



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
GOIÁS
CAMPUS ITUMBIARA

Igor Divino Silveira

**Avaliação do tratamento de efluente bruto de indústrias
de curtume de pele bovina pelo processo de eletrofloculação
através de análises físico-química**

Itumbiara
2017

Igor Divino Silveira

**Avaliação do tratamento de efluente bruto de indústrias
de curtume de pele bovina pelo processo de eletrofloculação
através de análises físico-química**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à banca examinadora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – *Campus* Itumbiara, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

Área de concentração: Análise Físico-Química

Orientadora: Prof^ª. Msc. Karina Vitti Klein

Coorientador: Prof^º. Dr. Ghunter Paulo Viajante

Itumbiara
2017

Ficha Catalográfica

S587a Silveira, Igor Divino
 Avaliação do tratamento de efluente bruto de indústrias de
 curtume de pele bovina pelo processo de eletrofloculação
 através de análises físico-química / Igor Divino Silveira. --
 Itumbiara, 2017.
 75 f. : il. color. ; 30 cm.

 Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em química) -
 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás,
 campus Itumbiara, 2017.
 Orientadora: profa. Me. Karina Vitti Klein.

 1. Águas residuais - Purificação - Processo eletrolítico.
 2. Águas residuais - Análise. 3. Resíduos industriais
 (Itumbiara - GO). 4. Curtumes (Goiás). I. Título. II. Klein,
 Karina Vitti, orient.

CDD 546.5

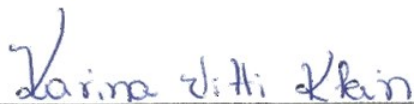
IGOR DIVINO SILVEIRA

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE BRUTO DE INDÚSTRIAS DE CURTUME DE
PELE BOVINA PELO PROCESSO DE ELETROFLOCULAÇÃO ATRAVÉS
DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA**

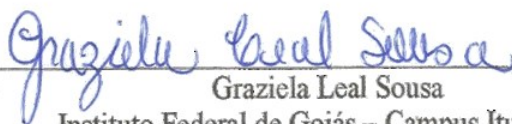
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Licenciatura em
Química do Instituto Federal de Educação, Ciência
e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Itumbiara,
como parte dos requisitos para a conclusão do
Curso de Licenciatura em Química e obtenção do
título de licenciado em Química.

Área de concentração: Físico-Química

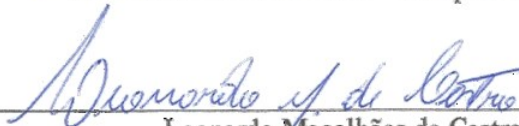
Aprovada em 29 de Junho de 2017.



Prof(a). Msc. Karina Vitti Klein
Orientador(a)
IFG – Câmpus Itumbiara



Graziela Leal Sousa
Instituto Federal de Goiás – Câmpus Itumbiara



Leonardo Magalhães de Castro
Instituto Federal de Goiás – Câmpus Itumbiara

Itumbiara - GO
2017

Dedicatória

A minha família por todo o apoio que precisei ao longo destes anos;

Ao meu pai pelas inúmeras vezes que me ouviu;

Ajudando a me preparar para seminários e minicursos;

À minha mãe, por ter me dado o exemplo da perseverança;

A minha esposa e meu filho;

Por tantas noites estudando ao meu lado;

Pelas motivações para ser um bom profissional;

Por buscar junto comigo, novas fontes de pesquisa e aprendizagem;

Pelo papel de incentivar, e me ajudar nas dificuldades que encontrei no final do curso;

Minha família, minha sustentação, meu pilar, meu motivo maior para seguir em frente.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado saúde e coragem para chegar até o final do curso de Licenciatura em Química em uma Instituição Federal.

Agradeço a todos os professores que me ajudaram na minha formação, desde o começo do curso, até a conclusão de minhas disciplinas.

Agradeço com atenção a Professora Blyeny Hatalita, que no começo de minha vida acadêmica, me proporcionou um enorme aprendizado na participação do Programa Instituição de Bolsas de Iniciação a Docência – PIBID.

Agradeço ao professor Ismael, pelo apoio junto ao laboratório, na instrução e nas dúvidas de práticas dentro do laboratório, podendo me proporcionar um conhecimento grandioso em se tratando de práticas de laboratório.

Aos meus orientadores por ter aceitado a orientar meu trabalho de conclusão de curso, em se tratando de um tema não muito conhecido e com poucos estudos sobre.

À minha esposa, companheira de todas as horas, e meu filho que me ajudam muito nos sonhos e expectativas para o futuro.

Agradeço a todos que me ajudaram, diretamente e indiretamente durante o desenvolver do curso.

RESUMO

A água disponível no nosso meio é muito importante para a vida na terra, a maioria dos processos de produção, seja de alimentos, roupas ou bens de qualquer natureza utilizam a água em grande quantidade em seu processo de confecção. Entre as atividades mais poluentes estão os curtumes, os quais utilizam diversos produtos tóxicos, além da grande quantidade de água. Dessa forma, se faz muito importante a busca por novas técnicas de tratamento de efluentes industriais que sejam menos agressivas, minimizando os impactos ambientais gerados pelo descarte de efluentes em corpos receptores. Este estudo consistiu em uma pesquisa experimental de laboratório, abordando o método quantitativo com o objetivo de investigar a eficiência do tratamento por eletrofloculação do efluente da indústria de curtume, de acordo com a legislação ambiental vigente, considerando os valores da Demanda Química de Oxigênio (DQO), condutividade elétrica, turbidez e Potencial Hidrogeniônico (pH), encontrados antes e após o tratamento. Para realização dos experimentos de eletrofloculação foi montado no laboratório do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, campus Itumbiara, um reator de bancada, em sistema de batelada utilizando-se um béquer de vidro com volume de 250 ml, duas placas de alumínio como eletrodos ligados a uma fonte de alimentação trifásica DL 2102 AL, da marca DELORENZO. Todas as medidas dos parâmetros físico-químicos foram realizadas aplicando os métodos padrões do Standard Methods for Examination of Water & Wasterwater para a amostra não tratada e tratada. A partir das análises realizadas antes e após o experimento da eletrofloculação constatou-se uma redução dos valores de turbidez e DQO e um aumento nos valores de pH e condutividade elétrica. Esses resultados indicam que o experimento da eletrofloculação para tratamento de efluentes de curtume é uma técnica promissora para a redução de matéria orgânica presente nos efluentes industriais, fazendo com que o resultado do tratamento seja satisfatório para o meio ambiente.

Palavras-chave: Eletrofloculação; Efluentes de curtume; Parâmetros físico-químicos.

ABSTRACT

The water available in our environment is very important to life on earth, and also to the majority of production process of food, clothes and any kind of goods that uses water on large scale. The leather tannery is one of the most polluting activity in the industry, whereupon uses several toxic products besides the large quantity of water that is also required in the process. For this reason the search for new techniques to industrial wastewater treatment that are less aggressive to the environment in order to minimize the impact made by recipient waters outflow are of great value. This study consisted in an experimental laboratory research by the quantitative method as a way to evaluate the efficiency of the leather tanning wastewater treatment by electroflocculation according to the current environmental legislation, taking into consideration the values of Chemical Oxygen Demand (COD), electrical conductivity, turbidity and hydrogenionic potential (pH) measured before and after the treatment. For the electroflocculation experiment a set of bench-top reactor in a batch processing system, using a 250 mL glass beaker, two aluminium plates as electrodes connected to a DE LORENZO DL 2102 AL three-phase power source was rigged in the laboratory of Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, campus Itumbiara. From the treated and non-treated samples all physico-chemical parameters measurement was taken applying the methods of Standard Methods for Examination of Water & Wastewater. From the analysis made before and after the electroflocculation experiment the reduction values of turbidity and COD and increased values of pH and electrical conductivity was verified. Those results indicate that the electroflocculation experiment to leather tanning wastewaters treatment is a promising technique to reduction of organic matter found in the industrial wastewater, making the treatment results favorable to the environment.

Key words: electroflocculation, tannery effluent, physico-chemical parameters

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado	19
Figura 2	Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de acabamento	20
Figura 3	Recepção da matéria-prima – peles salgadas	21
Figura 4	Separação, pesagem e montagem dos lotes de peles para início do seu processamento (pré-remolho ou remolho)	22
Figura 5	Grupo de fulões - operação de carga de peles para processamento	25
Figura 6	Máquina descarnadeira – remoção da carnaça aderida à superfície interior ou inferior das peles	26
Figura 7	Principais produtos químicos utilizados na etapa de curtimento do couro	27
Figura 8	Máquina da seção de rebaixadeiras – rebaixamento dos couros recém-curtidos ao cromo (“wet-blue”), para ajuste de sua espessura	29
Figura 9	Máquina da seção de acabamento – aplicação de produtos químicos à superfície dos couros	30
Figura 10	Geração de efluentes líquidos – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo (m ³ efluentes / t couro processado)	33
Figura 11	Fluxograma dos principais processos de tratamento de efluentes industriais	37
Figura 12	Diagrama esquemático de uma célula de eletrocoagulação de dois eletrodos de escala de bancada	43
Figura 13	Reator de eletrofloculação	56
Figura 14	Reator de eletrofloculação	56
Figura 15	Experimento de eletrofloculação em laboratório.	57
Figura 16	Experimento de eletrofloculação em laboratório.	58

Figura 17	Filtração do efluente após o processo da eletrofloculação.	59
Figura 18	Filtração do efluente após o processo da eletrofloculação.	60

LISTA DE TABELAS E GRÁFICOS

Tabela 1	Características do efluente gerado em cada etapa do processamento do couro	32
Tabela 2	Datas de coleta de cada uma das amostras de efluente bruto.	51
Tabela 3	Tabela de Grubbs	61
Tabela 4	Resultado da média das análises de todos os parâmetros do Efluente Bruto e do Efluente Tratado	62
Gráfico 1	Quantidade de água geralmente empregada em cada etapa do processamento do couro	31
Gráfico 2	Resultados das análises de pH com médias das triplicatas de cada uma das oito amostras	62
Gráfico 3	Resultados das análises de pH com médias das oito amostras	63
Gráfico 4	Resultados das análises de condutividade elétrica com médias das triplicatas de cada uma das oito amostras	65
Gráfico 5	Resultados das análises de condutividade elétrica com médias das oito amostras	65
Gráfico 6	Resultados das análises de turbidez com médias das triplicatas de cada uma das oito amostras	67
Gráfico 7	Resultados das análises de turbidez com médias das oito amostras	67
Gráfico 8	Resultados das análises de DQO com médias das triplicatas de cada uma das oito amostras	69
Gráfico 9	Resultados das análises de DQO com médias das oito amostras	69

LISTA DE SIGLAS

DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ST	Sólidos Totais
STV	Sólidos Totais Voláteis
STF	Sólidos Totais Fixos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
STAR	Sistema de Tratamento de Águas Residuárias
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial Hidrogeniônico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO-----	13
1.1 Objetivo Geral-----	17
1.2 Objetivos Específicos-----	17
2. REVISÃO DE LITERATURA-----	17
2.1 Indústrias de Curtume-----	17
2.2 Descrição do Processo Industrial-----	19
2.3 Efluentes Líquidos de Curtume-----	30
2.3.1 Efluente gerado através do curtimento ao cromo-----	34
2.4 Tratamento de Efluentes de Curtumes-----	35
2.5 Eletrofloculação-----	39
2.5.1 Tipos de reações envolvidas na eletrofloculação utilizando-se eletrodo de alumínio-----	41
2.5.2 Reator de eletrofloculação-----	42
2.5.3 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação-----	45
2.6 Legislação Brasileira sobre os Padrões de Lançamento de Efluentes em Corpos Receptores-----	46
2.7 Análises e Parâmetros Físico-Químicos de Efluentes de Curtume-----	48
3. METODOLOGIA-----	51
3.1 Tipo de estudo-----	51
3.2 Amostra-----	51
3.3 Caracterização dos parâmetros físico-químicos-----	52
3.4 Reator e experimentos da eletrofloculação-----	55
3.5 Verificação de confiabilidade e rejeição de discrepâncias – Teste de Grubbs-----	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES-----	62
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS-----	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	72

1. INTRODUÇÃO

Todos os seres vivos dependem incondicionalmente de um suprimento de água. As reações bioquímicas de cada célula viva ocorre em solução aquosa, ela é o meio de transporte para os nutrientes de que uma célula necessita e para os resíduos que excreta (SPIRO e STIGLIANI, 2009).

A água é um dos elementos de maior importância para todas as formas de vida na terra. Ela está presente em todos os organismos vivos, fazendo parte de uma infinidade de substâncias e organismos. Este líquido é responsável por praticamente todos os processos que ocorrem no corpo humano, tal como, a digestão, circulação, absorção dos nutrientes, eliminação de substâncias; possui também a função reguladora da temperatura, constitui metade do nosso sangue, atua como lubrificante nas junções ósseas, tornando-a não só essencial para o organismo humano, mas para todos os tipos de vida (MEDEIROS, 2005, p.9).

“A água é abundante na superfície do planeta, mas cerca de 97% dela está nos oceanos, onde é salgada demais para o consumo humano ou de outras criaturas terrestres” (SPIRO e STIGLIANI, 2009, p.177).

De acordo com Geraldino (2014), ao longo das últimas décadas, os problemas ambientais se tornaram cada vez mais frequentes. O crescimento populacional e desenvolvimento industrial aumentou a crescente necessidade de água, enquanto a oferta deste recurso se manteve a mesma. Dessa forma a má gestão dos recursos hídricos tem colaborado para uma expressiva diminuição do fornecimento de água potável, fazendo com que os órgãos de controle ambiental estabeleçam limites cada vez mais rígidos às normas vigentes para disposição de efluentes no meio ambiente.

“A humanidade despeja todos os anos 30 bilhões de toneladas de lixo e quem mais sofre com a poluição são os recursos hídricos” (FORNARI, 2007, p.1). “A qualidade de água representa uma questão tão relevante como a quantidade de água. Embora a maior parte do suprimento de água seja devolvida ao fluxo das correntes após o uso, sua qualidade é inevitavelmente degradada” (SPIRO e STIGLIANI, 2009, p.233).

A falta aguda de água já atinge 1,2 bilhões de pessoas em todo o mundo. Quatro em cada dez seres humanos já são obrigados a racionar o líquido. Pior, por problemas principalmente de poluição, os mananciais, que ficaram estáveis por séculos, hoje estão diminuindo de volume em todos os continentes, enquanto a população aumenta (BARBOSA, 2001apud FORNARI, 2007).

É crescente a preocupação mundial com a conservação do meio ambiente devido ao crescimento populacional e as atividades industriais, acarretando desta forma, a geração de resíduos sólidos e/ou líquidos altamente tóxicos que necessitam de tratamento (BORBA, 2010). De acordo com Borba (2010), atualmente as normas ambientais têm imposto restrições

cada vez maiores aos despejos de efluentes que contém substâncias orgânicas e inorgânicas nos corpos de água.

Segundo Spiro e Stigliani (2009), governos no mundo todo tentam regulamentar a qualidade da água, zelando pelos interesses da saúde pública e da proteção ambiental.

Segundo Passos (2007), a valorização dos recursos naturais tem aumentado, e a constatação da necessidade de preservá-los é cada vez maior. Dessa forma, os problemas de escassez de água conduzem à necessidade do desenvolvimento de estratégias que permitam aprimorar o estágio de ampliação de tecnologias e de gestão do uso da água.

A maioria dos processos de produção, seja de alimentos, roupas ou bens de qualquer natureza utilizam a água em seu processo de confecção. O uso indiscriminado da água gera preocupação, em especial, devido à falta de tratamento após o seu emprego na produção de produtos industrializados. Para se adotar medidas de tratamento é necessário conhecer o efluente a ser tratado, identificar as etapas mais poluentes para que se possa obter um sistema eficiente e minimizar o uso de substâncias tóxicas, podendo assim reutilizar a água e diminuir o desperdício (CHAGURI, 2010, p.1).

“Entre as atividades mais poluentes estão os curtumes, os quais utilizam diversos produtos tóxicos e grande quantidade de água” (CHAGURI, 2010, p.1). Amaral (2008) ressalta a relevância das indústrias de curtume, pois materiais sintéticos não reproduzem as características térmicas, físicas e estéticas do couro e, além disso, esta indústria processa um subproduto dos frigoríficos e abatedouros, atividade de destaque no Brasil, o rebanho bovino brasileiro é um dos maiores do mundo, portanto a indústria coureira brasileira é essencial tanto no aspecto econômico quanto ambiental, embora também produza resíduos e efluentes no processamento destas peles que provocam grande impacto ambiental se não forem tratados.

Conforme Maioli & Silva (2000 apud Chaguri, 2010), o efluente de curtume apresenta uma carga poluente proporcional a uma população de 1000 a 4000 habitantes por tonelada de pele. Os efluentes gerados nas etapas de curtimento do couro têm em suas principais características uma alta concentração de DQO (Demanda Química de Oxigênio), DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), ST (Sólidos Totais), STV (Sólidos Totais Voláteis), STF (Sólidos Totais Fixos) e sulfetos. Neste efluente predomina também a presença de sangue, soro, produtos de decomposição de proteínas, principalmente graxa, fibras e proteínas (BORBA, 2010).

De acordo com Mahler (1999 apud Amaral, 2008) aproximadamente 90% dos processos de curtimento no mundo utilizam sais de cromo. Apenas a forma trivalente do cromo é empregada nas operações de curtimento e não se tem conseguido trocar este elemento químico por outro que confira ao produto final as mesmas características de maciez,

enchimento, resistência, flexibilidade, entre outras. Amaral (2008) menciona a importância do cromo, que é um composto que faz parte da vida humana, e tem uma relação importante com a saúde, economia e o meio ambiente, mas também alerta que o cromo é um elemento tóxico para o ser humano.

As indústrias de curtume representam uma demanda significativa no consumo de água, gerando com isso um grande volume de efluente. Assim sendo, o estudo da viabilidade de redução da carga poluidora do efluente da indústria de curtume surge como uma alternativa para minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte de efluentes não tratados em corpos receptores (BORBA, 2010).

“Existem vários métodos para o tratamento desses efluentes, porém a maioria apresenta alto custo de implantação e mão de obra especializada, devendo-se buscar técnicas alternativas” (CHAGURI, 2010, p.1). Muitos dos processos utilizados em estações de tratamento de efluentes envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como, por exemplo, polieletrólitos e eletrólitos como polímeros, sais de ferro e de alumínio. Tratamentos com polímeros podem causar impactos devido à toxicidade de algumas das espécies químicas usadas, podendo, mesmo em baixas concentrações, romper o equilíbrio do meio ambiente em relação à biota do corpo receptor (FORNARI, 2007).

Outras técnicas utilizadas para a remoção de poluentes são as eletroquímicas, denominadas eletrofloculação ou eletro-coagulação que são geralmente aplicadas no tratamento de esgotos sanitários, águas residuárias de restaurantes, refeitórios e lavanderias (BORBA, 2010). Essas técnicas possuem como principais vantagens sistemas que empregam somente elétrons para facilitar o tratamento da água ao invés de usar produtos químicos ou microrganismos, as reações são rápidas e os sistemas são de menor tamanho, além disso, a eletrofloculação requer equipamentos simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada. As técnicas de tratamento eletroquímico, limitam o uso de substâncias químicas, minimizando o impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos (compostos químicos estranhos à um organismo ou sistema biológico) lançados no ambiente, fato que acontece quando a coagulação química empregando polieletrólitos é utilizada no tratamento de efluentes (FORNARI, 2007).

“A legislação brasileira desenvolveu normas para estabelecer e classificar os recursos hídricos nacionais a fim de proteger e regular a emissão de efluentes pela indústria o que deve ser respeitado tanto a nível federal como estadual” (FABRIS e MARMENTINE, 2013, p.14).

Na esfera Federal, dentre as diversas normas que tratam da questão referente aos recursos hídricos, todas elas são amparadas pela Constituição Federal de 1988, ou então, na constituição vigente na época, uma norma que deve ser destacada é a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é um órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), foi instituído pela Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90. Dentre as competências e responsabilidades do CONAMA, destaca-se o estabelecimento de normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos (SISNAMA, 2011).

Diante do que foi exposto, é notável a grande necessidade de pesquisas a cerca de temas que busquem promover uma melhor qualidade do meio ambiente. Além disso, aumenta-se cada vez mais a escassez dos recursos hídricos em todo planeta e isso se deve, em sua grande parte, à poluição gerada por indústrias que descartam seus efluentes em rios, causando amplo impacto ambiental. Um exemplo são as indústrias de curtume, que geram uma grande quantidade de efluentes e resíduos com altas concentrações de produtos químicos e matéria orgânica e utilizam água em abundância durante todo o processo de curtimento.

Deste modo é importante estudar, investigar e desenvolver métodos alternativos para o tratamento deste tipo de efluente, como o tratamento físico-químico pelo processo eletrolítico, que é proposto neste trabalho. Sendo este tipo de tratamento uma alternativa promissora que também atende à legislação ambiental, além de ter uma série de vantagens não apresentadas por outras técnicas de tratamento de efluentes, como um controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais; os flocos formados neste processo são mais estáveis, podendo ser melhor removidos por filtração; remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho foi investigar a eficiência do tratamento por eletrofloculação do efluente da indústria de curtume, de acordo com a legislação ambiental vigente, considerando os valores de DQO, condutividade, turbidez e Potencial Hidrogeniônico (pH), encontrados antes e após o tratamento.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Discutir sobre o impacto ambiental causado por efluentes de curtume de pele bovina.
- Analisar os parâmetros condutividade elétrica, turbidez, pH e DQO do efluente bruto sem qualquer tipo de tratamento e após ser tratado pelo processo da eletrofloculação.
- Montar um reator de bancada, em sistema de batelada, para a realização da eletrofloculação.
- Realizar o processo de eletrofloculação e avaliar a eficiência no processo físico-químico.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 INDÚSTRIAS DE CURTUME

A fabricação do couro é um conjunto de diversas etapas compostas por processos químicos e físico-mecânicos, que tornam a pele um produto agradável e bonito. Cada mudança nessas etapas pode fornecer couros de diferentes tipos, aspectos e características (DIAS *et. al.*, 2014, p.52).

Segundo Pacheco (2005, p.13) a indústria brasileira de couro possui cerca de 450 curtumes, sendo que cerca de 80% são considerados de pequeno porte, ou seja, possuem entre 20 e 99 empregados, além dos curtumes como unidades autônomas de negócio, tem-se observado uma verticalização dos frigoríficos, atuando também como curtidores.

Detentor de um dos maiores rebanhos bovinos do mundo, o Brasil também ocupa lugar de destaque na produção mundial de couros: 5º produtor de couros bovinos, atrás dos EUA, Rússia, Índia e Argentina, com cerca de 33 milhões de couros, representando 10 a 11% da produção mundial (PACHECO, 2015, p. 13).

Amaral (2008, p.5) ressalta a relevância das indústrias de curtume, pois materiais sintéticos não reproduzem as características térmicas, físicas e estéticas do couro e, além

disso, esta indústria processa um subproduto dos frigoríficos e abatedouros, outra atividade de destaque no Brasil, o rebanho bovino brasileiro é um dos maiores do mundo, portanto a indústria coureira brasileira é essencial tanto no aspecto econômico quanto ambiental, embora também produza resíduos e efluentes no processamento destas peles que provocam grande impacto ambiental se não forem tratados.

A indústria de curtume, por utilizar-se de uma quantidade bastante elevada de água e cromo no processo de curtimento mais empregado, para obter o couro *wet-blue*, é tida como vilã em potencial para o meio ambiente. O gerenciamento dos resíduos por ela gerados e a redução de sua geração e consumo e contaminação de águas constitui um dos maiores desafios do setor atualmente (GUTTERRES, 2004 *apud* AMARAL, 2008, p.5).

De forma geral, couro é uma pele animal que passou por processos de limpeza, de estabilização (dada pelo curtimento) e de acabamento, para a confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos. O processo de transformação de peles em couros é normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por ribeira, curtimento e acabamento. O acabamento, por sua vez, é usualmente dividido em “acabamento molhado”, “pré-acabamento” e “acabamento final” (PACHECO, 2015, p. 15).

A fase de ribeira é um conjunto de operações mecânicas e processos químicos cujo objetivo é efetuar uma limpeza na pele, eliminando os constituintes que não formarão o produto final e preparando a estrutura fibrosa do colagênio para a posterior etapa do curtimento (PASSOS, 2007, p.11).

O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros (PACHECO, 2005, p.21). Amaral (2008) ainda acrescenta que em relação ao curtimento, este visa resguardar a pele da putrefação que ela passaria em seu estado natural, tornando-a aceitável de ser empregada nos mais diversos artigos, como calçados e vestuário.

Segundo Pacheco (2005, p.21) o acabamento é a última fase do processo e tem por objetivo deixar o couro pronto para ser comercializado para diferentes indústrias (calçados, móveis, veículos, artesanatos) que processam o couro acabado. O acabamento pode ser subdividido em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final.

Pacheco (2005, p. 16) destaca que os curtumes são normalmente classificados em função da realização parcial ou total destas etapas de processo. Desta forma, têm-se os seguintes tipos de curtumes:

- curtume integrado: capaz de realizar todas as operações descritas, desde o couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado.
- curtume de *wet-blue*: processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo, utiliza-se o nome “wet-blue” devido ao aspecto úmido e azulado do couro após o curtimento ao cromo.
- curtume de semi-acabado: utiliza o couro “wet-blue” como matéria-prima e o transforma em couro semi-acabado, também chamado de “crust”.
- curtume de acabamento: transforma o couro “crust” em couro acabado. Pode-se incluir também nesta categoria os curtumes que processam o *wet-blue* até o seu acabamento final.

2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL

O processo de produção de couro realizado em curtumes consiste em transformar a pele natural (chamada pele verde) ou salgada em couro. Sua tecnologia de fabricação requer diversas etapas de processamento, com adições sequenciais de produtos químicos, intercalados por lavagens e processos mecânicos (PASSOS, 2007, p.11).

As Figuras 1 e 2 mostram, em duas partes, um fluxograma genérico do processamento completo para fabricação de couros, desde as peles frescas ou salgadas até os couros totalmente acabados, destacando-se os principais pontos de geração de resíduos.

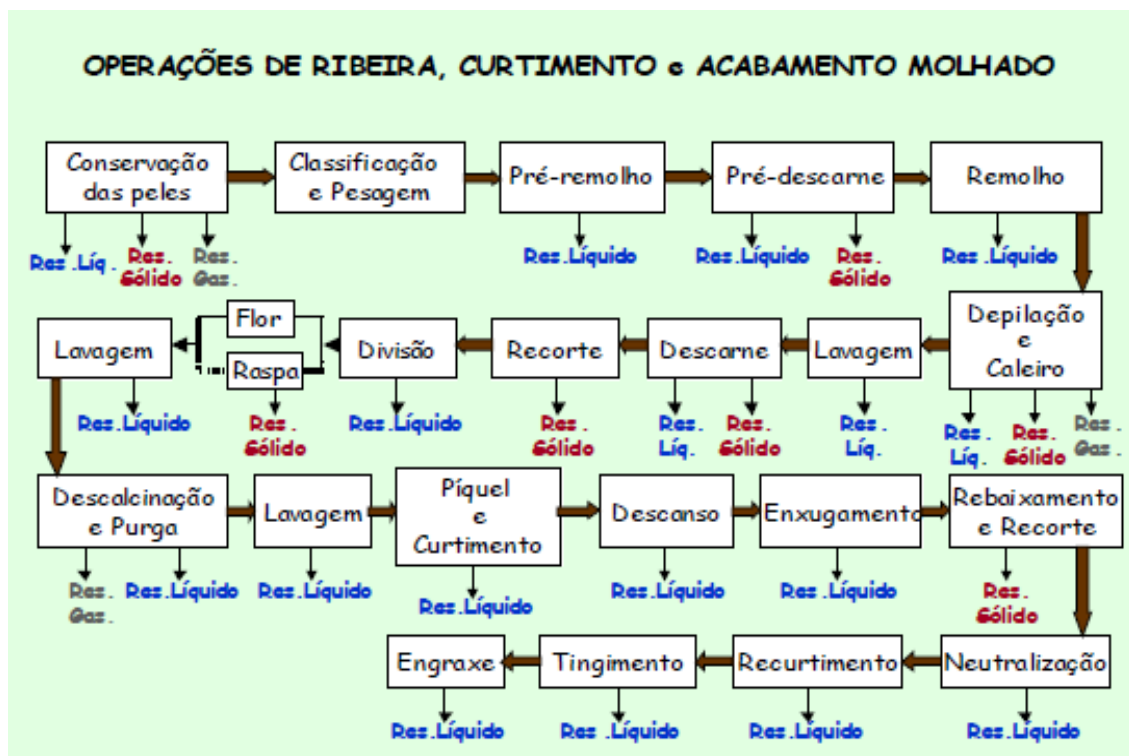


Figura 1: Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado (PACHECO, 2015).

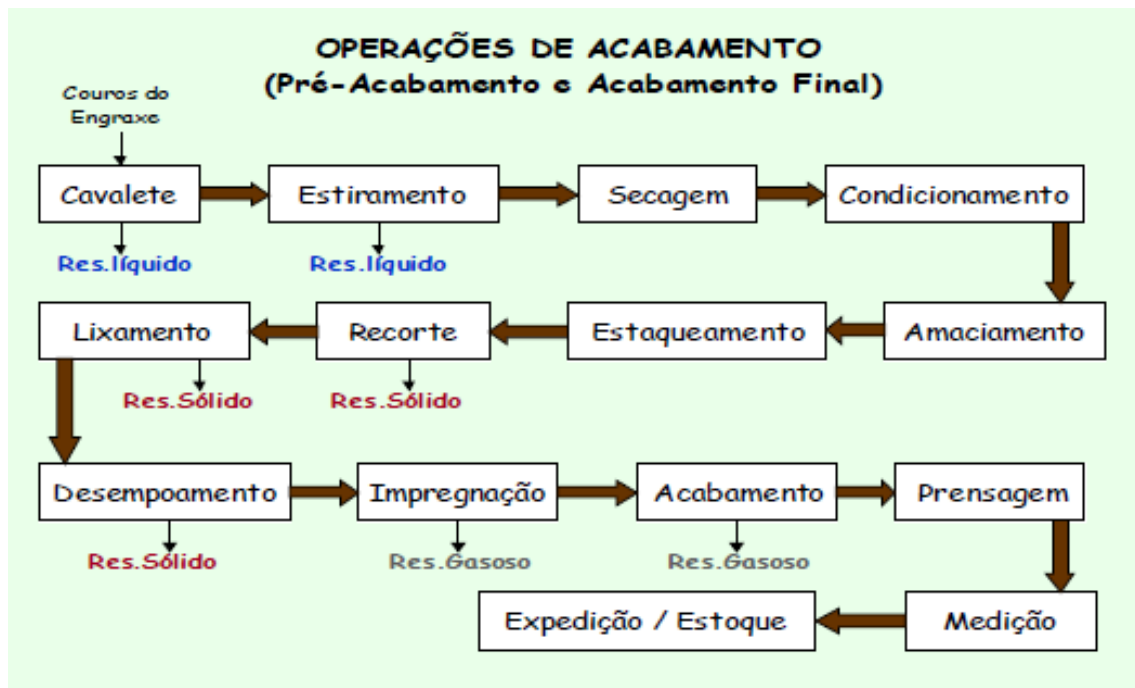


Figura 2: Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de acabamento (PACHECO, 2015).

De acordo com Pacheco (2015, p.16) quando o tempo entre o abate bovino e o processamento das peles para curtimento é de 6 a 12 horas, as peles podem aguardar sem nenhum pré-tratamento, neste caso, as peles são denominadas “verdes”, porém, quando as peles necessitam ser estocadas e/ou transportadas por um tempo maior, elas devem passar por um pré-tratamento para serem conservadas.

Segundo Borba (2010, p.6) a etapa de conservação e armazenamento das peles tem por finalidade interromper a decomposição da pele até o início do processamento, para tanto, faz-se a desidratação da pele para impedir o desenvolvimento de bactérias, utilizando-se o sódio. Fornari (2007, p.8) acrescenta que além do sal comum (cloreto de sódio), outros produtos químicos são utilizados eventualmente nas etapas de conservação e armazenamento das peles como os inseticidas ou biocidas: piretrum (natural, extraído de folhas de crisântemo), permetrin (derivado sintético de piretrum), para diclorobenzeno, sílico-fluoreto de sódio, bórax. A figura 3 mostra o recebimento de peles salgadas em um curtume.



Figura 3: Recepção da matéria-prima – peles salgadas (PACHECO, 2015).

A primeira fase pela qual a pele passa é chamada de ribeira. Em geral, a ribeira compreende as etapas desde o pré-remolho até a lavagem após a descalcinação e purga ou até o píquel, realizado antes do curtimento (PACHECO, 2005, p.18).

Segundo Pacheco (2005, p.18) esta macro etapa tem por finalidade a limpeza e a eliminação das diferentes partes e substâncias das peles que não irão constituir os produtos finais - os couros -, bem como preparar sua matriz de fibras colagênicas (estrutura protéica a ser mantida), para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes, o curtimento e o acabamento.

Antes de entrarem na ribeira, as peles normalmente são classificadas em função de seu peso e por vezes, dos tipos de couros a serem produzidos, originando lotes de peles para processamento (PACHECO, 2005, p.18). A figura 4 mostra a preparação das peles para o início do processo.



Figura 4: Separação, pesagem e montagem dos lotes de peles para início do seu processamento (pré-remolho ou remolho) (PACHECO, 2015).

Na operação de ribeira ocorre a preparação das peles para o curtimento do couro sendo dividida nas seguintes etapas:

Pré-remolho: é a etapa onde ocorre a lavagem das peles para a retirada do sal e hidratação parcial do couro (BORBA, 2010, p.7). Segundo Fornari (2007, p.8) o principal produto químico utilizado nesta etapa é a água, que geralmente é descartada após o banho, gerando efluente desta etapa.

Pré-descarne: tem por finalidade retirar restos de gordura e carne deixada pelo frigorífico. Estes componentes geralmente são utilizados para a produção de sebo (BORBA, 2010, p.7).

Remolho: Visa repor o teor de água apresentado pelas peles antes da etapa de conservação, ocorrendo à eliminação de impurezas e extração de proteínas e materiais interfibrilares. O volume de água utilizado pode chegar a 3000 L de água por kg de pele (MARTINS, 2005 apud BORBA, 2010, p.7). Nesta etapa utilizam-se como produtos químicos: água, álcalis (p.ex. soda cáustica, bicarbonato de sódio), hipoclorito de sódio, tensoativos (detergentes, que podem ser fenólicos – nonilfenoletoxilado - álcoois graxos

sulfatados, organo-fosfatados – 0,1-0,2%), enzimas ou produtos enzimáticos, o banho normalmente é descartado, gerando efluente (FORNARI, 2007, p.8).

O remolho é um processo de limpeza e reidratação das peles. Os principais objetivos do remolho são: interromper a conservação da pele e restaurar, o máximo possível, o estado de pele fresca; reidratar a pele uniformemente em toda a sua superfície e espessura; extrair as proteínas globulares; retirar os produtos químicos e eventualmente adicionados durante a conservação; extrair materiais (como sangue, sujeiras e esterco) e preparar as peles adequadamente para as operações e processos seguintes. O principal agente do remolho é a água, mas também são adicionados ácidos, álcalis, sais neutros e tensoativos (PASSOS, 2007, p.13).

Depilação e Caleiro: Ocorre a remoção dos pelos e da camada epidérmica da pele e também prepara a pele para as etapas posteriores. Na depilação, os íons hidroxila e sulfeto são responsáveis pela remoção química dos pelos. A etapa do caleiro é responsável pela abertura da estrutura fibrosa e ação sobre as gorduras (BORBA, 2010, p.7). Os principais produtos químicos utilizados nesta etapa são: sulfidrato de sódio, soda cáustica, aminas (p.ex., sulfato de dimetilamina), ácido mercaptoacético, glicolato de sódio, sulfeto de bário e mais recentemente, enzimas e/ou seus preparados. O banho é descartado ou reciclado para a mesma etapa (em alguns curtumes) (FORNARI, 2007, p.8).

Descarne e divisão: Esta etapa tem por objetivo eliminar os materiais aderidos ao tecido subcutâneo e adiposo, facilitando a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. Em seguida, a pele é dividida em duas partes: camada superficial e interior (BORBA, 2010, p.7). Na etapa divisão, separa-se as peles em duas camadas: a superior, lado externo das peles, parte mais nobre, chamada “flor” e a inferior, lado interno, a “raspa” (PACHECO, 2005, p.20).

Desencalagem/Descalcinação: É a etapa onde ocorre a remoção de substâncias alcalinas ou quimicamente combinadas depositadas nas peles. São usados sais amoniacais, tais como cloreto e sulfato de amônio e sais ácidos como o bissulfito de sódio (BORBA, 2010, p.7). Segundo Fornari (2007, p.8), nesta etapa são utilizados os seguintes produtos químicos: água, ácidos (sulfúrico, clorídrico, láctico, fórmico, acético, glioxílico, cítrico, oxálico, bórico e suas misturas), sais ácidos, cloreto e/ou sulfato de amônio, bissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio. Uso de CO₂ é alternativa recente aos sais de amônia, o banho normalmente é utilizado para a etapa seguinte.

Purga: Nesta etapa ocorre a limpeza das estruturas fibrosas da pele por meio da ação de enzimas proteolíticas. As enzimas, juntamente com os sulfatos, neutralizam a alcalinidade

das peles e retiram materiais queratinosos já degradados (BORBA, 2010, p.7). Os principais produtos químicos utilizados nesta etapa são: cloreto de amônio e enzimas proteolíticas, normalmente pancreáticas ou produto que as contenha, adicionados sobre o banho da etapa anterior (desencalagem), banho normalmente é descartado (efluente) (FORNARI, 2007, p.8).

Píquel: Tem por objetivo preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração do curtente cromo. Para tal, o píquel deve acidificar a pele. Nesta etapa, também ocorre a complementação da desencalagem e a interrupção da atividade enzimática devido à acidez do banho, no qual a pele se encontra (PASSOS, 2007, p.15). Como componentes químicos são utilizados: água, sal comum (cloreto de sódio) ou sulfato de sódio, ácidos (sulfúrico, clorídrico, acético ou fórmico, sulfônico aromático ou suas misturas). Alguns fungicidas podem ser usados: tiobenzotiazol, para-clorometacresol, paranitrofenol, tri ou pentaclorofenol, betanaftol e fungicidas à base de mercúrio. No entanto, todos estes são bastante ou relativamente tóxicos ao homem e ao ambiente – há preocupação em evitar o seu uso, em alguns países. O banho é descartado ou utilizado para a etapa de curtimento (FORNARI, 2007, p.8).

Segundo Pacheco (2015, p.18) normalmente, as etapas de processo que envolvem tratamentos químicos das peles (pré-remolho, remolho, depilação/caleiro, lavagens, descalcinação/purga, lavagem e píquel), são realizadas em equipamentos chamados fulões, cilindros horizontais fechados, normalmente de madeira, dotados de dispositivos para rotação em torno de seu eixo horizontal, com porta na superfície lateral para carga e descarga das peles e adição dos produtos químicos. A figura 5 mostram fulões típicos.



Figura 5: Grupo de fulões - operação de carga de peles para processamento (PACHECO, 2015).

As outras etapas da ribeira são físico-mecânicas, realizadas manualmente e em máquinas específicas, onde, basicamente, procura-se remover fisicamente impurezas aderidas à superfície interna das peles, como gorduras, carnes e apêndices (etapas pré-descarne e descarne) e fazer alguns ajustes nas extremidades das peles (recortes) (PACHECO, 2015, p. 19). A figura 6 mostra uma máquina utilizada para descarnar as peles.



Figura 6: Máquina descarnadeira – remoção da carnaça aderida à superfície interior ou inferior das peles (PACHECO, 2015).

Após as operações de ribeira, a pele apresenta-se preparada para receber o agente curtente, inicia-se então o processo de curtimento, o qual proporciona a estabilização da estrutura e a pele passa a ser denominada couro (PASSOS, 2007, p.11).

De acordo com Pacheco (2005, p.21) o curtimento é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros. O curtimento pode ser classificado em três tipos principais: mineral, vegetal e sintético, de acordo com o agente curtente utilizado. Normalmente, também é realizado em fulões.

Os principais agentes utilizados atualmente nos processos de curtimento são classificados em três grupos: 1- Curtentes minerais: compostos de cromo, alumínio e outros; 2- Curtentes vegetais: taninos hidrolisáveis e taninos condensados; 3- Curtentes sintéticos: taninos alifáticos e taninos aromáticos (AMARAL, 2008, p.9).

No curtimento mineral, o processo ao cromo ainda é o principal processo de curtimento, utilizado mundialmente, pelo tempo relativamente curto de processo e pela qualidade que confere aos couros em suas principais aplicações. O curtimento vegetal (aos taninos, contidos em extratos vegetais) é geralmente utilizado para produção de solas e de

alguns tipos especiais de couro, bem como em combinação com os outros tipos de curtimento. No curtimento sintético, são empregados curtentes, em geral orgânicos (resinas, taninos sintéticos, por exemplo), que proporcionam um curtimento mais uniforme e aumentam a penetração de outros curtentes, como os taninos e de outros produtos (PACHECO, 2015, p. 21).

Segundo Passos (2007, p.15) na etapa do curtimento, ocorre o aumento da estabilidade de todo o sistema do colagênio e diminui a sua tendência ao inchamento. Devido à grande variedade de couros, é fácil supor que são muitos os tipos possíveis de curtimento existentes, sendo o mais utilizado o curtimento ao cromo.

Souza (2007 *apud* Chaguri, 2010, p.5) ressaltam que a maioria dos curtumes brasileiros utilizam o cromo como agente curternte, porém existem múltiplos tipos de curtentes como: os naturais, à base de tanino vegetal, tanino sintético, ou ainda à base de alumínio, que agredem menos o meio ambiente.

Fornari (2007, p.9) apresenta uma tabela (figura 7) com os principais produtos químicos utilizados no curtimento do couro.

Curtimento
Mineral Curtientes principais: Cromo: sulfato básico complexo de Cr^{+3} – o mais utilizado (conc. banho ~1,5-5,0%, em Cr_2O_3). - Outros metais: sais de alumínio, titânio, magnésio e zircônio – potenciais substitutos do cromo ou usados junto com ele (ainda pouco usados). Produtos auxiliares: sal (cloreto de sódio), agentes basificantes (óxido de magnésio, carbonato ou bicarbonato de sódio - ~1,0%), fungicidas (~0,1%), agentes mascarantes (ácido fórmico, formiato ou diftalato de sódio - ~0,1-0,5% -, ácido oxálico, sulfito de sódio), engraxantes (0,5% óleo resistente a eletrólitos), resinas. Vegetal Curtientes principais: taninos – compostos polifenólicos, extraídos de vegetais (acácia, quebracho, castanheiro, barbatimão, etc). Produtos auxiliares: agentes pré-curtentes, branqueadores, sequestrantes, engraxantes, ácido fórmico, resinas, etc. Sintético Curtientes principais: "sintans"/"sintanas"/"sintanos" – uso exclusivo (mais raro) ou combinado com cromo ou taninos (mais comum), em curtimento ou recurtimento (<i>após</i> cromo ou taninos) – produtos sulfonados de fenol, cresol e naftaleno ou resinas de poliuretanos ou acrílicas; alguns aldeídos modificados também podem ser utilizados. Produtos auxiliares: agentes pré-curtentes, branqueadores, sequestrantes, engraxantes]

Figura 7: Principais produtos químicos utilizados na etapa de curtimento do couro (FORNARI, 2007).

Segundo Pacheco (2005, p.21), após o curtimento é realizado o acabamento que pode ser subdividido em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final.

O acabamento molhado corresponde às etapas desde descanso / enxugamento até o engraxe dos couros. Estas etapas visam complementar o curtimento principal anterior, bem como conferir a base de algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis aos couros, como cor básica, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade (PACHECO, 2005, p.21). Abaixo estão destacados os principais objetivos de cada uma das etapas do acabamento molhado.

Enxugamento: remove o excesso de água do couro (BORBA, 2010, p.8).

Rebaixamento: padroniza a espessura dos couros (BORBA, 2010, p.8).

Neutralização: nesta etapa ocorre a eliminação dos ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral (BORBA, 2010, p.8). Segundo Fornari (2007, p.10) os principais produtos químicos utilizados nesta etapa são: água, sais de ácidos fracos, como carboxílicos e derivados do ácido carbônico (p.ex., formiato de sódio, só ou combinado com bicarbonato de sódio), sais de taninos sintéticos, de amônio ou de sódio, agentes complexantes (p.ex., EDTA e NTA (acetatos), polifosfatos). O banho residual é normalmente descartado (efluente).

Recurtimento: serve para dar características finas ao couro, pode ser realizado com curtentes minerais e vegetais, também pode se empregar tâninos sintéticos, resinas, glutaraldeído, entre outros (BORBA, 2010, p.8). Os principais produtos químicos utilizados nesta etapa são: água, curtentes como sais de cromo, de alumínio, de zircônio, taninos de mimosa, de quebracho, de castanheiro adoçado, de tara, “sintans” (taninos sintéticos), glutaraldeído, aldeídos modificados, resinas (acrílicas, aminoplásticas, estireno-maleicas), etc. O banho residual é normalmente descartado (efluente) (FORNARI, 2007, p. 10).

Tingimento: tem por finalidade dar cor ao couro, podem ser empregados corantes de caráter aniônico e catiônico (BORBA, 2010, p.8). Nesta etapa são utilizados os produtos químicos: água – a quantidade é função do grau desejado de penetração dos corantes: menor volume, maior penetração e vice-versa; corantes aniônicos e catiônicos, ácidos, enxofre. O banho residual é normalmente descartado (efluente) (FORNARI, 2007, p. 10).

Engraxe: processo final que proporciona maciez ao couro. São utilizados óleos de origem vegetal, animal ou mineral de caráter iônico ou não iônico (BORBA, 2010, p.8). Segundo Fornari (2007, p.10) os principais produtos químicos utilizados nesta etapa são: água, óleos sulfonados de peixes, outros óleos animais, óleos vegetais, óleos minerais (p.ex., parafinas cloradas) e óleos sintéticos (p.ex., óleos siliconados), misturas destes vários óleos, lecitina de soja. O banho residual é normalmente descartado (efluente).

As etapas de descanso, enxugamento, rebaixamento e recorte são operações físico-mecânicas, enquanto as demais são banhos realizados em fulões (PACHECO, 2005, p.21). A figura 8 mostra a operação de rebaixamento dos couros, realizada em máquina específica.



Figura 8: Máquina da seção de rebaixadeiras – rebaixamento dos couros recém-curtidos ao cromo (“wet-blue”), para ajuste de sua espessura (PACHECO, 2015).

O pré-acabamento corresponde às operações cavaletes, estiramento e secagem até a impregnação, todas operações físico-mecânicas, sendo que nesta última, aplica-se produtos à superfície dos couros, como polímeros termoplásticos, manualmente ou por meio de máquinas específicas. Estas operações têm a finalidade de dar algumas das propriedades físicas finais aos couros (PACHECO, 2015, p. 22). A figura 9 mostra uma máquina desta etapa.



Figura 9: Máquina da seção de acabamento – aplicação de produtos químicos à superfície dos couros (PACHECO, 2015).

O acabamento final é o conjunto de etapas que confere ao couro apresentação e aspecto definitivo, compreende as três operações finais antes da expedição ou estoque dos couros acabados: acabamento, prensagem e medição (PACHECO, 2015, p. 23). Segundo Fornari (2007, p.10) os principais produtos químicos utilizados neste processo são: tintas, misturas a base de ligantes e pigmentos, aplicadas em camadas, sobre os couros. Vários produtos químicos orgânicos compõem estas misturas, como bases ou como diluentes / solventes: acetona, outras cetonas, n-butanol, acetatos de etila, butila e isobutila, ácido fórmico, monoclorobenzeno, ciclohexano, etilenoglicol, butilenoglicol, etilbenzeno, percloroetileno, tricloroetilenotolueno, tolueno, xileno etc. Vapores destes produtos são emanados para a atmosfera.

2.3 EFLUENTES LÍQUIDOS DE CURTUME

Atualmente os efluentes industriais são um dos maiores causadores de poluição hídrica, podendo apresentar as mais variadas substâncias. Muitas destas podem ser tóxicas e ocasionar efeitos adversos aos seres vivos (CHAGURI, 2010, p.7).

Segundo Schrank (2003, p.6) as indústrias de curtume são normalmente consideradas uma das indústrias químicas que mais poluem, dentre os poluentes estão presentes compostos orgânicos provenientes das peles dos animais e compostos inorgânicos provenientes dos produtos químicos que não foram completamente fixados pelas peles durante seu processamento.

A indústria de curtume caracteriza-se por empregar grandes quantidades de água nos processos, devido ao fato principal de que muitas etapas do tratamento da pele se realizam em fase aquosa e em regime de bateladas. Segundo Rao (2003), a indústria de curtume emprega cerca de 30-40 L água/kg de pele processada. As operações de ribeira consomem aproximadamente 15-22 L água/kg de pele processada, a operação de curtimento consome 1-2 L e o acabamento 2-4 L água/kg de pele processada. As lavagens contribuem com 11,5 a 13 L de água usada para processamento. Consumos maiores de água, de 50 L água/kg de pele processada, podem ocorrer devido ao uso ineficiente da água (GUTTERRES, 2003, p. 1). O gráfico 1 mostra a quantidade de água geralmente empregada em cada etapa do processamento do couro.

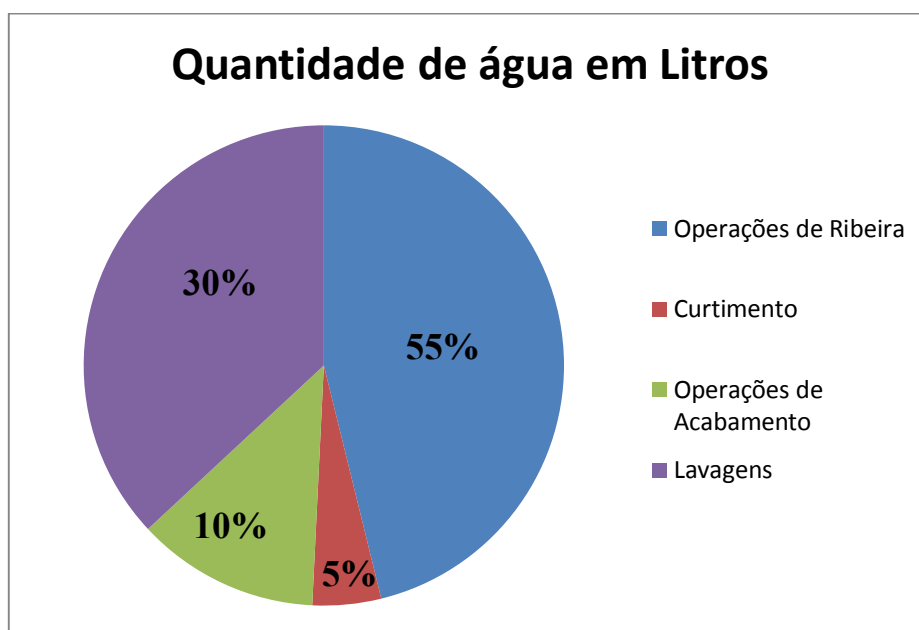


Gráfico 1: Quantidade de água geralmente empregada em cada etapa do processamento do couro (Adaptado de GUTTERRES, 2003).

Conforme Maioli & Silva (2000 *apud* Chaguri, 2010, p.8), o efluente de curtume apresenta uma carga poluente proporcional a uma população de 1000 a 4000 habitantes por tonelada de pele.

Os efluentes gerados nas etapas de processamento do couro têm em suas principais características uma alta concentração de DQO, DBO, ST, STV, STF e sulfetos. Neste efluente predomina também a presença de sangue, soro, produtos de decomposição de proteínas, principalmente graxa, fibras e proteínas (BORBA, 2010, p.8).

Uma composição dos efluentes líquidos de curtumes, mais detalhada, é apresentada por Pacheco (2005) de acordo com cada etapa de processamento do couro.

Etapa do processamento	Características do efluente gerado
Operações de Ribeira	As águas das operações de ribeira são fortemente alcalinas e esbranquiçadas devido à cal em excesso e contêm sebo, pelos, tecido muscular, gordura e sangue, em suspensão. Esses efluentes apresentam concentrações elevadas de sólidos em suspensão, proteínas dissolvidas e pH na faixa ácida.
Curtimento	Os efluentes líquidos provenientes das operações de piqué e curtimento contêm, principalmente, sal (cloreto de sódio), ácidos minerais (sulfúrico, clorídrico), orgânicos (lático e fórmico), cromo e/ou taninos (orgânicos polifenólicos), proteínas e eventualmente, alguns fungicidas (orgânicos aromáticos), em pequenas quantidades. São águas turvas, de cor verde escura (curtimento ao cromo) ou castanhas (curtimento por taninos), que apresentam pH ácido, podendo ter altas concentrações de DQO e DBO, conforme o curtente utilizado.
Operações de acabamento	As principais águas residuais das operações de acabamento molhado ou pós-curtimento e de acabamento, normalmente apresentam certo teor de cromo (do enxugamento e por vezes, do recurtimento), sais diversos (da neutralização), cores diversas, devido aos corantes utilizados (do tingimento), muitos à base de anilina, azo-corantes e temperatura mais elevada.

Tabela 1: Características do efluente gerado em cada etapa do processamento do couro (Adaptado de Pacheco, 2005).

Jost (1996 *apud* Borba, 2010, p.8) também apresentam em sua pesquisa as características do efluente de curtume, os autores mencionam que este efluente é composto por taninos do tipo vegetal e sintético; tesoativos aniônicos, não-aniônicos e catiônicos; solventes; aminas e aminoálcoois; corantes ácidos, básicos e complexados com metais; fungicidas e/ou bactericidas; componentes minerais; desengalantes, cloreto e sulfato de amônio; basificantes, formiato de sódio e de cálcio, bicarbonato de sódio, óxidos de cálcio e magnésio; alvejantes, clorito, hipoclorito, bissulfito e metabissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio; curtentes e recurtentes, íons de cromo, alumínio e zircônio.

O volume total dos 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 de lançamento), estas dependem dos procedimentos operacionais da estação de tratamento de efluentes (ETE), também denominado Sistema de Tratamento de Águas Residuárias (STAR), de cada curtume (FORNARI, 2007, p.7).

A figura 10 mostra que cerca de 65% a 70% do volume dos despejos líquidos são derivados das operações de ribeira até a etapa de purga, cabendo os outros 30 a 35% ao restante do processo:

Macro-etapa do Processo	Etapa do Processo	Efluentes Gerados	
		m ³ / t	% do Total
Ribeira	Pré-remolho	2,4	7,5
	Lavagem	1,3	4,1
	Remolho	2,4	7,5
	Depilação / Caleiro	2,4	7,5
	Lavagem	4,0	12,5
	Lavagens Pós-descarne	7,8	24,4
	Descalcinação e Purga	1,3	4,1
Subtotal Ribeira		21,6	67,6
Pré-curtimento e Curtimento	Eventuais Lavagens	4,3	13,5
	Píquel	1,3	4,1
	Curtimento	1,3	4,1
Subtotal Pré-curtimento e Curtimento		6,9	21,7
Acabamento	Enxugamento	0,13	0,4
	Neutralização	0,76	2,4
	Recurtimento	0,69	2,2
	Lavagens	0,55	1,7
	Tingimento	0,5	1,6
	Engraxe	0,8	2,5
Subtotal Acabamento		3,43	10,7
TOTAL GERAL CURTUME:		31,93	100

Figura 10: Geração de efluentes líquidos – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo (m³ efluentes / t couro processado) (PACHECO, 2005).

Passos (2007) faz algumas considerações sobre a quantidade de água utilizada na etapa do remolho, de onde a amostra de efluente desta pesquisa foi extraída. O volume de água necessário nessa etapa depende do estado da matéria-prima. Assim, peles excessivamente sujas, desidratadas ou secas, necessitam de maior quantidade de água. O emprego de quantidade insuficiente de água dificulta a abertura das fibras e, por consequência, a execução eficaz das etapas seguintes. Por outro lado, o excesso de água acarreta um considerável desperdício. O volume de água empregado nesta etapa corresponde a um valor significativo do volume total utilizado no curtume (PASSOS, 2007, p.13).

2.3.1 Efluente gerado através do curtimento ao cromo

Os sais de cromo têm sido usados como principal agente curtente. O curtimento ao cromo destaca-se nos curtumes de todo o mundo pelas seguintes razões: praticidade de execução, custo competitivo, excelente qualidade dos artigos produzidos e extrema versatilidade na produção de couros para vestuário, calçados, estofados e artefatos. Os sais de cromo são usados como agente curtente, conferindo aos couros produzidos maciez, lisura, flexibilidade, toque e resistência (SIMONCINI & SAMMARCO, 1994 apud BRITO et. al., 2003, p. 46).

De acordo com Mahler (1999 apud Amaral, 2008, p.10) aproximadamente 90% dos processos de curtimento no mundo utilizam sais de cromo. Apenas a forma trivalente do cromo é empregada nas operações de curtimento e não se tem conseguido trocar este elemento químico por outro que confira ao produto final as mesmas características de maciez, enchimento, resistência, flexibilidade, entre outras.

Amaral (2008) menciona a importância do cromo, que é um composto que faz parte da vida humana, e tem uma relação importante com a saúde, economia e o meio ambiente, mas também alerta que o cromo é um elemento tóxico para o ser humano. Este elemento químico encontra-se naturalmente no solo, na poeira e em gases de vulcões. No meio ambiente, são três os números de oxidação do metal: Cr (0), Cr (III) e Cr (VI). O Cr (III) tem ocorrência natural no meio ambiente, enquanto o Cr (VI) e Cr (0) são geralmente produzidos por processos industriais (AMARAL, 2008, p.12).

A forma hexavalente do cromo – Cr (VI) - é tóxica e pode ser muito prejudicial aos seres vivos provocando efeitos corrosivos no aparelho digestivo, lesões ao fígado, nefrite, fortes reações alérgicas e outros (MUNIZ et. al., 2006 apud AMARAL, 2008, p.15).

Segundo Amaral (2008, p.11) no curtimento ao cromo, as peles são imersas em uma solução salina de pH ácido. A presença de sal na solução é necessária para evitar que as peles

inchem devido à acidez resultante do processo e também que ocorra um curtimento pouco eficiente, fazendo com que a difusão do cromo nas peles seja lenta.

Fabiani *et.al.* (1996 *apud* Amaral, 2008, p.11) acrescentam que quando os sais de cromo são usados como curtentes, apenas 60% do cromo total reage com a pele e aproximadamente 40% do cromo permanece nos resíduos sólidos e nas soluções descartadas, gerando passivos contaminados.

Nos sistemas convencionais com sais de cromo (III) emprega-se 6 a 7% de sulfato básico de cromo com 26% de cromo (expresso em Cr_2O_3) sobre a massa da pele. O curtimento é efetuado no banho de píquel, com pH da pele e do banho variando de 2,5 a 3,0. Nessa faixa de pH, a afinidade dos sais de cromo com a proteína é mínima, o que facilita a difusão do curtente para o centro da pele. Posteriormente, o pH é gradualmente elevado até cerca de 3,8-4,0 para fixação do curtente. Este tipo de curtimento, apesar da boa qualidade dos couros assim curtidos, apresenta uma quantidade entre 6 a 8 g/L de Cr_2O_3 nos banhos residuais, o que é considerado bastante elevado, pois significa dizer que 13 a 20% do banho de cromo III empregado para curtir a pele resta no banho residual (PEREIRA, 2006 *apud* Amaral, 2008, p.11).

Existem também nos efluentes de curtumes outros componentes tóxicos além do cromo. A fase de ribeira, até a etapa anterior ao curtimento, é a responsável pela maior parte das cargas poluentes e tóxicas dos efluentes de curtumes. Por exemplo, o sulfeto, presente nos efluentes da ribeira, é mais tóxico para o ser humano do que o cromo do curtimento, considerando que este está na sua forma trivalente. A sub-etapa principal contribuinte para este alto potencial poluidor da ribeira é a depilação/caleiro. Assim, vê-se que o impacto ambiental potencial dos efluentes líquidos é significativo. Além da carga poluidora em si, caso certos cuidados operacionais não sejam tomados, os efluentes líquidos dos curtumes que realizam a ribeira podem apresentar problemas de odor devido à formação de gás sulfídrico, proveniente do sulfeto, o que pode causar incômodos à população no entorno. (PACHECO, 2005, p. 32).

2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUMES

Devido às exigências das leis ambientais e a preocupação com o meio ambiente, cada vez mais estão se buscando alternativas para o tratamento de efluentes, visando uma diminuição de descargas de poluentes aos corpos d'água (AQUIM *et. al.*, 2004 *apud* CHAGURI, 2010, p.8).

De acordo com Borba (2010, p.11), os efluentes líquidos de curtumes que não são tratados podem provocar diversos impactos, sejam eles ambiental, social ou econômico, pois esses efluentes necessitam de um tratamento eficiente, que extraia os poluentes contidos nesta matriz.

O tratamento convencional consiste em tratamentos físico-químicos, tratamentos biológicos e tratamentos pós-biológicos (BORBA, 2010, p.11). Outros autores utilizam outra forma de divisão deste mesmo processo, onde o tratamento físico-químico corresponde ao pré-tratamento e tratamento primário, tratamento biológico corresponde ao tratamento secundário e o pós-biológico corresponde ao tratamento terciário.

O tratamento convencional de efluentes de curtume consiste em pré-tratamentos (gradeamento, remoção de gordura e oxidação de sulfetos), tratamentos primários (equalização e homogeneização, ajuste de pH, coagulação e floculação e decantação primária), tratamentos secundários ou biológicos (lodos ativados, valos de oxidação, lagoas aeradas ou facultativas etc.) e tratamentos terciários, utilizados principalmente para remoção do cromo (PARANÁ, 1997 *apud* FORNARI, 2007, p.10).

Os principais processos físico-químicos convencionais aplicados em efluentes industriais são: decantação, sedimentação, flotação. Os processos biológicos convencionais mais utilizados são os aeróbicos e anaeróbicos. Os processos químicos convencionais usados no tratamento de efluentes são: floculação, precipitação química, oxidação química, cloração e incineração (BORBA, 2010, p. 11). A figura 11 apresenta todos esses processos.

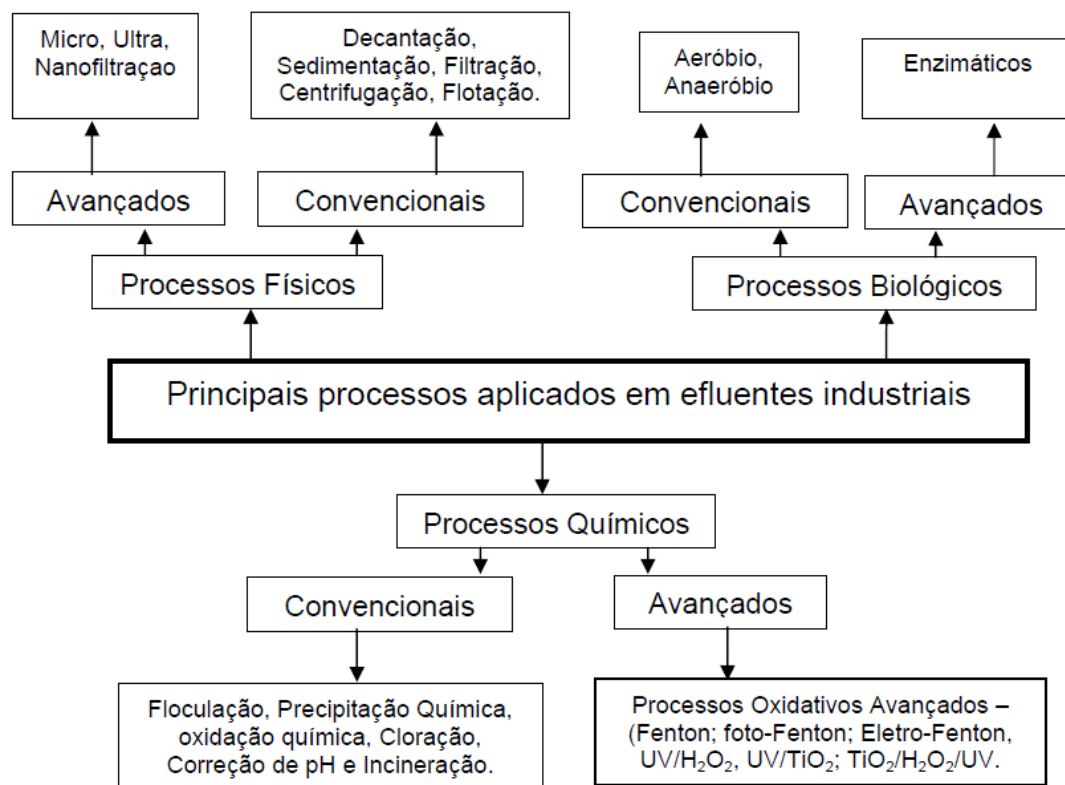


Figura 11: Fluxograma dos principais processos de tratamento de efluentes industriais (BORBA, 2010, p.11).

Tratamento físico-químico

Segundo Borba (2010, p.13) nos processos físicos há a predominância de um sistema ou dispositivo que permite a remoção das substâncias que são fisicamente separáveis dos líquidos. O tratamento físico-químico constitui a base de todo o processo depurador de efluentes líquidos gerados nas etapas de curtimento do couro. Em geral, o tratamento físico-químico de efluentes de curtumes caracteriza-se pelos seguintes processos unitários:

Pré-tratamento

Gradeamento: É comum encontrar-se nas águas residuárias, resíduos sólidos como carnaças, raspas, serragens e pedaços de pele provenientes das operações de descarnagem, divisão e rebaixamento do couro, os quais são retidos através de gradeamento. O gradeamento pode ser feito por meio de grades de barras com limpeza manual ou mecânica, peneiras estáticas, vibratórias e rotativas (FORNARI, 2007, p.10).

Remoção de Gorduras: Através de separação líquido-líquido para os óleos (ex. decantação) e sólido-líquido para as graxas (ex. filtração) (BORBA, 2010, p.13). Na remoção de gorduras a separação é realizada em tanques de retenção onde o material flotado é retido. A

operação de remoção de gorduras deve ser realizada somente com as águas do setor de ribeira, antes de misturá-las com as demais águas do curtimento (FORNARI, 2007, p.11).

Peneiramento: Uso de dispositivos mecânicos, que atuam como filtro pela simples passagem do efluente a ser peneirado através de uma chapa metálica perfurada (BORBA, 2010, p.13).

Oxidação de sulfetos: Para evitar o desprendimento de H_2S , o sulfeto existente nos despejos das operações de ribeira, deve ser removido antes de ser misturado com os demais efluentes. O tratamento químico com sulfato ferroso é a técnica mais antiga para remover sulfeto das águas residuárias (FORNARI, 2007, p.11).

Tratamento primário

Homogeneização: Ocorre a mistura dos efluentes gerados nas etapas de processo da indústria. Esta mistura é realizada por um mecanismo de agitação (BORBA, 2010). A homogeneização dos efluentes ácidos e alcalinos provoca neutralização e floculação de parte dos sólidos presentes nestes efluentes e propicia a precipitação de hidróxido de cromo, cal, proteínas, corantes e etc. (FORNARI, 2007, p.12).

Ajuste de pH e coagulação: O valor ideal do pH 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 do efluente a ser tratado. Os coagulantes mais utilizados são sulfato de alumínio e cloreto férrico (BORBA, 2010, p.13).

Floculação: A floculação é a aglomeração dos colóides sem carga eletrostática, resultados dos choques mecânicos sucessivos causados por um processo de agitação mecânica. Um floculante, é portanto, um estimulante de coagulação que acelera a formação, a coesão e a densidade do floco e, conseqüentemente, diminui seu volume (FORNARI, 2007, p.13).

Tratamento biológico

O tratamento secundário ou biológico envolve diminuição de carga orgânica remanescente após o tratamento primário, através de processos como lodos ativados, valos de oxidação, lagoas aeradas ou facultativas etc. bem como tratamento de lodo secundário (PARANÁ, 1997 *apud* FORNARI, 2007, p.15).

Fornari (2007, p.16) ainda acrescenta que a escolha do melhor sistema de tratamento depende de alguns fatores como a área disponível, o porte do curtume e as condições de pré-tratamento que serão adotadas.

Tratamento pós-biológico

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 (PARANÁ, 1997 *apud* FORNARI, 2007, p.16).

Poucos são os sistemas de tratamento terciário aplicados aos efluentes da indústria de curtimento de couro. Alguns sistemas ainda se encontram em fase experimental. Lagoas de polimento, precipitação química de polimento, filtração para eliminar sólidos suspensos, adsorção em carvão ativado, resinas de troca iônica, osmose reversa (ultrafiltração), eletrodiálise, lagoas de manutenção, estes são exemplos de alguns sistemas de tratamento terciário para efluentes de curtume (BORBA, 2010, p. 14).

2.5 ELETROFLOCULAÇÃO

De acordo com Fornari (2007, p.16) a eletrofloculação já era bem conhecida no fim do século XIX e considerada uma técnica promissora, porém ainda era pouco explorada nessa época.

Durante o século XX, algumas plantas piloto de eletrofloculação começaram a ser estudadas, mas logo foram abandonadas em decorrência da complexidade das etapas que envolvem processos hidrodinâmicos acoplados a sistemas eletroquímicos (BORBA, 2010, p25).

A técnica de eletrofloculação tem despertado bastante interesse, devido à sua simplicidade de operação e aplicação no tratamento de diversos tipos de efluentes (GOBBI, 2013, p.36):

- Tratamento de água potável (SANFAN et. al., 1987; VIK et al., 1984);
- Descontaminação de águas subterrâneas (POON, 1997);
- Tratamento de esgoto sanitário (WIENDL, 1998);
- Remoção de águas residuais de restaurantes (CHEN et. al., 2000);
- Refeitórios (XU, et. al., 2004);
- Lavanderias (GE et. al., 2004);
- Tratamento de efluentes da indústria de processamento de coco (CRESPILHO et. al., 2004);
- Indústria de óleo (MOSTEFA; TIR, 2004; SANTOS et. al., 2006);
- Remoção de íon fluoreto (SHEN et. al., 2003);

- Remoção de polifenóis (CRESPILHO; REZENDE, 2004);
- Tratamentos de efluentes de curtumes (MURUGANANTHAN et. al., 2004);
- Tratamentos de efluentes têxteis (CAN et. al., 2005; CERQUEIRA, 2006; CHEN et. al., 2005; KIN et. al., 2003; KOBAYASHI et. al., 2003);
- Recuperação de metais (CHEN, 2004);
- Refino de óleo vegetal (ADHOUM; MONSER, 2004; INAN et al.; 2004);
- Separação de partículas ultrafinas (MATTESSON et al., 1995);
- Remoção de flúor (DRONDINA; DRAKO, 1994; SHEN et. al., 2003);
- Recuperação de corantes (PASCHOAL; FILHO, 2005), entre outros (GOBBI, 2013, p.36).

Para explicar a floculação, a teoria mais aceita e utilizada é a desenvolvida por Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek (DLVO). Onde a aproximação entre os colóides presentes na solução é consequência do movimento browniano das partículas. Quando dois colóides se aproximam, ocorre interação entre as camadas difusas, o que leva à repulsão em razão da força eletrostática entre eles. Essa força de repulsão ocorre porque os colóides possuem cargas de mesmo sinal, entretanto, elas sofrem também ação das forças de Van der Waals do tipo dipolo permanente e dipolo induzido, que atuam nos átomos presentes nos colóides, fazendo com que ocorra atração entre as partículas (CRESPILHO & REZENDE, 2004 *apud* GERALDINO, 2014, p.25).

Segundo Geraldino (2014, p.25) o processo da eletrofloculação atua em sólidos suspensos, como bactérias e algas, e moléculas orgânicas dissolvidas como corantes, detergentes, gorduras, óleos e graxas, aumentando o tamanho das partículas e promovendo conjuntamente a flotação e/ou sedimentação, além de remover metais pesados provenientes de efluentes de várias origens.

Comparação entre eletro-floculação e tratamento físico-químico convencional

Mostefa & Tir (2004 *apud* Fornari, 2007, p.41) avaliaram a eficiência de remoção de óleo por eletrofloculação, utilizando eletrodos de aço inox, em uma emulsão de óleo de corte contendo 80% de óleo mineral, 10% de surfactantes e 6% de co-surfactantes e 4% de outros aditivos. Os resultados foram comparados àqueles obtidos pela adição de sulfato de ferro hidratado, sulfato de alumínio hidratado e poliacrilamida como agentes flocculantes. Os resultados mostraram que o tratamento por eletrofloculação é mais efetivo para este tipo de amostra para menores concentrações de óleo, sendo que a adição de agentes flocculantes é

recomendada para amostras com concentrações de óleo mais elevadas, podendo ser utilizada como etapa de pré-tratamento.

Em outro estudo foi utilizado o efluente de uma indústria de alimentos contendo óleo, comparando-se a eficiência da eletrofloculação e da sedimentação por dosagem química de sulfato de alumínio comercial e polímero aniônico. De acordo com os resultados encontrados, para esse tipo de efluente a eletrofloculação mostrou-se uma técnica mais eficiente, comparada ao tratamento convencional por sedimentação, com adição de auxiliares de coagulação (CRESPILHO & REZENDE, 2004 *apud* FORNARI, 2007, p.42).

Comparação entre eletro-floculação e tratamento por lodos ativados (tratamento biológico)

Cerqueira (2006 *apud* Fornari, 2007, p.42), apresenta resultados comparativos de custo e benefício entre processos de tratamento eletrolítico e de lodos ativados. Em termos de consumo de energia e do tempo de retenção hidráulica do processo eletrolítico, o investimento mostra-se significativamente menor que a média associada ao processo de lodos ativados e suas variantes.

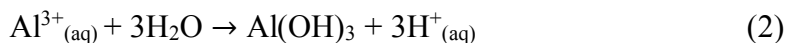
A toxicidade provocada por metais pesados e outras substâncias no processo de lodos ativados pode tornar o processo inoperante. No processo eletrolítico, pode ser considerado irrelevante, já que a base de funcionamento do processo é de caráter eletroquímico. Em função de seu pequeno tempo de retenção hidráulica, o processo eletrolítico demanda o uso de áreas menores e reatores compactos, inclusive com características de mobilidade para atendimento a diversas áreas se a planta geradora dos despejos funcionarem por batelada, o que lhe confere grande flexibilidade (CERQUEIRA, 2006 *apud* FORNARI, 2007, p.42).

Cerqueira (2006 *apud* Fornari, 2007, p.42) ainda acrescenta que com relação à salinidade, os processos de lodos ativados, baseados na degradação feita por microrganismos, podem ser afetados por correntes de efluente de alta salinidade, enquanto que no processo eletrolítico a salinidade elevada aumenta a condutividade do efluente, melhorando a eficiência do processo.

2.5.1 Tipos de reações envolvidas na eletrofloculação utilizando-se eletrodo de alumínio

Segundo Gobbi (2013, p.38) a dissolução eletrolítica do ânodo de alumínio produz as espécies monoméricas catiônicas tais como Al^{3+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ a um pH baixo, e em valores de pH apropriados (entre 6,5 e 7,0) são transformados inicialmente em $\text{Al}(\text{OH})_3$ (agente

coagulante responsável pela coagulação e formação das partículas coloidais) e finalmente polimerizado $Al_n(OH)_{3n}$ de acordo com as Equações 1,2 e 3:



Além da formação do agente coagulante, a eletrofloculação pode gerar microbolhas de gases que são responsáveis pela flotação dos compostos particulados. A formação desses gases está representada nas Equações 4, 5 e 6 (CRESPILO *et al.*, 2004 *apud* GOBBI, 2013, p.38):

Evolução de hidrogênio no cátodo:



Evolução de oxigênio no ânodo:



ou



2.5.2 Reator de eletrofloculação

Em sua forma mais simples um reator utilizado para eletro-floculação é composto de um ânodo e um cátodo. Quando um potencial é aplicado, por uma fonte externa, o material do ânodo é oxidado, da mesma forma o cátodo estará sujeito à redução ou deposição redutiva do elemento metálico (FORNARI, 2007, p.17).

Em decorrência do potencial aplicado, microbolhas de hidrogênio podem ser formadas no cátodo. As partículas são carregadas pelas microbolhas, que são geradas no interior do reator. Ao chegar à superfície do reator, a suspensão (flotado) pode ser removida por processos convencionais, tais como: raspagem, sucção, etc. (CRESPILO & REZENDE, 2004 *apud* FORNARI, 2007, p.17).

Gobbi (2013, p.34) explica que a eletrofloculação é um processo que utiliza corrente elétrica, envolvendo reatores eletroquímicos, nos quais são gerados coagulantes *in situ*, por oxidação eletrolítica de um material apropriado no ânodo. Geralmente, na região anódica emprega-se ferro ou alumínio, pois são materiais de baixo custo, eficazes e prontamente disponíveis no mercado. A geração de íons metálicos ocorre no ânodo, enquanto que a de gás hidrogênio ocorre no cátodo, como mostra a figura 12:

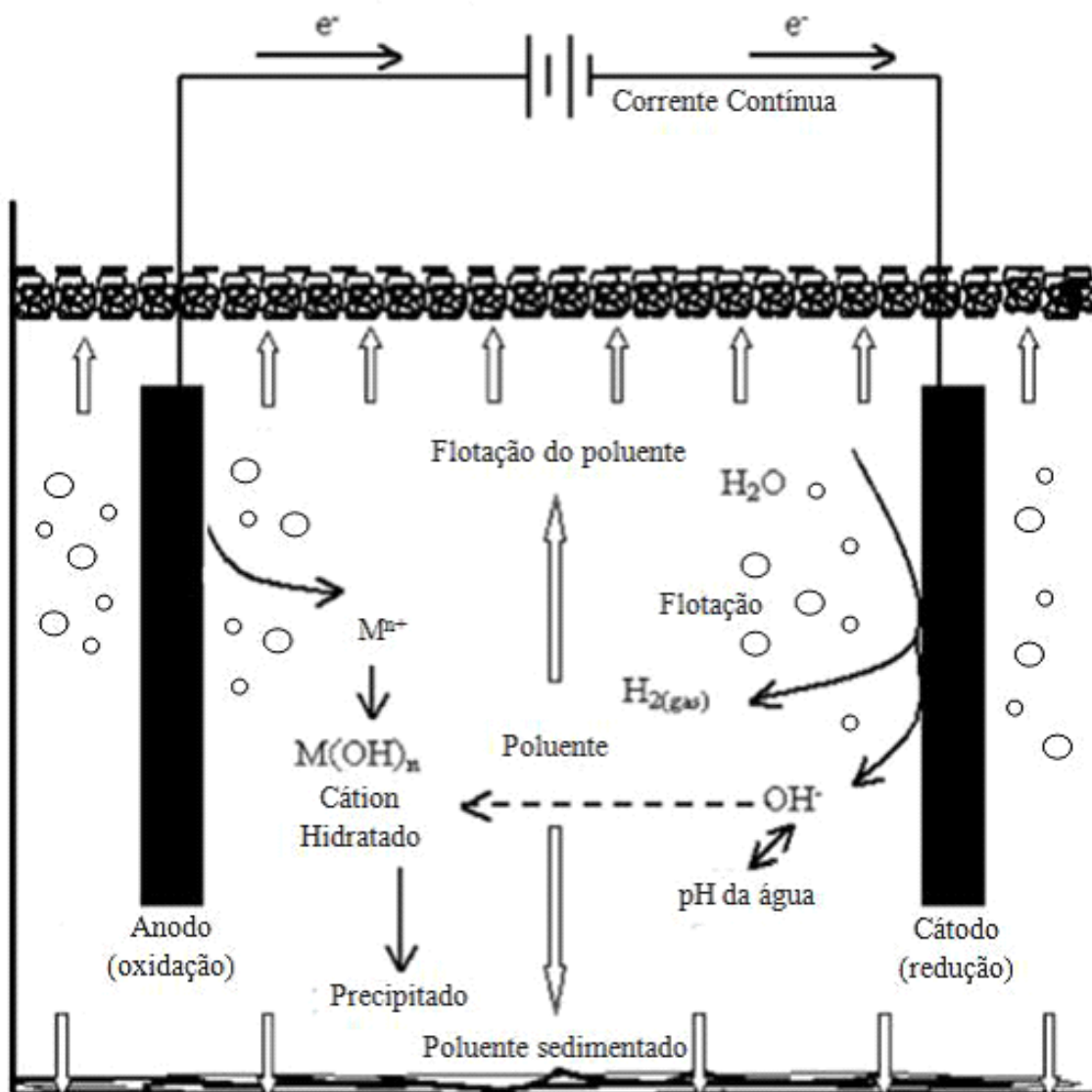


Figura 12: Diagrama esquemático de uma célula de eletrocoagulação de dois eletrodos de escala de bancada (GOBBI, 2013).

Esta técnica ocorre basicamente em três etapas sucessivas: eletrocoagulação, eletrofloculação e por fim, flotação das impurezas ou eletroflotação (GOBBI, 2013, p.35).

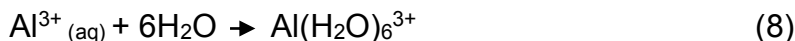
Na eletrocoagulação ocorre a coagulação das partículas, através da reação do metal carregado positivamente com as partículas de cargas negativas. Nesta etapa é de grande interesse que a hidrólise resulte em hidróxido, uma vez que esse composto será o maior responsável por remover as impurezas do efluente (GERALDINO, 2014, p.26).

A seguir, são apresentadas as equações 7, 8, 9 e 10 que descrevem as etapas de hidrólise do alumínio (FORNARI, 2007, p.21).

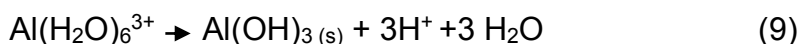
Oxidação do Al sólido (reação anódica)



Solvatação do cátion formado



Formação do agente coagulante



Reações secundárias



Pode-se notar que pela reação (10) que vários complexos de alumínio podem ser formados. A presença desses complexos em solução aquosa confere uma característica gelatinosa ao meio. Esses complexos são responsáveis por remover contaminantes, pelo fato de adsorverem-se às partículas, originando coágulos maiores: os flocos. Porém, a estabilidade do hidróxido de alumínio depende do pH do meio (FORNARI, 2007, p.21).

Na eletrofloculação ocorre a aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos de ferro e/ou alumínio, que são coagulantes naturais favorecendo a formação e o crescimento dos flocos. Esses flocos podem ser removidos por decantação, filtração ou flotação (GOBBI, 2013, p.34).

Segundo Fornari (2007, p.24) nesta etapa, também denominada de floculação, ocorre a agregação da fase desestabilizada para formar os flocos. Os complexos formados na etapa de geração eletroquímica, adsorvem-se em partículas coloidais, originando partículas maiores. Consiste em maior desestabilização do sistema, e os flocos formados podem ser removidos por decantação, filtração ou flotação.

Eletroflotação: Segundo Mollah *et al.* (2004), esta etapa consiste na flotação das impurezas ou eletroflotação ocasionada pela geração de microbolhas de hidrogênio ou oxigênio no cátodo. A eficiência da flotação depende do tamanho das bolhas e também da mistura das mesmas com o efluente. Pequenas bolhas promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em melhor eficiência de separação no processo (GERALDINO, 2014, p.26).

Definido melhor a diferença entre coagular (processo químico) e flocular (processo físico), a coagulação consiste essencialmente na introdução no meio líquido de um produto capaz de anular as cargas geralmente eletronegativas dos colóides presentes de forma a gerar

um precipitado. A floculação é a aglomeração dos colóides sem carga eletrostática, resultados dos choques mecânicos sucessivos causados por um processo de agitação mecânica. Um floculante é, portanto, um estimulante de coagulação que acelera a formação, a coesão e a densidade do floco e, conseqüentemente, diminui seu volume. No processo de coagulação e floculação os principais coagulantes são: sulfato de alumínio; sulfato ferroso; CO₂; polieletrólitos aniônicos ou catiônicos (JOST, 1990 apud FORNARI, 2007, p.14).

2.5.3 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação

Atualmente os processos eletrolíticos são comparáveis com outras tecnologias de tratamento em termos de custo, e ainda são mais eficientes e mais compactos. Para algumas situações, as tecnologias eletroquímicas podem ser a etapa indispensável para tratar efluentes que contenham poluentes resistentes (CHEN, 2004 *apud* GOBBI, 2013, p.50). Segundo MOLLAH *et al.* (2004), as principais vantagens do uso de técnicas eletrolíticas são (FORNARI, 2007, p. 29):

- Reações rápidas e sistemas de menor tamanho.
- Ao invés de usar produtos químicos ou microrganismos os sistemas empregam somente elétrons para facilitar o tratamento da água.

Crespilho & Rezende (2004 *apud* Borba, 2010, p.34), apresentam ainda outras vantagens da utilização dessa técnica:

- A eletrofloculação requer equipamentos simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada;
- Há controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais;
- Os flocos formados são mais estáveis, podendo ser melhor removidos por filtração;
- Remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação;
- Limita o uso de substâncias químicas, minimizando, conseqüentemente, o impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos (compostos químicos estranhos a um organismo ou sistema biológico) lançados no ambiente, fato que acontece quando a coagulação química empregando polieletrólitos é utilizada no tratamento de efluentes;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o contaminante ao topo da solução, onde pode ser concentrado e removido mais facilmente;
- A técnica pode ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um painel de energia solar seja acoplado a unidade;

- Variando a densidade de corrente dá a possibilidade de variar a concentração do gás no meio, teoricamente aumentando a colisão das bolhas.

Os processos eletrolíticos apresentam, porém algumas desvantagens (CRESPILHO; REZENDE, 2004 *apud* GOBBI, 2013, p.51):

- Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente, caso sofram passivação;
- O uso de energia elétrica pode ser caro em muitos lugares;
- Uma película de óxido impermeável pode ser formada sobre o ânodo, o que conduz à perda da eficiência da unidade (passivação), pois o eletrodo ao oxidar-se deixa de ser bom condutor;
- É requerida alta condutividade do efluente.

2.6 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE OS PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES EM CORPOS RECEPTORES

A legislação brasileira desenvolveu normas para estabelecer e classificar os recursos hídricos nacionais a fim de proteger e regular a emissão de efluentes pela indústria o que deve ser respeitado tanto a nível federal como estadual (FABRIS e MARMENTINE, 2013, p.14).

Segundo Borba (2010, p.9) o código das águas foi o primeiro decreto a focar os recursos hídricos (Decreto Nº 24.643), que estabeleceu regras para o aproveitamento dos recursos hídricos com fins energéticos, ainda vigentes no país. No que diz respeito ao controle das cargas poluidoras dos efluentes industriais, foi regulamentada em seguida, a portaria GM 0013, de 15/01/1976. O detalhamento desta portaria veio posteriormente através da Resolução Nº 20 do CONAMA, de 18/06/1986, que contribuiu com a classificação das águas territoriais em termos de águas doces, salobras e salinas. Uma nova versão desta Resolução foi aprovada pelo CONAMA, a Nº 357 de 17/03/2005.

CONAMA é o Conselho Nacional do Meio Ambiente, órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente-SISNAMA, criado pela Política Nacional do Meio Ambiente. Ele não é um lugar físico, mas sim um ambiente vivido por reuniões como as Câmaras Técnicas, Grupos de Trabalho e as Plenárias, as quais se reúnem os Conselheiros. O Conselho pode produzir diversos atos, sendo que seu principal e mais conhecido instrumento são as suas Resoluções. Por meio desses dispositivos são estabelecidas normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais (SISNAMA, 2011).

As leis são estabelecidas pela União e pelos estados e municípios que buscam o aperfeiçoamento das respectivas leis. Quanto às características e às necessidades de cada região, apresentando sempre um caráter de maior especificidade em relação às leis federais (BORBA, 2010, p.9).

Na esfera Federal, dentre as diversas normas que tratam da questão referente aos recursos hídricos, todas elas são amparadas pela Constituição Federal de 1988, ou então, na constituição vigente na época, uma norma que deve ser destacada é Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, que traz diretrizes ambientais, bem como, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (FABRIS e MARMENTINE, 2013, p.15).

Esta resolução foi alterada parcialmente e complementada pela Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, em seu artigo 1º que traz como texto: “Esta Resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente” (CONAMA, Resolução nº 430, 2011).

Ainda de acordo com esta Resolução, no artigo 3º fica evidente que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis (CONAMA, Resolução nº 430, 2011).

Abaixo estão algumas condições e padrões de lançamentos de efluentes segundo a Resolução 430 do CONAMA de 2011, que podem ser atribuídas aos efluentes de curture:

Seção II - Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - condições de lançamento de efluentes:

pH	Entre 5 a 9.
Temperatura	Inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura.
Materiais sedimentáveis	Até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais

	sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes.
Regime de lançamento	Vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente.
Óleos e graxas:	Óleos minerais: até 20 mg/L; óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L.
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C)	Remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

2.7 ANÁLISES E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE EFLUENTES DE CURTUME

Atualmente existem inúmeras metodologias capazes de identificar poluentes em águas superficiais. Uma análise completa seria, na prática, inviável, por isso uma caracterização físico-química considera apenas os parâmetros mais representativos (GERALDINO, 2014, p.17).

Os principais parâmetros físico-químicos a serem avaliados para a verificação da qualidade da água de corpos hídricos são: físicos (cor, turbidez, temperatura, etc.); químicos (pH, alcalinidade, acidez, oxigênio dissolvido e matéria orgânica, entre outros) (VON SPERLING, 1995 *apud* GERALDINO, 2014, p.17).

Turbidez

A turbidez na água é causada pela presença de sólidos suspensos e matéria coloidal tais como, silte, matéria orgânica e inorgânica finalmente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos (FORNARI, 2007, p.45).

A medida da turbidez, baseia-se na comparação da leitura da intensidade da luz dispersa pela amostra, sob condições definidas, e a intensidade da luz dispersa por uma solução padrão, sob as mesmas condições (APHA, 1998 *apud* GERALDINO, 2014, p.18).

A avaliação da claridade da água é muito importante na produção de produtos destinados ao consumo humano e em muitas operações de manufaturamentos (APHA, 2005 *apud* FORNARI, 2007, p.45).

As partículas em suspensão presentes nos corpos hídricos refletem a luz, fazendo com que esta não chegue aos organismos aquáticos, impossibilitando assim, a realização de processos como o da fotossíntese. Por isso, a turbidez é um importante parâmetro a ser analisado, permitindo evidenciar tais alterações em ambientes aquáticos (VAZ, 2009 *apud* GERALDINO, 2014, p. 18).

Potencial Hidrogeniônico (pH)

A medida de pH é uma das mais importantes e frequentemente utilizada nos testes químicos da água. Praticamente em todas as fases de fornecimento de água e tratamento de águas residuárias, como por exemplo: neutralização, abrandamento precipitação, coagulação, desinfecção e controle de corrosão dependem do pH da água (APHA, 2005 *apud* FORNARI, 2007, p.44).

As restrições de faixas de pH são estabelecidas de acordo com a legislação federal, a resolução Conama nº 430/11, relata que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que o pH esteja entre 5 e 9. A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais se dá diretamente devido aos seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. O efeito indireto é muito importante, podendo, em determinadas condições de pH, contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados, e em outras condições, podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes (BRASIL, 2011 *apud* GERALDINO, 2014, p. 18).

Condutividade elétrica

Condutividade é uma medida da habilidade de uma solução aquosa em conduzir corrente elétrica. Esta habilidade depende da presença de íons; de sua concentração total, mobilidade e valência; e da temperatura de medição. Soluções da maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos são boas condutoras, mas moléculas de compostos orgânicos que não estão dissociadas em solução aquosa são más condutoras de corrente elétrica (APHA, 2005 *apud* FORNARI, 2007, p.44).

De acordo com Geraldino (2014), a condutividade elétrica presente em um efluente depende do número de íons condutores presentes no líquido, que são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Quanto maior a concentração desses íons, maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, sendo assim, um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (CERQUEIRA, 2006 *apud* GERALDINO, 2014, p.19).

Demanda química de oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio é frequentemente utilizada na detecção de poluição em águas naturais e residuárias. É definida como a quantidade específica de oxidante que reage com a amostra sob condições controladas (FORNARI, 2007, p.44).

A Demanda Química de Oxigênio é a quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica existente na água, que é medida em teste específico. É expressa em miligramas de oxigênio por litro de água e usada geralmente como indicador do grau de poluição de um corpo d'água, ou de uma água residuária (NBR 9896/93 *apud* GERALDINO, 2014, p.19).

É frequentemente utilizada na detecção de poluição em águas naturais e residuárias, pois é um parâmetro que estima, de modo indireto, a quantidade de oxigênio dissolvido que será consumido na degradação da matéria orgânica, presente no ambiente aquático ou numa solução aquosa residuária. Na impossibilidade prática de quantificar a demanda de tal oxigênio, o mesmo é convencionalmente substituído por substâncias químicas oxidantes que, tendo sua quantidade medida antes e depois do contato com o material em estudo, revelam o poder redutor ou demandador de oxigênio do mesmo (HANSON, 1973; ROCHA *et al.*, 1990 *apud* GERALDINO, 2014, p. 19).

Os curtumes consomem grandes quantidades de água nos processos produtivos, empregam produtos tóxicos como sais de cromo e sulfetos e geram altas cargas de DBO e DQO (PASSOS, 2007, p.1).

A DBO é um indicador que determina indiretamente a concentração de matéria orgânica biodegradável através da demanda de oxigênio exercida por microrganismos através da respiração celular. É uma medida que procura retratar em laboratório o fenômeno que acontece no corpo d'água e também um teste padrão, realizado a uma temperatura constante de 20°C durante um período de incubação também fixo de 5 dias (DERISIO, 1992 *apud* GERALDINO, 2014, p. 20).

3. METODOLOGIA

3.1 - Tipo de estudo

Este estudo consistiu em uma pesquisa experimental de laboratório, abordando o método quantitativo com o objetivo de analisar os parâmetros pH, turbidez, condutividade e DQO de uma amostra de efluente bruto de indústria de curtume de pele bovina e realizar nova análise dos mesmos parâmetros após a amostra de efluente passar pelo experimento de eletrofloculação realizado em laboratório, buscando-se investigar a eficiência do tratamento por eletrofloculação do efluente da indústria de curtume, de acordo com a legislação ambiental vigente no país.

Os parâmetros: pH, Condutividade, Turbidez e DQO, foram analisados analiticamente fazendo sempre os resultados das análises em triplicatas, tirando os valores dispersos de confiabilidade e verificação de resultados usando o teste de Grubbs. As metodologias utilizadas para veracidades dos parâmetros físico e químicos foram baseadas nos procedimentos de análises do Standard Methods for Examination of Water & Wasterwater (APHA, 2005).

3.2 – Amostra

Foram fornecidas para a pesquisa, oito amostras que totalizam 2 litros de efluente bruto (não tratado) de uma indústria de curtume de pele bovina localizada no interior de Goiás, resultante do processo de remolho, coletados em frascos de vidro âmbar e armazenando em local refrigerado.

Cada uma das oito amostras foi coletada em diferentes dias conforme a tabela 2 abaixo e armazenadas em frascos diferentes separados por dia de coleta revestidos com papel alumínio com um volume de 250 ml de efluente em cada frasco:

Relação Data – Amostra							
22/02/17	24/02/17	27/02/17	24/03/17	27/03/17	28/03/17	29/03/17	31/03/17
Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8

Tabela 2: Datas de coleta de cada uma das amostras de efluente bruto.

As amostras de efluente bruto foram submetidas ao experimento da eletrofloculação realizado em laboratório. O efluente resultante do processo de eletrofloculação apresentou três fases distintas no interior do reator: sobrenadante (resultante da flotação dos sólidos), efluente

clarificado (localizado entre o sobrenadante e o sedimento) e sedimento. As amostras foram extraídas do efluente clarificado, descartando-se o sobrenadante e o sedimento através da filtração por filtro de papel. Foram obtidas após o processo, oito amostras de 100 ml cada, armazenadas em balão volumétrico fechado e revestidos com papel alumínio.

A preservação de todas as amostras foi realizada através de resfriamento de 4-2°C, desde a coleta até as devidas análises em laboratório. Analisou-se todas as amostras em um tempo máximo de dois dias devido o risco de oxidação de componentes para não prejudicar os resultados.

O experimento da eletrofloculação foi realizado após um prazo máximo de 7 dias depois da coleta das amostras de efluente bruto. Contudo, depois do processo de eletrofloculação, o tempo para análises de pH, Condutividade, Turbidez e Demanda Química de Oxigênio foi de aproximadamente 48 horas.

3.3 – Caracterização dos parâmetros físico-químicos

A caracterização dos parâmetros pH, Condutividade, Turbidez e DQO das amostras foi realizada no laboratório de química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), Campus Itumbiara. Inicialmente, foi feita a calibração dos aparelhos para análises físicas e químicas do efluente bruto. Para isso, realizou-se uma relação e a separação de todas as vidrarias e reagentes necessários para a calibração de cada um dos aparelhos responsáveis pela determinação dos parâmetros físicos e químicos.

Determinação de pH

As análises de pH para o efluente de curtume são importantes em diversas etapas do tratamento, seja por eletrofloculação ou em outros métodos de tratamento convencional, pois se o efluente estiver muito ácido ou muito básico (valores de pH baixo e alto, respectivamente) podem gerar impactos significativos sobre os corpos receptores.

As medições de pH foram feitas utilizando o método eletrométrico, utilizando o pHmetro digital portátil (ADWA AD11). Para calibração do pHmetro portátil, foi retirada uma alíquota dos frascos de calibração, que estavam sobre refrigeração na geladeira da instituição, das solução tampão 4 e 7 dentro de um béquer de 100 mL, no intervalo de cada medição lavou-se o eletrodo com água deionizada e secou-os com toalha de papel. Para as medições de pH, foram feitas as análises de oito amostras, todas elas em triplicatas, submetendo o pHmetro até o efluente até que houvesse a linearidade do resultado. No intervalo das medições o eletrodo foi lavado com água destilada e secado com papel toalha.

Determinação de Condutividade Elétrica

A importância de se estudar a condutividade elétrica em efluentes, é devido ao fato desta ser um bom indicador de íons e concentrações de minerais no efluente evidenciando que, quanto maior a quantidade de íons presentes no efluente, maior será os resultados de condutividade, e vice-versa.

As leituras de Condutividade Elétrica foram realizadas pelo aparelho Condutivímetro CD-4301 da marca LT Lutron, com leituras de 20 a 200 mS.

Para calibração do parelho foi utilizado padrão de cloreto de potássio na concentração 0,01M, correspondente ao valor de $1,41 \text{ mS cm}^{-1}$. As leituras foram feitas com padrões analíticos de cloreto de potássio nas concentrações 0,1M (equivalente a $12,9 \text{ mS.cm}^{-1}$) e 0,2M (equivalente a $24,8 \text{ mS.cm}^{-1}$), realizados separadamente em béqueres de 50 mL.

Para as medições de condutividade, foi mergulhado o eletrodo do condutivímetro dentro dos oito béqueres de efluente bruto, segurando na vertical até que o aparelho apresentasse um valor contínuo no resultado, todos em triplicata. No intervalo das medições das amostras, o eletrodo foi lavado com água destilada e secado com toalha de papel.

Determinação de Turbidez

Analisar a turbidez é importante para determinar a presença de materiais em suspensão, desde as partículas maiores que se depositam no fundo do efluente, até as que ficam por mais tempo no meio da amostra, como as partículas coloidais. O excesso na turbidez diminui muito a entrada de luz na água, reduzindo a fotossíntese dos organismos aquáticos microscópicos.

Para a determinação de turbidez, utilizou-se o aparelho turbidímetro AP200 IR, da marca PoliControl. As análises foram realizadas através do método nefelométrico, conforme indicação do manual do aparelho turbidímetro. A calibração foi realizada com soluções analíticas padrões de Formazina 4000 NTU diluídas em cubetas padrão AP 2000 IR, nas concentrações: 0,10 NTU, 20 NTU, 100 NTU, 800 NTU, já disponíveis no kit do aparelho.

Nas medições de Turbidez de todos os oito efluentes, foi realizada a limpeza dos tubos com água destilada antes de colocar cada efluente para análise, assim as amostras foram adicionadas dentro dos mesmos tubos de ensaio com refluxo fechado, separadamente, logo após os tubos de ensaio foram limpos por fora com papel toalha para evitar erros de leitura do aparelho, colocou-se os tubos dentro do aparelho e anotou-se todas as respostas.

Determinação da Demanda Química de Oxigênio – DQO

A Demanda Química de Oxigênio é um dos parâmetros mais importantes em análises de caracterização para diversos tipos de efluentes industriais, devido a sua eficiência na

avaliação da quantidade de Oxigênio Dissolvido (OD) através da oxidação química do Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido, sendo eficaz na observação da degradação da matéria orgânica.

Para determinação do DQO utilizou-se o método descrito pelo Laboratório de Saneamento Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, que foi retirado, com uma linguagem mais simplificada, do Standard Methods for Examination of Water & Wasterwater (APHA, 2005). De acordo com esse método para calcular-se a DQO no espectrofotômetro é necessário realizar antes a digestão do efluente nas soluções analíticas de Dicromato de Potássio, Sulfato de mercúrio e Ácido Sulfúrico + Sulfato de Prata.

Todos os efluentes foram diluídos sobre a fração 1:50, e colocados em balões volumétricos de 100 mL, para deixar os valores dentro do que o espectrofotômetro pode atingir como resultado, que é de 0 – 1500 mg/l O₂.

No preparo da solução de Ácido Sulfúrico + Sulfato de Prata, pesou-se 0,66g de Sulfato de Prata e transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL, deixou descansar por 24 horas, até atingir a temperatura ambiente.

Para preparar a solução de Dicromato de Potássio 0,1N, secou-se 0,6g de Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$) em estufa a 105°C por duas horas aproximadamente, posteriormente foi pesado exatamente 0,4904g e dissolveu-se em cerca de 50mL de água destilada em agitação manual, depois transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e avolumou-se até chegar no menisco.

Da mesma maneira foi feito o preparo da solução de Sulfato de Mercúrio, secou-se 0,6g de Sulfato de Mercúrio PA - $Hg(SO_4)$ em estufa a 105°C por duas horas aproximadamente, posteriormente foi pesado exatamente 0,4904g e dissolveu-se em cerca de 50mL de Água Destilada em agitação manual, depois transferiu-se para balão volumétrico de 100 ml e avolumou-se até chegar no menisco.

No preparo da solução para digestão, adicionou-se 0,75 mL de Dicromato de Potássio e 0,75 mL de Sulfato de Mercúrio, ao tubo de DQO, com um auxílio de uma micropipeta de volume fixo e uma pera para sucção da solução. Em seguida, adicionou-se 3,5 mL da solução de Ácido Sulfúrico + Sulfato de Prata, ao tubo de DQO, também com o auxílio da micropipeta de volume fixo. Logo após a adição das soluções, adiciona-se 2,0 mL da amostra de efluente bruto diluída em Água Destilada, ao tubo de DQO, com o auxílio da micropipeta de volume fixo.

Preparou-se também o branco, adicionando-se 2,0 mL de água destilada a um outro tubo de DQO, contendo 3,5 mL Ácido Sulfúrico + Sulfato de Prata, 0,75 mL Dicromato de

Potássio e 0,75 mL Sulfato de Mercúrio. Com isso, fechou-se perfeitamente todos os tubos de DQO e agitou-se bem para completa homogeneização do conteúdo.

Com todas as amostras para análises em tubos de DQO prontas, levou-se ao bloco digestor com a temperatura exata de 150°C, deixou-se por 120 minutos para digestão. Finalizados o tempo desejado desligou-se o bloco digestor e deixou-se por algumas horas até que os tubos resfriassem a temperatura ambiente e estivessem prontos para as análises no espectrofotômetro.

Na calibração do espectrofotômetro foi separado uma solução de Biftalato de Potássio a partir de uma solução com concentração de 12000 mg O₂L⁻¹, com essa solução, foram diluídas os padrões com valores de DQO de 100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 5000, 7000, 9000, 11000, 12000 mgO₂.L⁻¹ e levados ao bloco digestor, onde ficaram em 150°C por 120 minutos. Após resfriar os frascos à temperatura ambiente, colocou-se os mesmos dentro do Espectrofotômetro para fazer a devida calibração.

Com os tubos de DQO já resfriadas ligou-se o espectrofotômetro devidamente calibrado para fazer as leituras, com comprimento de onda de 620nm conforme consta no manual do aparelho. Foi colocado primeiramente, a água destilada digerida (branco) para zerar o equipamento. Logo após colocou-se os outros tubos de DQO, individualmente, com as amostras para obter-se os resultados do aparelho.

3.4 - Reator e experimentos da eletrofloculação

Para realização dos experimentos de eletrofloculação foi montado no laboratório do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, campus Itumbiara, um reator de bancada, em sistema de batelada (ligando e desligando o reator a cada troca de amostra). Para a montagem do reator, foi utilizado um béquer de vidro com volume de 250 ml. Utilizou-se um alicate de bico na parte superior do béquer para dar segurança aos eletrodos, visto que os eletrodos foram colocados na forma vertical, suspenso dentro do béquer e segurados por duas garras grandes na horizontal e em sentidos opostos a uma distância de 4 cm entre eles. Com isso, uniu-se o eletrodo e a fonte ajustável a um multímetro digital para acompanhamento da corrente elétrica. As figuras 13 e 14 ilustram este procedimento.

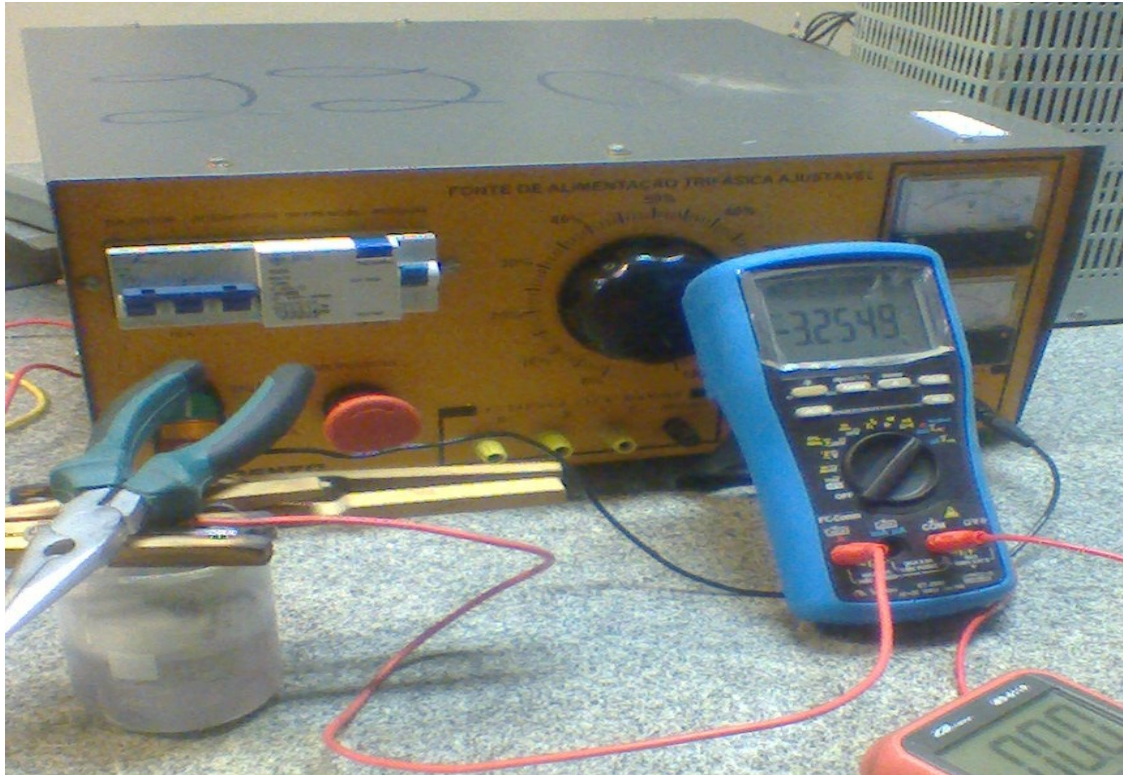


Figura 13: Reator de eletrofloculação (Fonte Própria).



Figura 14: Reator de eletrofloculação (Fonte Própria).

Durante o experimento da eletrofloculação aplicou-se uma corrente elétrica de 3A pelo meio aquoso (efluente), pela fonte de alimentação trifásica DL 2102 AL, da marca

DELORENZO, durante um tempo estimado de 10 minutos. Os eletrodos foram constituídos de duas placas de alumínio, com altura de 8,5 cm, largura de 2,5 cm, e espessura de 0,5 cm, fazendo a inversão de polaridade entre os eletrodos de uma amostra para a outra para que não houvesse desgaste de apenas um dos eletrodos de sacrifício. Em cada batelada experimental utilizou-se um volume de 200ml de efluente bruto correspondente a cada uma das amostras, totalizando 8 experimentos de eletrofloculação. Os experimentos foram feitos à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C. As figuras 15 e 16 mostram como foi realizado o experimento.



Figura 15: Experimento de eletrofloculação em laboratório. (Fonte Própria).



Figura 16: Experimento de eletrofloculação em laboratório. (Fonte Própria).

Ao final de cada procedimento de eletrólise, a amostra apresentou 3 fases distintas, o efluente sobrenadante, o efluente clarificado e o efluente sedimentado. As novas amostras foram extraídas do efluente clarificado, para realizar a separação, pegou-se uma alíquota de 50 mL do efluente clarificado e colocou-se em um novo béquer de 250 mL, passando por um papel filtro quantitativo de diâmetro de 12,5 cm, e porosidade 3 micras, descartando-se o sobrenadante e o sedimento através da filtração pelo mesmo papel filtro qualitativo. As figuras 17 e 18 ilustram esse procedimento.

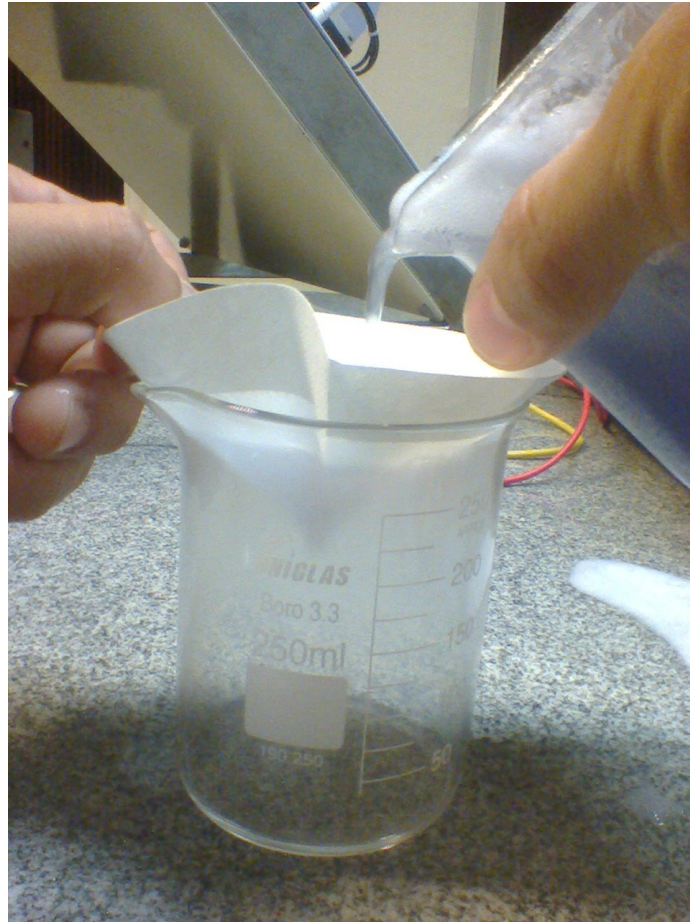


Figura 17: Filtração do efluente após o processo da eletrofloculação. (Fonte Própria).



Figura 18: Filtração do efluente após o processo da eletrofloculação. (Fonte Própria).

3.5 – Verificação de confiabilidade e rejeição de discrepâncias – Teste de Grubbs

O teste de Grubbs verifica a existência de um valor considerado disperso em cada extremidade do conjunto de respostas (triplicatas). A qualidade das medições de todos os parâmetros (pH, condutividade, turbidez, DQO) tem grande influência na validação dos resultados, com isso para se ter uma confiabilidade dos resultados encontrados, é aplicado o teste de Grubbs. O teste foi aplicado em todos os resultados obtidos nas análises dos parâmetros, tanto no efluente bruto quanto após o experimento da eletrofloculação. O método utilizado para aplicação do teste de Grubbs foi descrito por Oliveira (2008).

Inicialmente ordenou-se os resultados em ordem crescente, para facilitar a realização dos cálculos. Calculou-se em seguida a média aritmética ($\bar{g}$) e desvio padrão (s) de cada conjunto de triplicatas utilizando as fórmulas 11 e 12 respectivamente, onde g_i refere-se ao valor de cada um dos resultados e n refere-se a número de resultados.

Média Aritmética

$$\bar{g} = \frac{\sum g_i}{n} \quad (11)$$

Desvio Padrão

$$s = \sqrt{\frac{\sum (g_i - \bar{g})^2}{n-1}} \quad (12)$$

Utilizando-se os valores da média aritmética e desvio padrão, calculou-se o valor de Grubbs (G) conforme a fórmula 13, onde g_i corresponde ao menor valor dos três resultados encontrados (triplicata), $\bar{g}$ corresponde a média aritmética e s corresponde ao desvio padrão.

$$G = \frac{|g_i - \bar{g}|}{s} \quad (13)$$

Através da tabela de Grubbs, foi realizada uma conferência de cada um dos valores de Grubbs (G) encontrados em relação aos valores discrepantes de acordo com (n) número de resultados. Como os resultados foram realizados em triplicata, o valor de (n) é igual a três. Para que os resultados encontrados estejam dentro de um padrão de confiabilidade, os valores de Grubbs (G) devem ser menor ou igual ao valor discrepante apresentado na tabela 3.

n	Um valor discrepante	Dois valores discrepantes
3	1,155	-
4	1,481	0,0002
5	1,715	0,0090
6	1,887	0,0349
7	2,020	0,0708
8	2,126	0,1101
9	2,215	0,1492

Tabela 3: Tabela de Grubbs. (OLIVEIRA, 2008).

4. RESULTADOS E DISCUSSOES

Com base nos resultados das análises obtidos ante e após o experimento da eletrofloculação, foram realizadas comparações entre os resultados de cada um dos parâmetros analisados: pH, condutividade, Turbidez e DQO.

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	EFLUENTE BRUTO	EFLUENTE TRATADO
PH	5,76	3,55
CONDUTIVIDADE	18,73	19,44
TURBIDEZ	99,86	4,23
DQO	907,00	643,81

Tabela 4: Resultado da média das análises de todos os parâmetros do Efluente Bruto e do Efluente Tratado. (Fonte Própria).

pH

Após as análises de pH do efluente bruto e do efluente tratado por eletrofloculação, obteve-se as médias das triplicatas de cada uma das oito amostras. O gráfico 2 apresenta estes resultados e o gráfico 3 representa a média dos oito resultados das amostras de efluente bruto e do efluente após o experimento da eletrofloculação.

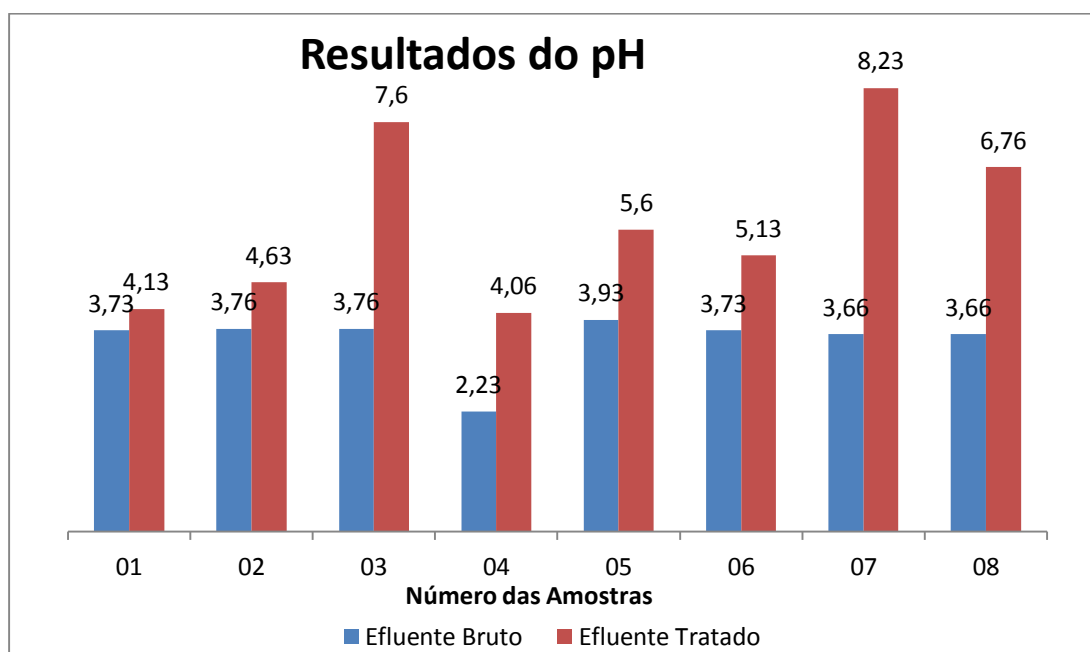


Gráfico 2: Resultados das análises de pH com médias das triplicatas de cada uma das oito amostras (Fonte própria).

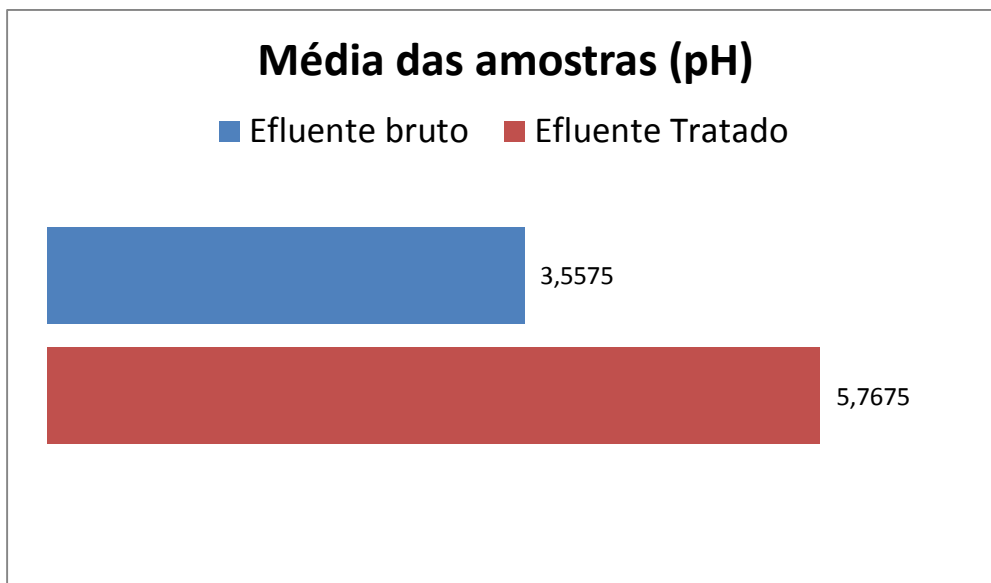


Gráfico 3: Resultados das análises de pH com médias das oito amostras (Fonte própria).

Através dos resultados encontrados no gráfico 3, pode-se observar um aumento de 61.63 % no pH do efluente tratado por eletrofloculação em relação ao efluente bruto. Valores de pH de 0 a 6 indicam soluções ácidas, valores de pH de 8 a 14 indicam soluções alcalinas e valores de pH igual a 7 representam soluções neutras. No gráfico X percebe-se que os valores de todas as amostras de efluente bruto encontram-se abaixo de sete, indicando soluções ácidas, já nas amostras dos efluentes tratados por eletrofloculação, todas obtiveram aumento nos valores de pH e duas das oito amostras (amostras 3 e 7) se tornaram alcalinas depois do experimento, atingindo valores de pH maiores que 7.

A amostra de efluente bruto foi extraída da etapa do remolho e possui alguns componentes químicos, que foram adicionados nesta etapa do processamento do couro ou em etapas anteriores, que favorecem no aumento do pH, como álcalis (por exemplo soda cáustica, bicarbonato de sódio), hipoclorito de sódio, tensoativos, enzimas ou produtos enzimáticos.

O aumento do pH encontrado nas amostras de efluente tratado por eletrofloculação ocorre pois durante o processo eletrolítico (experimento de eletrofloculação), há uma forte interação molecular com os íons haletos presentes no processo e o hidróxido de alumínio presente no eletrodo utilizado no experimento.

Analisando-se outras pesquisas que utilizaram a eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais observa-se que outros autores encontraram resultados semelhantes. GE *et. al.* (2004 *apud* Fornari, 2007), que estudou esta forma de tratamento em efluentes de lavanderia utilizando três placas de alumínio localizadas entre duas placas de titânio como

eletrodos, encontrou em seus resultados um aumento do pH do efluente tratado em relação ao efluente bruto.

Crespilho, Santana e Rezende (2004), aplicaram a eletrofloculação para o tratamento de efluente de indústria de processamento de coco, analisou um experimento de eletrofloculação com inversão de polaridade e comparou-o com outro experimento sem inversão de polaridade e teve como resultado que a inversão diminui a passividade, aumentando a vida útil do eletrodo em até três vezes, fazendo com que a corrente do reator não caia rapidamente e o eletrodo passa a liberar mais alumínio na solução e a formar maior quantidade de grupos hidroxilas, aumentando o pH e aumentando a eficiência de remoção dos poluentes, obtendo assim um fator de elevação do pH.

Segundo a resolução do CONAMA 430/11, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores se atingirem faixas de pH com valores entre 5 e 9. Analisando-se os resultados encontrados nesta pesquisa, observa-se que as amostras 03, 05, 06, 07 e 08 atingiram valores de pH permitidos pela resolução do CONAMA 430/11, após o experimento de eletrofloculação, indicando que 62,5% das amostras de efluentes tratados por eletrofloculação apresentaram resultados de pH dentro dos padrões de lançamentos de efluentes. Quando os valores de pH saem do limite de lançamento, indicam a possibilidade de substancias em suspensão e da precipitação de sólidos dissolvidos se transformarem em sólidos insolúveis com o aumento da temperatura ambiente, fazendo com que as taxas de crescimento de micro-organismos importantes afetem a digestão anaeróbica do Iodo bruto, sendo assim agressivas para o meio ambiente. Portanto, a utilização da eletrofloculação para tratamento de efluentes de indústria de curtume mostrou-se eficaz na análise do parâmetro pH.

Condutividade Elétrica

Após as análises de Condutividade Elétrica do efluente bruto e do efluente tratado por eletrofloculação, obteve-se as médias das triplicatas de cada uma das oito amostras. O gráfico 4 apresenta estes resultados e o gráfico 5 representa a média dos oito resultados das amostras de efluente bruto e do efluente após o experimento da eletrofloculação.

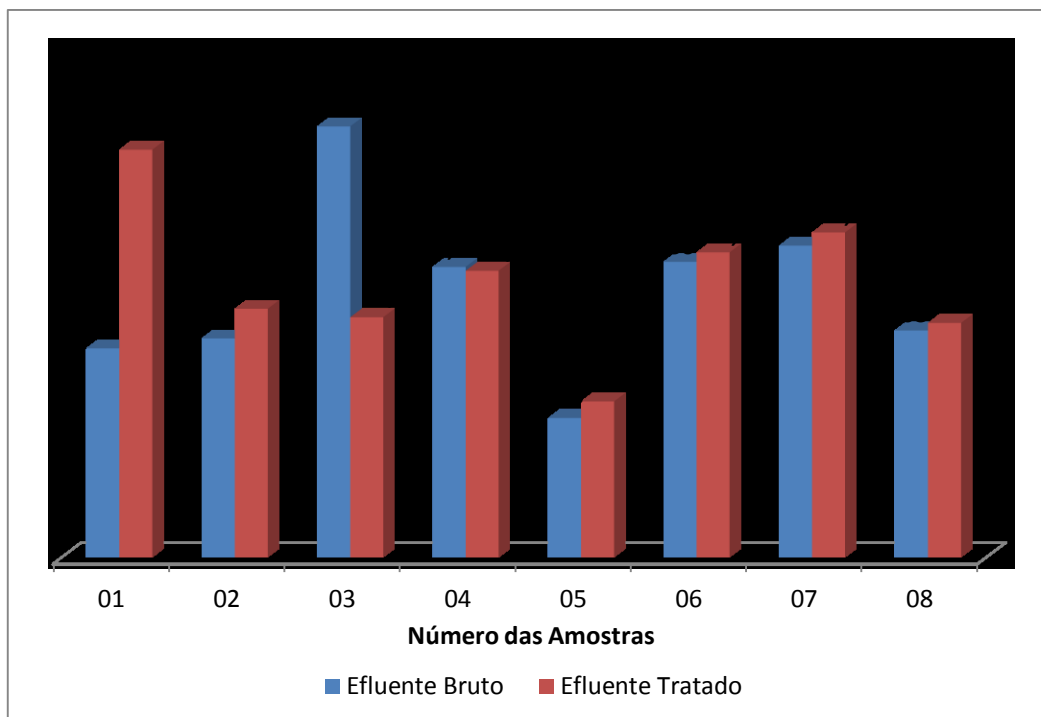


Gráfico 4: Resultados das análises de condutividade elétrica com médias das triplicatas de cada uma das oito amostras (Fonte própria).

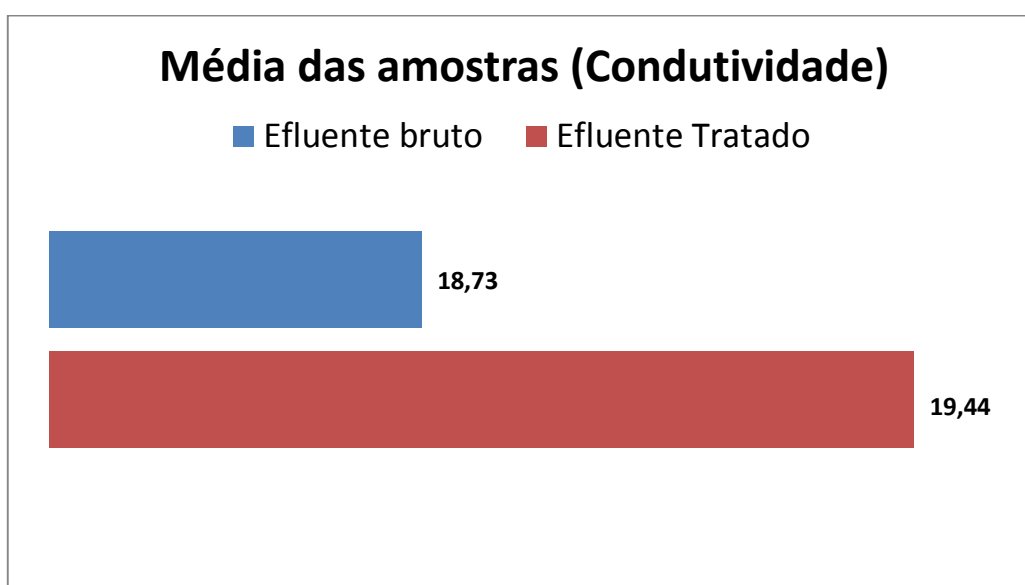


Gráfico 5: Resultados das análises de condutividade elétrica com médias das oito amostras (Fonte própria).

Observa-se através dos gráficos que nas amostras três e quatro houve uma redução da condutividade elétrica do efluente após o experimento da eletrofloculação enquanto no restante das seis amostras houve um aumento da condutividade elétrica, considerando a média de todas as amostras, obteve-se um aumento de 3,79% em relação ao efluente bruto. Analisando a diferença que houve nos resultados das amostras 03 e 04, pode-se relacionar a

qualidade da amostra, considerando também que haja alguns sais que não se dissolveram totalmente no efluente tratado ocasionando a diminuição da condutividade elétrica da amostra, depois do processo de eletrofloculação.

O efluente gerado nesta etapa do processamento do couro (remolho) é caracterizado pelas altas concentrações de sais, como o cloreto de sódio, que são utilizados para conservação das peles, fazendo com que elas não apodreçam até o início de seu processamento. Percebe-se então que o efluente bruto possui uma condutividade elétrica menor, isso se dá devido aos sais que não estão totalmente dissolvidos no efluente, fazendo com que os íons fiquem agrupados, compactados no efluente bruto. Após o experimento da eletrofloculação, observa-se que nas amostras 01, 02, 05, 06, 07 e 08 houve um aumento na condutividade elétrica, este aumento é explicado devido aos sais que são mais bem dissolvidos durante o experimento, fazendo com que os íons da amostra estejam mais dispersos dentro do sistema.

A presença de sais e a alta condutividade elétrica do efluente podem ajudar durante o processo de eletrólise da água que ocorre no experimento da eletrofloculação, fazendo com que haja um menor consumo de energia elétrica já que o efluente de curtume é bom condutor de energia, demonstrando que a eletrofloculação mostra-se viável para o tratamento deste tipo de efluente.

Turbidez

Após as análises de Turbidez do efluente bruto e do efluente tratado por eletrofloculação, obteve-se as médias das triplicatas de cada uma das oito amostras. O gráfico 6 apresenta estes resultados e o gráfico 7 representa a média dos oito resultados das amostras de efluente bruto e do efluente após o experimento da eletrofloculação.

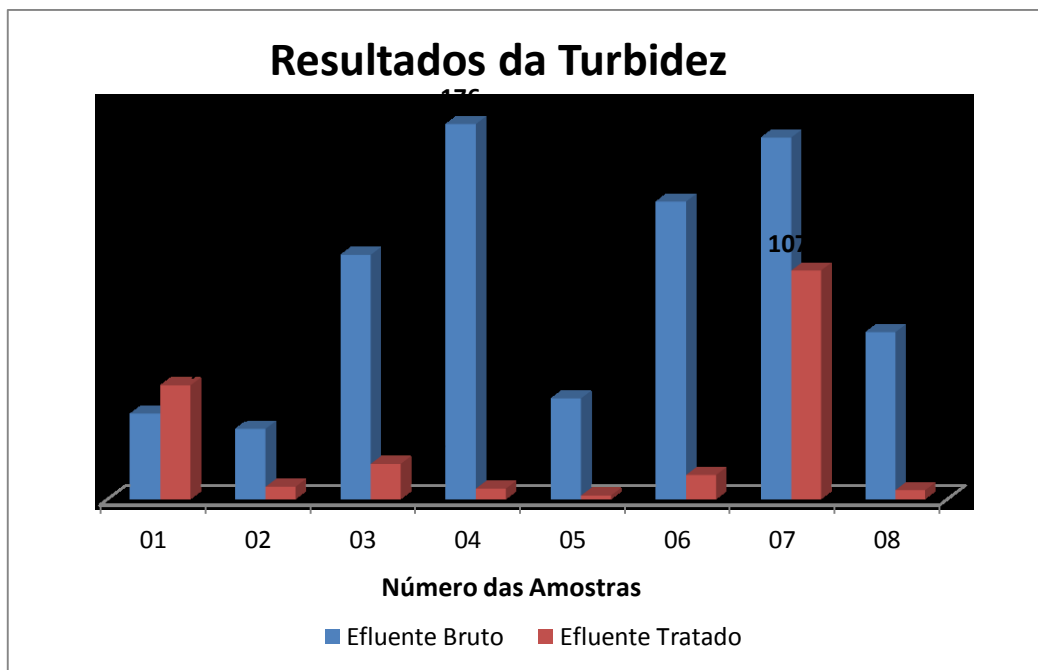


Gráfico 6: Resultados das análises de turbidez com médias das triplicatas de cada uma das oito amostras (Fonte própria).

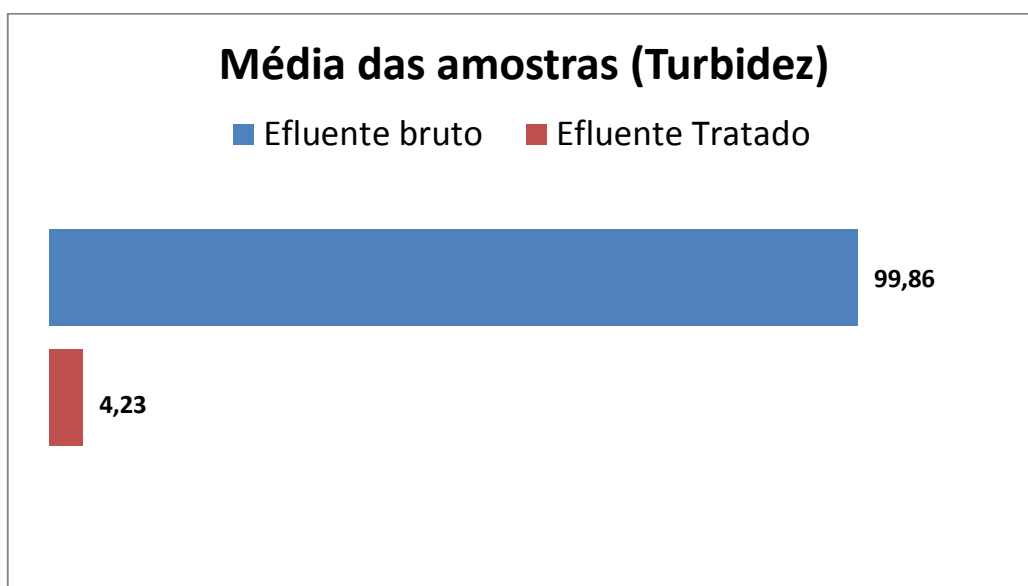


Gráfico 7: Resultados das análises de turbidez com médias das oito amostras (Fonte própria).

Observa-se no gráfico 6, que das oito amostras analisadas, sete delas tiveram uma grande redução nos valores de turbidez e em apenas uma das amostras obteve-se um aumento no resultado do efluente tratado em relação ao efluente bruto, já no gráfico 7, que considera a média dos resultados de todas as amostras, observa-se que houve cerca de 96 % de redução nos valores de turbidez do efluente tratado em relação ao efluente bruto.

Na amostra número 1, constatou-se um resultado diferente do restante das amostras, devido a uma falha no experimento de eletrofloculação, fazendo com que o resultado dessa amostra estivesse fora dos padrões medidos posteriormente.

Soluções que apresentam elevados valores de turbidez têm como características a presença de muita matéria orgânica, inorgânicos e sólidos suspensos que fazem com que a água apresente uma cor turva impedindo a passagem da luz.

Durante o experimento, a presença do hidróxido de alumínio, que é um coagulante natural, gera uma desestabilização do sistema fazendo com que a matéria orgânica, os sólidos suspensos, detergentes, gorduras, óleos e graxas presentes no efluente se aglutinem formando flocos. Estes flocos são separados do restante do efluente pelo processo da filtração, removendo as impurezas e tornando a cor do efluente clarificado.

Analisando-se outras pesquisas que utilizaram a eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais observa-se que outros autores encontraram resultados semelhantes. Crespilho, Santana e Rezende (2004), estudaram esta forma de tratamento em efluentes de indústria de processamento de coco, utilizando eletrodos de Alumínio, obteve-se remoção de turbidez de aproximadamente 93% em relação ao efluente bruto. Com esse dado estatístico do processamento de coco, pode-se obter uma aproximação de turbidez da presente pesquisa que chegou a ter 96% de redução do efluente tratado em relação ao efluente bruto.

A redução da turbidez encontrada no efluente tratado por eletrofloculação mostrou que essa técnica é eficaz para o tratamento de efluente de indústria de curtume, pois o excesso de turbidez na água diminui muito a entrada de luz, reduzindo a fotossíntese dos organismos aquáticos microscópicos, prejudicando o meio ambiente.

DQO

O gráfico 8 apresenta os resultados das análises de DQO, e o gráfico 9 representa a média dos resultados das amostras de efluente bruto e do efluente após o experimento da eletrofloculação.

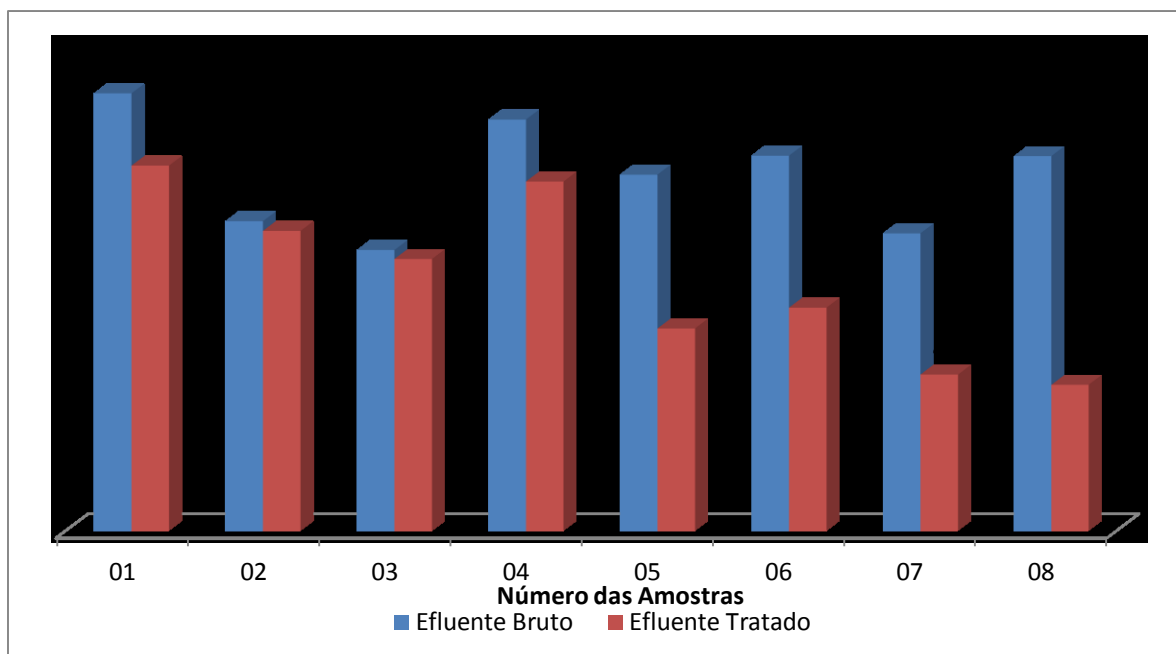


Gráfico 8: Resultados das análises de DQO com médias das triplicatas de cada uma das oito amostras (Fonte própria).

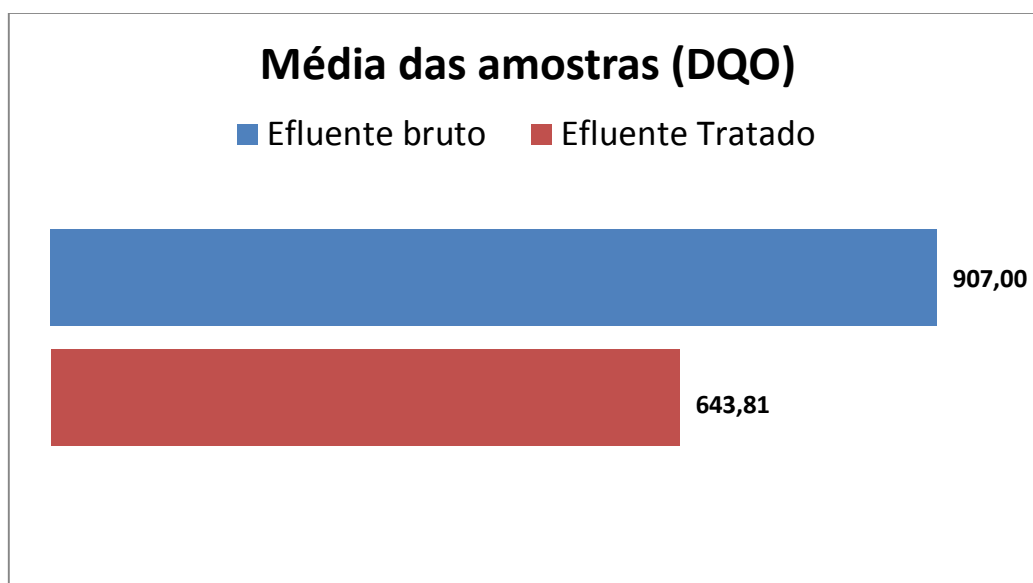


Gráfico 9: Resultados das análises de DQO com médias das oito amostras (Fonte própria).

Percebe-se que os resultados de todas as oito amostras apresentaram uma redução nos valores de DQO, o gráfico 9 apresenta a média de todos esses oito totalizando uma redução de 40,88% do efluente tratado em relação ao efluente bruto.

O efluente bruto é caracterizado pela alta carga de matéria orgânica e inorgânica, fazendo com que os resultados de DQO sejam elevados. Durante o processo da

eletrofloculação, a matéria orgânica presente no efluente bruto foi flotada e decantada e depois separada do restante do efluente através da filtração. Dessa forma, o efluente tratado passa a possuir uma menor quantidade de matéria orgânica, demandando uma menor quantidade de oxigênio dissolvido para a degradação desta matéria orgânica, com isso reduzindo os valores de DQO.

Analisando outras pesquisas que utilizaram a eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais observa-se que outros autores encontraram resultados semelhantes. Daneshvar e colaboradores (2006 *apud* Santos, 2015) estudaram esta forma de tratamento para a descoloração da solução do corante laranja II, utilizando eletrodos de ferro e obtiveram eficiência na remoção de DQO de 84%.

Silva et. al. (2000 *apud* Geraldino, 2014), estudando a aplicação da eletrofloculação em efluente de uma indústria de laticínios, com a utilização de eletrodos de ferro e alumínio, chegaram a um resultado que variou de 70 a 80% no percentual de redução de DQO, com o uso de pH 4,5 (Ferro) e pH 6 (Alumínio), redução esta que é bem próximo aos resultados da presente pesquisa.

A Demanda Química de Oxigênio é um dos parâmetros mais importantes em análises de caracterização para diversos tipos de efluentes industriais, é frequentemente utilizada na detecção de poluição de águas naturais e residuárias, pois é um parâmetro que estima a quantidade de Oxigênio Dissolvido que será consumido na degradação da matéria orgânica presente no ambiente aquático ou em solução aquosa residuária. Com os resultados obtidos nesta pesquisa, observou-se a eficácia do tratamento de efluente de indústria de curtume através da eletrofloculação, que reduziu os níveis de poluição do efluente que será lançado nos corpos receptores.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A água disponível no nosso meio é muito importante para a vida na terra, por isso devem ser criadas técnicas menos agressivas para a devolução dos recursos hídricos nos corpos receptores. O experimento da eletrofloculação para tratamento de efluentes de curtume é uma técnica promissora para a redução de matéria orgânica presente nos efluentes industriais, fazendo com que o resultado do tratamento seja satisfatório para o meio ambiente. Esta técnica mostrou-se eficiente para a remoção de poluentes oriundos do processamento do couro, fazendo com que os parâmetros pH, condutividade, turbidez e DQO analisados antes do experimento obtivessem resultados satisfatórios depois do tratamento.

Apesar de ser constatado que a eletrofloculação é um processo eficaz, este tipo de tratamento possui algumas desvantagens como a necessidade de substituição dos eletrodos de sacrifício, onde é gerada uma película de óxido impermeável sobre o ânodo reduzindo a eficiência na unidade (passivação), pois na oxidação os eletrodos deixam de ser bons condutores de corrente elétrica.

Mesmo com desvantagens, o processo da eletrofloculação apresenta inúmeras vantagens não apresentadas por outras técnicas de tratamento de efluentes sendo uma alternativa promissora para atendimento à legislação ambiental. A tecnologia de tratamento físico-químico pelo processo eletrolítico apresenta um controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais, os flocos formados neste processo são mais estáveis, podendo ser melhor removidos por filtração, remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação, é um processo que requer equipamentos simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada. Mas a principal vantagem desta técnica, encontrada nesta pesquisa, é a ausência do uso de produtos químicos utilizados para a coagulação e flotulação do efluente, minimizando o impacto negativo causado pelos produtos químicos ao meio ambiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. (American Public Health Association). **Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21^a Ed. Washington – DC. Disponível em: <http://www.standardmethods.org/subscribe/?CFID=8401025&CFTOKEN=56974019>

AMARAL, Luciani A. **Alternativas para o tratamento de resíduos de couro curtido ao cromo - hidrólise enzimática e ação bacteriana**. Dissertação (mestrado). Universidade federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS, 2008. Disponível em: <http://biblioteca.versila.com/15719633/alternativas-para-o-tratamento-de-residuos-de-couro-curtido-ao-cromo-hidrolise-enzimatica-e-acao-bacteriana>.

BORBA, Fernando H. **Aplicação dos processos foto-fenton e eletrofloculação no tratamento de efluentes de curtume**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Oeste do Paraná. Toledo - PR, 2010. Disponível em: http://projetos.unioeste.br/posmedia/File/eng_quimica/Fernando.pdf

BRITO, A.L.F; MUNIZ, A.C.S; PRASAD,S. Curtimento mineral de peles de peixes tilápia do Nilo. **Revista Interação**. Campina Grande, PB. N. 02, p.45-54, março 2003. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/228821387_CURTIMENTO_MINERAL_DE_PELAS_DE_PEIXES_TILAPIA_DO_NILO_Oreochomis_niloticus

CHAGURI, Milena P. **Utilização de escamas de Eichhornia crassipes no tratamento de efluente de curtume de peles de tilápias**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Aquicultura. Jaboticabal - SP, 2010. Disponível em: http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/86744/chaguri_mp_me_jabo.pdf?sequence=1

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>

CRESPILHO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Quim. Nova**. Vol. 27, No. 3, 387-392, 2004. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol27No3_387_04-AR03146.pdf

DIAS, Silvia E. V. et al. Resíduos e efluentes gerados pelos curtumes de franca: uma análise considerando as novas exigências internacionais. **Revista Eletrônica “Diálogos**

Acadêmicos”. V. 07, nº 2, p. 49-66, JUL-DEZ, 2014. Disponível em: http://www.semar.edu.br/revista/downloads/edicao7/artigo4_ResiduosCurtumeFranca.pdf

FABRIS, Caroline, B.; MARMENTINI, Vilmar Jr. **Avaliação da concentração residual de ferro em efluente têxtil tratado por eletrofloculação**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira - PR, 2013. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/1084>

FORNARI, Marilda M. T. **Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Oeste do Paraná. Toledo - PR, 2007. Disponível em: http://www.unioeste.br/eq/peq/dissertacoes/marilda_menchon_tavares_fornari.pdf

GERALDINO, Henrique C. L. **Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente da indústria de laticínio**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Sudoeste da Bahia. Itapetinga - BA, 2014. Disponível em: <http://www.uesb.br/ppgca/dissertacoes/2014/Geraldino.pdf>

GOBBI, Lorena C. A. **Tratamento de água oleosa por eletrofloculação**. Dissertação (mestrado). Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus - ES, 2013. Disponível em: http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/nometese_361_LorenaGobbi.pdf

GUTTERRES, Marilis. **Desenvolvimento Sustentável em Curtumes**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Trabalho apresentado no XVI Encontro Nacional da ABQTIC em Foz do Iguaçu, 2003. Disponível em: <http://www.ppgeq.ufrgs.br/projetos/curtumes/Arqs/Gutterresigua%E7uN2.pdf>

LSA, Laboratório de Saneamento Ambiental. **Metodologias de análises de águas e efluentes líquidos**. Disponível em: <http://www.ctec.ufal.br/professor/elca/DQO.%20QA2.2008.pdf>

MEDEIROS, Sófocles Borba de. **Química Ambiental**. 3ª ed. Revista e ampliada. Recife, 2005.

OLIVEIRA, Elcio C. **Comparação das diferentes técnicas para exclusão de “Outliers”**. Enqualab – 2008, Congresso da Qualidade em Metrologia Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP. Disponível em: <http://www.vertent.net/remesp/enqualab2008/cdrom/pdf/TT001.pdf>

PACHECO, José Wagner F. **Curtumes**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/curtumes.pdf>

PASSOS, Joana B. **Reúso de água: uma proposta de redução do consumo de águas em curtumes**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS, 2007. Disponível em: http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/12546/0006286_78.pdf?...

SANTOS, Bruna Souza. **Sistema de tratamento híbrido utilizado na remoção do corante reativo 5g de um efluente têxtil sintético**. Dissertação (mestrado). Universidade tecnológica federal do Paraná. Medianeira - PR, 2015. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1274/1/MD_PPGTAMB_M_Santos%2C%20Bruna%20Souza%20dos_2015.pdf

SCHRANK, Silvia G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação**. Tese (doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC, 2003. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/85483>

SISNAMA - Sistema Nacional do Meio Ambiente. **Criação do CONAMA**: Lei 6938/81 Regimento Interno CONAMA, Portaria MMA Nº 452/2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>

SPIRO, Thomas G. ; STIGLIANI, William M. **Química Ambiental**. Ed. Pearson. 2ª ed. São Paulo-SP. 2009.