprodução de espécies.



**Figura 26 - Testes com *Allium cepa***  
Fonte: autora

## 4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 PRODUÇÃO DA EMPRESA

O *layout* da produção, de uma forma geral, é organizado. Sendo que os resíduos sólidos (raspa proveniente da divisão e o farelo proveniente do rebaixamento) são armazenados em caixas de madeiras, onde são prensados para posterior venda e descarte de forma adequada.

Foram observados alguns deslocamentos, embora espaços curtos, com peles molhadas (provenientes dos fulões) dentro da empresa, ocasionando sujeira no piso da produção, podendo até acarretar acidentes como escorregões.

Não foram vistos resíduos sólidos como papéis, pedaços de couros ou outros materiais incorretamente colocados no chão da produção, nem em qualquer outro recinto da empresa.

Algumas mudanças de localização de equipamentos poderiam ser realizadas, reduzindo assim o tempo de movimentação para etapa seguinte ou até mesmo redução de pessoal.

Porém, na produção como um todo, é possível implantar algumas melhorias, conforme sugestões abaixo:

#### ETAPA DA REBAIXADEIRA

Deslocar pessoas do recorte de couros semi-acabados para recorte antes de passar pela rebaixadeira reduzindo, assim, insumos do couro semi-acabado. O “wet blue” seria recortado (retirar aparas), reduzindo a área da pele para a etapa seguinte (semi-acabamento), evitando recortar o couro que possui semi-acabamento (anilinas, resinas e outros produtos utilizados nesta etapa).

#### ETAPA DA ESTIRA

Após a etapa da estira utiliza-se a grampeadeira e o aéreo, sendo estes equipamentos distantes um dos outros. Se fossem colocados do lado, reduziria o tempo de deslocamento.

### ETAPA DO VÁCUO E AÉREO

É possível reduzir uma pessoa nesta etapa, caso o aéreo passasse atrás do vácuo, sendo assim, seria possível, a mesma pessoa que tira a pele do vácuo, já coloca-la no aéreo.

### ETAPA DO REMOLHO

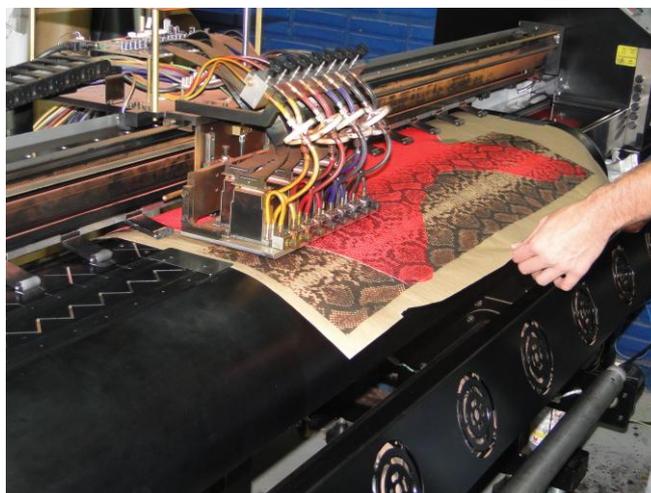
Nesta etapa, atualmente, o couro cai no chão e fica empilhado até vir uma pessoa para levá-los até a enxugadeira. Se a máquina fosse deslocada para o lado do fulão, estas peles poderiam ser colocadas pela mesma pessoa na máquina e não haveria deslocamento com as peles molhadas.

### ETAPA DAS LIXAS

A empresa possui duas máquinas lixadeiras, sendo que há artigos em que é necessário lixar tanto a flor quanto o carnal. Se ambas fossem colocadas em sequencia e invertidas, poderiam ser utilizadas de forma mais rápida e pela mesma pessoa.

### ETAPA DE ACABAMENTO

Outro ponto de melhoria sugerido é na área de acabamento, onde alguns artigos recebem o acabamento através de uma impressora, conforme visto na Figura 27.



**Figura 27 - Impressora (acabamento)**  
Fonte: autora

Este equipamento imprime acabamentos sobre as peles, porém este não identifica a área que realmente necessita ser impressa (área do couro). Esta máquina imprime toda a extensão da fita (couro + papel), imprimindo uma área maior do que a necessária, conforme visto na Figura 15. Isso acaba consumindo mais tinta do que o necessário e mais tempo de operação, gerando um resíduo

(papel impregnado com tinta). A proposta de melhoria sugerida neste setor é a implantação de um leitor de área da pele conforme a máquina de medição de couros, Figura 28.



**Figura 28 - Equipamento de medição de couro (expedição)**  
Fonte: autora

#### 4.2 ETE DA EMPRESA

A ETE necessita de algumas adequações, pois não possui controle das dosagens de produtos, não há peneiras no início do tratamento, não há controle efetivo da temperatura do tratamento secundário, não há medidas da quantidade de lodo que recircula.

Os preparos de produtos são realizados sem medidas adequadas, com uso de balanças. Acredita-se que com uma maior eficiência, não haveria necessidade de ter um segundo tratamento primário.

Através deste trabalho é possível sugerir alguns pontos de melhorias, sendo:  
**HOMOGENEIZAÇÃO**

Não há tanque de homogeneização atualmente, o efluente bruto entra na ETE e já é enviado para o tanque onde é feito o ajuste de pH, coagulação e floculação.

Acredita-se que se houver uma boa homogeneização, as etapas seguintes serão mais adequadas, possibilitando, até mesmo utilizar menor quantidades de produtos para ajuste de pH, coagulante e floculante.

### POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)

O pH, atualmente, é ajustado (óxido de cálcio) no mesmo tanque em que é adicionado removedor de cor, coagulante e floculante. Desta forma, o ajuste de pH não está sendo efetivo, pois não há tempo para haver a homogeneização de todo o volume do efluente e o coagulante e floculante agem juntamente com a cal. A sugestão de melhoria é para que seja implantado um novo tanque, para primeiramente ajustar o pH do efluente bruto para, então, passar para os tanques atuais, onde recebe o removedor de cor, coagulante e floculante.

### REMOVEDOR DE COR

O que é possível notar, nas figuras 27 e 28 é que o removedor de cor atualmente utilizado não está sendo efetivo, pois ainda permanece com coloração o efluente final, sendo sugeridos testes com novos produtos, a fim de melhorar este parâmetro.

### AUTOMAÇÕES DA ETE

Outro ponto em que pode ser dada uma atenção maior é a automação de alguns pontos da ETE, sendo possível implantar bombas dosadoras para dosagem de removedor de cor, floculante, coagulante e até a cal. No tanque sugerido anteriormente pode ser implantado uma sonda de pH conectado à bomba dosadora, reduzindo assim o gasto com produto e tempo de operação nesta etapa, pois a bomba dosadora só é acionada no momento em que a sonda indicar redução de pH.

### PADRONIZAÇÃO DO TRATAMENTO

Outro ponto de melhoria que pode ser realizado na empresa é padronizar o tratamento conforme os produtos produzidos evitando, desta forma, o consumo de produtos desnecessários.

### USO DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Se a ETE obtivesse resultados efetivos, não haveria necessidade do tratamento físico-químico após o tratamento biológico, ou seja, também não haveria necessidade de uso de hidróxido de sódio, sendo este um produto que torna difícil a reutilização do efluente após a saída da ETE.

#### 4.2.1 Caracterização do efluente da ETE

A caracterização do efluente da empresa pode ser vista nos quadros 1, 2 e 3, onde estão detalhadas por turno de coleta.

**Quadro 1 – Análises físico-químicas das amostras coletadas no turno da manhã**

ANÁLISES	BRUTO	FÍSICO-QUÍMICO	BIOLÓGICO	FINAL	CONSEMA 128/06	METODOLOGIA
Cloretos (mg L <sup>-1</sup> )	1420,6	1325,9	1376,9	1230,4	xxx	Titulometria
Cor (uH)	> 50	> 50	20	7,5	Não alterar cor do corpo receptor	Comparação visual
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	1050	800	300	140	110	Manometria
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	4693,9	2258,9	1193,9	390,3	330	Titulometria
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	607,5	1280	902,5	367,5	xxx	Titulometria
Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	2,6	0,2	0,4	0,03	3	Colorimetria
Nitrogênio Amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	73	47,1	86,2	36,2	20	Titulometria
Nitrogênio Total Kjeldahl (mg L <sup>-1</sup> )	182,5	126,1	153,7	54	20	Titulometria
pH	4,2	9	7,5	7,2	6 a 9	Potenciometria
Sólidos Suspensos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	210	97,5	203	11	125	Gravimetria
Cromo Total (mg L <sup>-1</sup> )	7,7	0,3	0,4	n.d.	0,5	EAAC

EAAC - Espectrometria de Absorção Atômica

Limite de detecção do cromo = 0,005 mg L<sup>-1</sup>

n.d. = Não detectado

Artigo produzido de manhã: Napa vestuário

No quadro 1, pode-se verificar que houve uma redução de alguns parâmetros já no tratamento físico-químico, os parâmetros de Fósforo Total reduziu (92,3 %), DQO reduziu (51,9 %), Nitrogênio Amoniacal reduziu (35,5 %) e Nitrogênio Total reduziu (31 %), Sólidos Suspensos reduziu (53,6 %) e o Cromo reduziu (96,0 %). Estas reduções se devem ao fato da aglutinação das partículas coloidais neutralizadas, conforme comenta Borba (2010), isso só é possível através de um pH

adequado para uma boa coagulação, segundo Sauer (2006). Do tratamento físico-químico para o tratamento biológico, pode-se observar a redução DBO (62,5 %), DQO (47 %) e Dureza (47 %). No tratamento biológico não houve uma redução significativa, o que pode estar relacionado com fatores diferentes do que o citado pelo manual do SENAI/RS (1991) entre DBO : N : P sendo a proporção ideal de 100 : 5 : 1, mas era de 100 : 15,75 : 0,025, não sendo possível um desenvolvimento equilibrado no processo biológico.

**Quadro 2 – Análises físico-químicas das amostras coletadas no turno da tarde**

ANÁLISES	BRUTO	FÍSICO-QUÍMICO	BIOLÓGICO	FINAL	CONSEMA 128/06	METODOLOGIA
Cloretos (mg L <sup>-1</sup> )	3302,5	922,8	2178,2	420,1	xxx	Titulometria
Cor (uH)	xx	xx	xx	xx	Não alterar cor do corpo receptor	Comparação visual
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	2800,0	600,0	800,0	130,0	110	Manometria
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	13,2	1111,1	1978,6	296,0	330	Titulometria
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	1032,5	689,5	1370,0	249,0	xxx	Titulometria
Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	3,5	0,1	0,3	0,1	3	Colorimetria
Nitrogênio Amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	176,0	40,8	139,5	2,4	20	Titulometria
Nitrogênio Total Kjeldahl (mg L <sup>-1</sup> )	579,1	101,8	329,7	42,8	20	Titulometria
pH	4,0	8,5	7,4	7,4	6 a 9	Potenciometria
Sólidos Suspensos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	537,1	115,0	324,3	1,7	125	Gravimetria
Cromo Total (mg L <sup>-1</sup> )	33,9	0,1	0,5	0,0	0,5	EAAC

EAAC - Espectrometria de Absorção Atômica  
Tarde: Artigos produzidos = Dublin e Semi-cromo.

No Quadro 2, pode-se verificar o alto teor de cromo, isto está relacionado ao artigo produzido neste dia da coleta, o semi-cromo.

Mesmo o efluente bruto e o físico químico, apresentam características diferentes das características deste no Quadro 1, percebe-se que houve uma

redução mais significativa do bruto para o físico-químico, reduzindo 72 % de cloretos, sendo que no Quadro 1 houve uma redução de apenas 6,7 %. Esta redução no tratamento físico-químico se dá através da coagulação e floculação com o uso de polímero sintéticos citado por Scapini (2007). Outros parâmetros também sofreram redução no tratamento físico-química como: nitrogênio amoniacal (76,8 %) e total (82,4 %), sólidos suspensos (78,5 %) e cromo (99,7 %), isso se deve à precipitação das partículas sólidas presentes no efluente e daqueles flocos formados na coagulação/floculação, com conseqüente formação de lodo e clarificação do líquido sobrenadante, salienta Streit (2006). Alguns dos parâmetros do tratamento biológico para o efluente final também tiveram redução de seus valores, como: cloretos (80,7 %), DBO (83,8 %), DQO (85 %), dureza (81,8 %), estes dois últimos parâmetros indicam a remoção de matéria orgânica presente no efluente.

**Quadro 3 – Análises físico-químicas das amostras coletadas no turno da noite**

ANÁLISES	BRUTO	FÍSICO-QUÍMICO	BIOLÓGICO	FINAL	CONSEMA 128/06	METODOLOGIA
Cloretos (mg L <sup>-1</sup> )	777,1	1214,2	922,8	631,4	xxx	Titulometria
Cor (uH)	5000,0	300,0	200,0	50,0	Não alterar cor do corpo receptor	Comparação visual
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	800,0	1300,0	600,0	30,0	110	Manometria
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	4613,5	1739,1	1149,8	589,4	330	Titulometria
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	704,0	1304,0	912,0	600,0	xxx	Titulometria
Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	3,2	0,1	0,5	0,1	3	Colorimetria
Nitrogênio Amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	74,3	68,1	73,0	44,9	20	Titulometria
Nitrogênio Total Kjeldahl (mg L <sup>-1</sup> )	173,3	137,4	135,5	68,7	20	Titulometria
pH	4,0	8,2	7,3	7,2	6 a 9	Potenciometria
Sólidos Suspensos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	127,0	52,0	170,0	31,0	125	Gravimetria
Cromo Total (mg L <sup>-1</sup> )	17,2	0,2	0,3	0,04	0,5	EAAC

EAAC - Espectrometria de Absorção Atômica

Noite: Artigos Produzidos = Napa Vestuário (Ramarim) e Dublin (Trebiano).

Houve reduções do efluente bruto para o tratamento físico-químico visto através dos parâmetros de fósforo total (96,8 %), sólidos suspensos totais (59 %) e cromo (98,8 %), quanto do tratamento físico-químico para o tratamento biológico, através dos parâmetros DBO (53,8 %), DQO (33,8 %), dureza (30 %). Do tratamento biológico para o efluente final houve reduções em todos os parâmetros, porém cloretos, DQO, nitrogênio amoniacal e total permaneceram acima dos limites da Resolução CONSEMA 128/06, não sendo problema para empresa atualmente, pois conforme citado anteriormente, esta possui licença para destinar o efluente tratado para irrigação de pastagem. Os resultados das análises do tratamento físico-químico apresentados nos quadros 1, 2 e 3 indicam que os artigos produzidos conferem características bem distintas ao efluente da empresa, podendo ser observadas as características que estes atribuem ao efluente nos três quadros (bruto). Sendo assim, é necessário ter procedimentos operacionais padrões de tratamento em função dos artigos produzidos.

Outra análise que se pode fazer ao comparar os quadros 1, 2 e 3 é que todos os do efluente final possuem os parâmetros de DQO, nitrogênio amoniacal e Nitrogênio Total com valores diferentes da Resolução Consema 128/06.

É possível verificar que o tratamento biológico da empresa reduziu em torno de 50 % da matéria orgânica, sendo que no Quadro 1 houve uma redução de 62 % de DBO e 47% de DQO (do tratamento físico-químico para o tratamento biológico), no quadro 2 houve aumento dos parâmetros e no Quadro 3 reduziu 53 % de DBO e 34 % de DQO.

O tratamento físico-químico, juntamente com o biológico, não está tendo um funcionamento adequado, sendo necessária a utilização do tratamento físico-químico novamente, pois só assim é possível reduzir ainda mais alguns parâmetros, como no Quadro 1 onde houve remoção de DBO e DQO em 86 % e 92 %, respectivamente. No Quadro 2 houve redução de 84% de nitrogênio amoniacal e 87 % de nitrogênio total. No Quadro 3 houve redução do tratamento biológico para o efluente final de 95 % de remoção de DBO e 48 % de DQO, 38 % de nitrogênio amoniacal e 49 % de nitrogênio total.

Alguns parâmetros como nitrogênio amoniacal, total e DQO apresentam valores acima dos limites da Resolução do CONSEMA 128/06.

Ao lançar o efluente no solo é necessário tomar alguns cuidados, pois o efluente lançado possui metais pesados, como cromo. Segundo Meurer (2000), há

diversos íons e compostos, de natureza orgânica ou inorgânica, que podem contaminar águas superficiais ou subterrâneas e o solo. Os contaminantes inorgânicos incluem nitrato, fosfato, metais pesados (cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, etc.). O solo tem sido utilizado como meio de disposição de efluente, porém, esta prática é viável em solos que apresentam características apropriadas, como a presença de determinadas quantidades de matéria orgânica e de óxidos de ferro, alumínio e manganês, pois estes são capazes de complexar e de reter diversos metais e moléculas orgânicas, impedindo a sua percolação no perfil do solo.

A modificação do pH no solo altera o balanço das cargas positivas e negativas. Quando o pH estiver baixo, favorece o domínio das cargas positivas, e a adsorção de ânions é favorecida e vice-versa. Para lançar o efluente no solo é adequado ter um controle do pH do solo para onde está sendo designado o efluente.

Óxidos metálicos podem adsorver fortemente metais pesados. Entre os íons que podem ter baixa mobilidade no solo por serem fortemente adsorvidos pelos óxidos metálicos destacam-se a prata, cobalto, cromo trivalente, cobre bivalente, chumbo, níquel e zinco. Esta mobilidade dos metais pesados é de grande relevância, pois, se mantida baixa, poderá evitar contaminação das águas subterrâneas.

O efluente utilizado para a irrigação possui teor de cromo, alumínio e cloretos, sendo que o alumínio é tóxico para plantas, o cromo, por ser metal pesado, deve ter um acompanhamento severo, sendo necessários alguns cuidados no solo para que o cromo não seja removido, contaminando assim as águas subterrâneas e a pastagem. Outro cuidado que se deve tomar é para verificar se o solo não possui alto teor de sódio, pois este combinado com cloreto pode tornar a terra infértil e desertificada.

#### **4.2.2 Caracterização do efluente após tratamento com FEO**

O tratamento realizado com fotoeletrooxidação possui seus resultados analíticos no quadro 4.

**Quadro 4 – Resultados dos ensaios com FEO**

Parâmetros	Tratado de forma convencional (Bruto)	FEO 5h - 63mA/cm <sup>2</sup>	FEO 10h - 63mA/cm <sup>2</sup>	FEO 5h - 33mA/cm <sup>2</sup>	Repetição FEO 5h - 63mA/cm <sup>2</sup>	FEO 5h - 63mA/cm <sup>2</sup> (passado no carvão ativado)	Metodologia
Cloretos (mg L <sup>-1</sup> )	1120,2	388,2	210,9	521,1	397,04	397,04	Titulometria
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	6,58	5,77	6,89	5,87	5,77	6,13	condutivimetria
Cor (uH)	53	10	12	3	5,1	2,1	colorimetria
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	463,8	33,8	53,1	62,8	63,63	36,03	Titulometria
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	946	408	656	560	408	232	Titulometria
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	n.d.	66,82	90,52	50,98	48,47	48,07	espectroscopia uv visível
Nitrogênio Amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	58,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Titulometria
Nitrogênio Total Kjeldahl (mg L <sup>-1</sup> )	101,92	1,37	n.d.	1,57	1,87	n.d.	Titulometria
pH	7,9	8	8	8,4	7,2	7,7	potenciometria
Alumínio (mg L <sup>-1</sup> )	3,81	0,67	0,67	0,82			EAAC
Cromo Total (mg L <sup>-1</sup> )	0,03	0,17	0,09	0,07			EAAC
Limite de detecção Nitrato: 0,078503 mg L <sup>-1</sup>							
EAAC - espectrofotometria de absorção atômica de chama							
n.d. - Não detectado pelo método.							
Limite de detecção Nitrogênio: 0,14 mg L <sup>-1</sup>							

No teste com FEO 5 horas com 63 mA/cm<sup>2</sup> houve redução de 12, 34 % de condutividade, 81 % de remoção na cor, 92,7 % de remoção de DQO, bem como a redução de 56,9 % de dureza, 100 % na remoção de nitrogênio amoniacal, 98,7 % de remoção de nitrogênio total e 82,6 % de remoção do alumínio.

É possível verificar o aumento de nitrato, assim como do cromo em todos os testes. Os nitrogênios presentes no efluente estão sendo oxidados a nitratos com o tratamento de FEO. O aumento do cromo pode estar relacionado ao fato de este metal estar ligado com as matérias orgânicas presentes no efluente e, quando estas moléculas são degradadas com o processo de FEO, o cromo é liberado, sendo de fácil detecção ao método utilizado.

O efluente tratado de forma convencional do quadro 4, ao ser comparado com o efluente bruto dos quadros 1, 2 e 3, ambos apresentam características semelhantes, como os cloretos, cor, dureza e os nitrogênios, demonstrando que o tratamento não está sendo eficiente.

Pode-se verificar que o teste realizado por Bertazzoli e Pelegrini (2002) após 3 horas obtiveram 70 % da remoção da cor, sendo o teste realizado com 5 horas e 63 mA/cm<sup>2</sup>, obteve a redução de 81 %. Após 4 horas de teste foi obtida a redução de 44 % de DQO, sendo o teste de FEO com as 5 horas a remoção de 92,7 % de DQO. Sendo possível verificar que o teste de 5 horas com 63 mA/cm<sup>2</sup>, obteve resultados significativos, com redução dos parâmetros.

Streit et al (2005) realizaram um estudo para tratamento de efluente com FEO seguido de eletrodialise (ED), obtendo redução de 96,8 % de DQO e 99,9 % de

nitrogênio amoniacal. No teste de FEO com 5 horas/ 63 mA/cm<sup>2</sup> obteve-se a redução de 92,7 % de DQO e 100 % de nitrogênio amoniacal. Também demonstrando que o estudo realizado com FEO é efetivo.

Ao realizar a comparação do efluente tratado com FEO por 5 horas com corrente de 63 mA/cm<sup>2</sup> com o efluente do tratamento final dos quadros 1, 2 e 3, pode-se perceber que o tratamento de polimento está sendo de grande valia, reduzindo significativamente todos os parâmetros, com exceção do cromo.

Os resultados obtidos nos testes com FEO podem ser visualizados na Figura 29.



**Figura 22 – Resultado visual dos tratamentos**  
Conv. = convencional; FEO 1 = FEO 5h/ 63 mA/cm<sup>2</sup>;  
FEO 2 = 10h/ 63mA/cm<sup>2</sup>; FEO 3 = 5h/ 33 mA/cm<sup>2</sup>  
Fonte: elaborado pela autora

#### 4.2.3 Avaliação da toxicidade do efluente

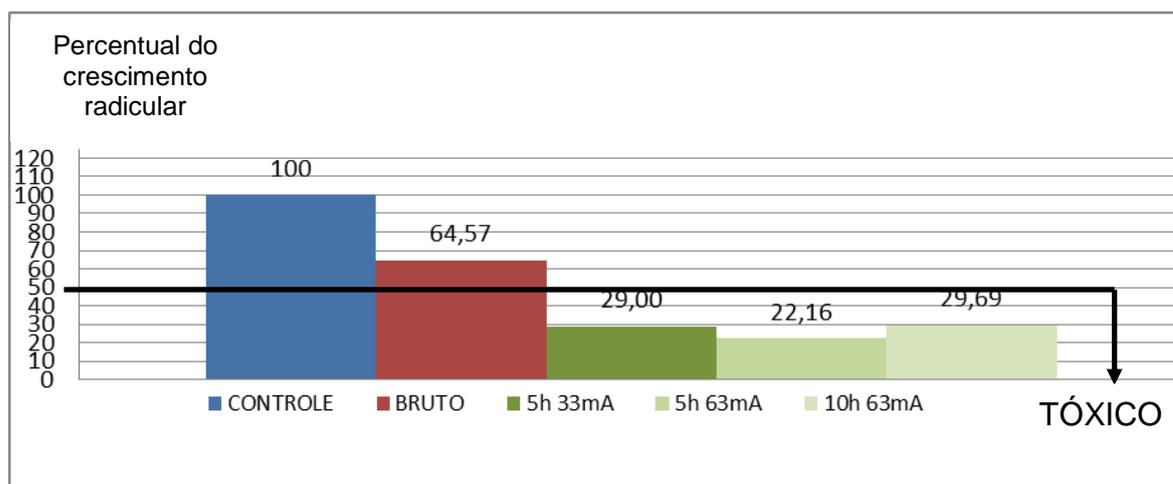
O teste utilizando o crescimento médio das raízes de *Allium cepa* pode ser conferido na Tabela 8. Onde a média do crescimento das raízes do controle resultou em 4,9 cm sendo representado por 100%. Já o tratamento convencional e os tratamentos com FEO foram realizadas as médias, comparando-as com as médias das raízes do controle para estabelecer o percentual de crescimento radicular destes com relação ao controle.

**Tabela 8 – Média raízes das cebolas após teste com FEO**

Efluente	Média das raízes (cm)	% com relação ao controle
Controle	4,9	100,00
Convencional (Bruto)	3,15	64,57
FEO (5h / 33 mA/cm <sup>2</sup> )	1,41	29,00
FEO (5h / 63 mA/cm <sup>2</sup> )	1,08	22,16
FEO (10h / 63 mA/cm <sup>2</sup> )	0,45	29,69

Fonte: elaborada pela autora.

É possível verificar no Gráfico 1 que, ao comparar o efluente tratado de forma convencional, denominado no gráfico de bruto, (antes do tratamento FEO) com o controle (água de abastecimento público), este caiu de 100 % (controle) para 64,57% a avaliação da toxicidade, indicando que este efluente possui presente em seu meio, algo que indica mais toxicidade que o controle.



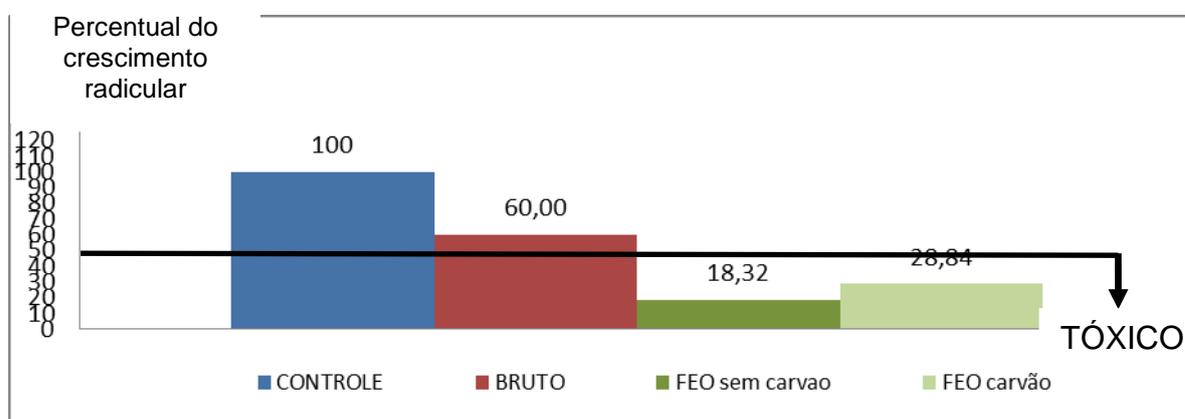
**Gráfico 1 - Percentual de crescimento radicular em relação ao controle**  
Fonte: elaborado pela autora

A avaliação com *Allium cepa*, após o tratamento com FEO indica que estes obtiveram inibição do crescimento radicular mais elevados. Ao compará-los com o bruto e o controle. Isto pode ser visto no gráfico 1, onde as médias das raízes apresentaram valores inferiores a 50 % do valor da média das raízes do controle, ou seja, há inibição de crescimento radicular, considerando-se como tóxico, aquele tratamento capaz de causar a inibição em 50% ou mais (IC<sub>50</sub>) no comprimento das raízes em relação ao grupo controle (TÜRKOĞLU, 2012). Somente após o teste de crescimento radicular, citotoxicidade e genotoxicidade são possíveis avaliar

completamente a toxicidade do efluente, com o crescimento radicular só obtém-se o indício de que o efluente apresenta características tóxicas.

Esse resultado pode estar relacionado, conforme comentado por Rizzo (2011) ao fato de aplicar POA a poluentes complexos, frequentemente pode ocorrer, como produto final, a geração de espécies intermediárias, e estas podem ser mais tóxicas do que o produto final, o que pode ter ocorrido nestes testes.

Após verificar o aumento dos indícios de toxicidade do efluente, este foi submetido ao tratamento com carvão ativado, onde foi utilizado 50 g de carvão por litro de efluente, ficando por 24 horas com agitação constante, onde pode ser conferido o resultado no Gráfico 2.



**Gráfico 2 – Percentual de crescimento radicular utilizando carvão ativado como alternativa de polimento pós FEO**

Fonte: elaborado pela autora.

No Gráfico 2, é possível verificar que, embora o efluente bruto (tratado de forma convencional) fosse o mesmo, o valor das médias das raízes, na comparação com o controle reduziu-se em 2 %, comparado ao Gráfico 1, sendo este teste realizado em dias distintos.

No Gráfico 2 os tratamentos com FEO foram realizados com 5 horas/63 mA/cm<sup>2</sup>, um foi tratado com carvão e o outro não. Nota-se que o teste com carvão aumentou o percentual, com relação ao controle, indicando que o carvão ajuda a reduzir os indícios de toxicidade do efluente.

## CONCLUSÃO

A ETE não possui eficiência adequada, podendo ser observado no efluente bruto dos Quadros 1, 2 e 3 com o efluente final da ETE. Sendo os parâmetros com valores próximos, indicando ineficiência nas etapas de tratamento da ETE, recomenda-se uma melhoria na ETE.

Ao comparar os Quadros 1, 2 e 3 entre si, pode-se verificar que a produção dos artigos tem grande influência nas características do efluente bruto, sendo que no Quadro 1, onde foi produzido o artigo Napa vestuário, há um alto índice de cloretos e matéria orgânica (DQO e DBO). Já no Quadro 2, sendo o artigo Dublin e Semi-cromo os artigos produzidos, pode-se verificar a alta concentração de cromo, nitrogênios, sólidos suspensos e DBO, no efluente bruto. Ao produzir o artigo Napa vestuário e Dublin, no Quadro 3, pode-se verificar a alta concentração de cromo, elevada cor e matéria orgânica.

Outra conclusão é de que não houve redução significativa de cloretos em nenhum dos turnos, assim como no Quadro 1 e 3 não houve uma redução significativa do efluente bruto para o tratamento físico-químico nos parâmetros de nitrogênio amoniacal e total.

O efluente lançado no solo possui compostos que podem se tornar excessivos no solo (nitrogênio, cromo, alumínio, matéria orgânica, cloretos) e com o passar do tempo, podendo ter acúmulo dos metais pesados no mesmo, bem como uma composição inadequada para a plantação da pastagem. É necessário um estudo mais aprofundado no solo para determinar se ainda deve continuar recebendo este efluente.

O tratamento com FEO de 5 horas/  $63 \text{ mA/cm}^2$  apresentou o melhor resultado, foi onde reduziu a maioria dos parâmetros físico-químicos, enquadrando alguns parâmetros do efluente no CONSEMA 128/06. O tempo de tratamento também se mostrou eficiente, ao compará-lo com o tratamento de 10 horas, não sendo necessário o dobro do tempo, podendo até obter compostos intermediários mais tóxicos do que no tratamento com 5 horas. Ao comparar as correntes distintas, notou-se que não houve redução nos parâmetros utilizando corrente mais baixa, sendo mais eficiente a corrente mais elevada.

Os tratamentos realizados com FEO demonstraram indícios de toxicidade, porém é necessário ajustar a melhor configuração, ou até tratamentos posteriores, como a eletrodialise.

## PROPOSTAS FUTURAS DE TRABALHOS

Realizar testes utilizando FEO com o efluente bruto.

Utilizar FEO com eletrodos de cobre para comparar com os ensaios já realizados.

Utilizar outros métodos de processos oxidativos avançados para o efluente coletado no mesmo ponto e comparar os resultados.

Realizar estudos com o solo onde está sendo depositado o efluente tratado de forma convencional.

## REFERÊNCIAS

AICSul - Sindicatos do Couro Associados . **Boletim estatístico do couro 2011**. Fevereiro 2011.

ALVIM, L. B.; KUMMROW, Fábio; BEIJO, L. A.; LIMA, C. A. de A.; BARBOSA, Sandro. **Avaliação da citogenotoxicidade de efluentes têxteis utilizando *Allium Cepa***. Disponível em:< [www.ambi-agua.net](http://www.ambi-agua.net)> Acessado em: outubro, 2012.

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PINTO, G.; POLLIO, A. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment On algal toxicity. **Water Research**. V.36, p. 2869-2877, 2002.

BAGATINI, M. D.; SILVA, A. C. F. da; TEDESCO, S. B. Uso do sistema teste de *Allium cepa* como bioindicador de genotoxicidade de infusões de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. 17(3): 444-447, Jul./Set. 2007.

BARBÉRIO, A.; BARROS, L.; VOLTOLINI, J. C.; MELLO, M. L. S. Evaluation of the cytotoxic and genotoxic potential of water from the Brazilian river Paraíba do Sul with the *Allium cepa* test. **Brazilian Journal of Biology**. V. 69, p. 837-842, 2009.

BERTAZZOLI, R. PELEGRINI, R. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico**. Química Nova, vol. 25, n.3, 477-482, 2002.

BORBA, F. H. **Aplicação dos processos Foto – Fenton e Eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – Paraná, 2010.

CAMPOS, S. H. **A indústria de couros no Brasil: desempenho superior ao da indústria calçadista em 2006**. Índice Econômico FEE, Porto Alegre, v. 34, n. 2, p. 37-46, set. 2006. Disponível em:< <http://revistas.fee.tche.br/index.php/indicadores/article/viewFile/1481/1847>>. Acessado em: setembro de 2012.

CAVALCANTI, J. E. W. de A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda, 2009.

CETESB – Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo – **Significado Ambiental e Sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem, 2009**. Disponível em: < [http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/variaveis/aguas/variaveis\\_quimicas/cloreto.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/variaveis/aguas/variaveis_quimicas/cloreto.pdf)> Acessado em outubro, 2012.

CLAAS, Isabel C.; MAIA, Roberto A.M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.

Conselho Estadual do Meio Ambiente - **CONSEMA 128/06**. Disponível em: <<http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4887.htm>> Acessado em outubro de 2012.

FERREIRA, I. V. L. DANIEL, L. A. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Rev. Engenharia Sanitária Ambiental, vol. 9, n.4, 335-342, out-dez, 2004.

FISKESJÖ, G. The *Allium* test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**. V. 102, p. 99-112, 1985.

FLORES, R. G. **Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Química Nova, vol. 23 (4), p 504-511, 2000.

GRANT, W.F. Chromosome aberrations assay in A report of the U.S. Environmental Protection Agency Gene-Tox Programme. **Mutation Research**. V. 99, p. 273-291, 1982.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. **Manual Básico de Processamento do Couro**. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.

LABRE, J. C. C.; SILVA, J. M. de A.; MILLIOLI, V. S.; CARVALHO, D. D, de. **Testes ecotoxicológicos baseados na exposição de anelídeos e sementes de alface através da adição de diferentes concentrações de surfactantes ao solo**. III workshop de ecotoxicologia, vol. 8, n. 22, 2008.

MARTINS, L. M., SILVA, Carlos E., NETO, José M. M., LIMA, Álvaro S., MOREIRA, Regina de F. P.M. **Aplicação de Fenton, foto-fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC**. Rev. Engenharia Sanitária Ambiental, vol. 16, n.3, 261-270, jul-set, 2011.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis, 2000.

MIERZWA, J. C. HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reuso**. São Paulo: Oficina de textos, 2005.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos, tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Tese (Doutorado no Curso de Pós-Graduação em Química) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2005.

MULLER, C. F. G. **Avaliação de tecnologia avançada para tratamento de efluentes de curtume**. 2009 Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento), Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, RS, 2009.

NETO, S. C. **Inovação e dedicação ao couro**. Aliando a química à prática de aplicação. São Paulo: All Print, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, vol. 21, p 69-72, 1998.

OLIVEIRA, L. M. de; VOLTOLINI, J. C. BARBÉRIO, A. Potencial mutagênico dos poluentes na água do rio Paraíba do Sul em Tremembé, SP, Brasil, utilizando o teste *Allium cepa*. 2008. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, vol. 6, núm. 1, 2011, pp. 90-103.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes- Série P+L**. CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). São Paulo, 2005. Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em maio, 2012.

POLEZI, M. **Aplicação de processos oxidativos avançados (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETTE para fins de reuso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente). Universidade Estadual de Campinas, 2003, Campinas, SP.

RANK, J. The method of *Allium* anaphase-telophase chromosome aberration assay. **Ekologija**. V. 1, p. 38–42, 2003.

RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V. Degradation of diclofenac by TiO<sub>2</sub> photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Research**. V. 43, p. 979-988, 2009.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**. V. 45, p. 4311-4340, 2011.

SAGATTO, E. **Tratamento de efluentes de curtume por contactores biológicos rotatórios com opção de pré-tratamento por reator acidogênico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002

Saravanabhavan, Bhirud, Kaul. **Single step post tanning process for water and pollution reduction in tannery: A real life study**. In: XVIII Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2008, Rio de Janeiro. Anais do Congresso da FLAQ TIC, 2008

SANTOS, A. M. M. M.; CORREA, A.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. Couro. **Panorama do Setor de Couro no Brasil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57 – 84, set 2002.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

SCAPINI, L. **Avaliação do desempenho da osmose reversa e da troca iônica para tratamento de efluente de curtume (Aimoré Couros Ltda – Encantado) visando a reutilização da água**. 2007. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais). Curso de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais, UNISC, Santa Cruz do Sul, 2007.

SCHNEIDER, T. **Aplicação de tecnologias limpas para remoção de nitrogênio em efluentes de curtumes**. 2009. Trabalho de conclusão de curso (Monografia) – Curso de Engenharia Ind. Química, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, 2009.

SCHRANK, S. G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

SENAI/RS - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial ; **A indústria e os efluentes industriais – Introdução ao Tratamento de Efluentes Industriais – Módulo I**. Porto Alegre, Centro Tecnológico do Couro, 1991.

SILVA, E. R. da; ASSIS, O. B. G.; **Avaliação de técnica eletroquímica na remoção de resíduos orgânicos em água com emprego de unidade em escala de laboratório**. Rev. Engenharia Sanitária Ambiental, vol. 9, n.3, 193-196, jul-set, 2004.

STREIT, K. F. **Estudo da aplicação da técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

STREIT, K.F.;XAVIER, J.L.N.; GONDRAM, E.; RODRIGUES, M.A.S.; BERNARDES, A.M.; FERREIRA, J.Z. **Reciclagem de água de processos de curtimento**. 2005. Disponível em: < <http://www.aaqtc.org.ar/congresos/brasil2005/pdf/Reciclagem.pdf>>. Acessado em: setembro de 2012.

TEIXEIRA, C. P. de A. B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente) – Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

TEIXEIRA, C. P. de A. B. JARDIM, W. de F. **Caderno temático – volume 3 – Processos oxidativos avançados**. Universidade federal de Campinas, Campinas, SP, 2004.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; **Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítio contaminados.** Química Nova, 2004, vol. 27, p. 441.

TÜRKOĞLU, Ş. Determination of genotoxic effects of chlorfenvinphos and fenbuconazole in *Allium cepa* root cells by mitotic activity, chromosome aberration, DNA content, and comet assay. **Pesticide Biochemistry and Physiology.** V. 103, p. 224-230, 2012

WANG, Gen-Shuh; CHEN, Huei-Wen; KANG, Shyh-Fang. Catalyzed UV oxidation of organic pollutants in biologically treated wastewater effluents. **The Science of the Total Environment**, vol. 277, p. 87-94, 2001.

WELTENS, R.; VANERMEN, G.; TIREZ, K.; DEPREZ, K.; MICHIELS, L.; ROSSI, E. DiscriSet: Biotests for hazard characterization of waste – a tool for hazardous waste. Executive summaries. **3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management.** Crete, 2012.

XAVIER, J. L. N. **O uso de fotoeletrooxidação no tratamento de efluente de curtume.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Mecanismo de Fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>.** Química Nova, vol. 21, p 319-325, 1998.