



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

II-079 - ANÁLISES DAS CONCENTRAÇÕES DE CROMO E SULFATO NO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE COURO CURTUME SANTO AGOSTINHO, JUAZEIRO DO NORTE, CE

Adeliany Pereira Soares ⁽¹⁾: Graduada em Recursos Hídricos/Saneamento Ambiental pelo Instituto Centro de Ensino Tecnológico CENTEC – Cariri (2003).

Maria Gorethe de Sousa Lima: Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1998). MSc. em Engenharia Civil, sub-área Engenharia Sanitária pela Universidade Federal da Paraíba (2001). Professora e Coordenadora do Curso de Recursos Hídricos/Saneamento Ambiental do Instituto Centro de Ensino Tecnológico – CENTEC.

Marcelo Mendes Pedroza: Graduado em Química Industrial pela Universidade Federal da Paraíba (1997). MSc. em Engenharia Civil, sub-área de Engenharia Sanitária pela Universidade Federal da Paraíba (2000). Professor do Instituto Centro de Ensino Tecnológico - CENTEC.

Luciano de Andrade Gomes: Graduado em Recursos Hídricos / Saneamento Ambiental pelo Instituto Centro de Ensino Tecnológico do Cariri - CENTEC (2002). Especialista em Planejamento Urbano e Gestão Ambiental pelo CEFET – CE (2004) . Colaborador do Instituto CENTEC.

Maria Aelinalda Nunes da Silva: Graduada em Recursos Hídricos/Saneamento Ambiental. Instituto Centro de Ensino Tecnológico CENTEC – Cariri (2001).

Endereço ⁽¹⁾: Rua Antônio Ferreira de Souza, 148 Bairro Brejo Seco CEP: 63031-700 Juazeiro do Norte – Ceará. Fone: (0**88) 572 0489 / (088) 99594087 / Fax: (0**88) 566 4044



luciano@centec.org.br

RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de determinar as concentrações de cromo e sulfato, como também verificar a eficiência da Estação de Tratamento de Esgotos – ETE, Curtume Santo Agostinho, município de Juazeiro do Norte-CE, que possuía sistema de tratamento essencialmente físico-químico a níveis primário e terciário. As amostras para as análises foram coletadas em três pontos: Caixas de areia e gordura (P1), Tanque de equalização dos banhos e oxidação de sulfetos (P2) e Saída do efluente para o sistema coletor de esgoto municipal (P3). Na caracterização do efluente da indústria, foram realizadas as análises das seguintes variáveis: Demanda Química de Oxigênio - DQO, Nitrogênio Amoniacal, Alcalinidade, Sólidos Sedimentáveis, pH, Temperatura, Óleos e Gorduras e Turbidez que foram realizadas no LAE – Laboratório de Análises de Águas e Efluentes, (Instituto CENTEC); e Cromo, Ferro e Sulfato, realizados nos laboratórios de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, (Campos do PICI) e Fertilidade do Solo, Universidade Federal da Paraíba, (Campus III). Todas as determinações seguiram procedimentos padrões descritos em APHA *et al.* (1992). Com o auxílio da planilha eletrônica EXCEL 97 foram realizadas análises gráficas de variação espaço-temporal nos dados amostrais dos ensaios estudados. Com base nos resultados obtidos foi verificado que a ETE do Curtume Santo Agostinho, apresentou elevadas concentrações de cromo e nitrogênio amoniacal, não atendendo desta forma as Diretrizes da Portaria 154/2002 da SEMACE – Superintendência de Meio Ambiente do Estado do Ceará, que regulamenta o padrão de lançamento de efluentes industriais em redes coletoras de esgotos, comprometendo desta forma o sistema de lagoas de estabilização do município de Juazeiro do Norte, CE, que possui

mecanismos de remoção de matéria orgânica predominantemente biológico gerenciados pela CAGECE – Companhia de Água e Esgoto do Ceará.

PALAVRAS-CHAVE: cromo, sulfato, efluentes industriais, padrão de lançamento, lagoas de estabilização.

INTRODUÇÃO

Atualmente o setor industrial diante do seu desenvolvimento acelerado está sendo cada vez mais estimulado, pela conscientização ecológica mundial, para a busca da redução de um problema que é muito abrangente: a poluição ambiental que é em sua maioria resultante da atividade produtiva.

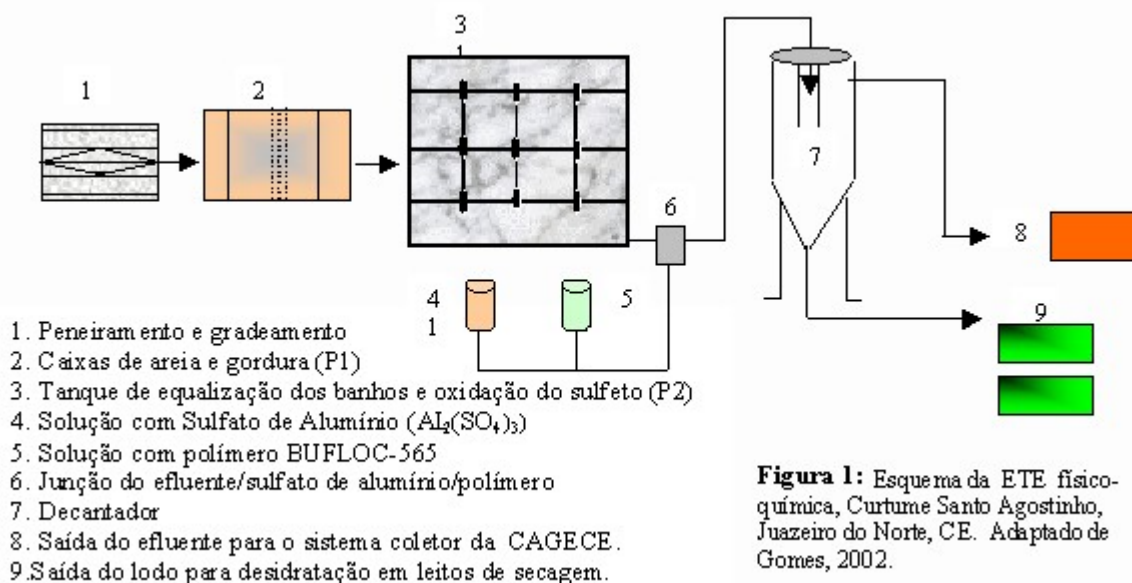
As indústrias coureiras estão entre as indústrias que tiveram que atender as regras impostas pelos órgãos ambientais pois seus despejos contêm um elevado teor de substâncias tóxicas (sais de cromo, sulfeto de sódio, cal livre, etc.) e de material putrescível (proteínas, sangue e fibras musculares) que se lançados em ambientes aquáticos contribuem para sua posterior degradação.

Segundo GOMES (2002), no Estado do Ceará existem várias indústrias que ainda não tratam seus despejos de forma eficiente e lança-os no meio aquático aumentando cada vez mais o grau de poluição e posterior número de doenças de origem hídrica. Na região do Cariri, o rio Salgado, principal corpo receptor da região vem sendo atingido constantemente pelo descarte de despejos industriais e domésticos que comprometem o uso de sua água no abastecimento público, na irrigação, e outros fins.

Desta forma, surge a necessidade de pesquisas voltadas para o desenvolvimento de alternativas de tratamento de despejos industriais viáveis para pequenas e médias indústrias da região do Cariri, bem como de um programa de conscientização ambiental de forma a contribuir à recuperação do referido rio, já que sua bacia é de fundamental importância tanto para o município de Juazeiro do Norte como também para toda região do Cariri. Sendo assim os objetivos deste trabalho foram:

- Determinar as concentrações de cromo e sulfato no efluente da industria de Couro, Curtume Santo Agostinho, Município de Juazeiro Norte, CE.
- Caracterizar o efluente do Curtume Santo Agostinho.
- Verificar se o efluente gerado pelo Curtume Santo Agostinho atende aos padrões segundo as diretrizes da Portaria SEMACE, 154/2002.

METODOLOGIA



Este trabalho foi desenvolvido na estação de tratamento de esgoto (ETE) localizada na indústria coureira, Curtume Santo Agostinho, município de Juazeiro do Norte, CE. A alimentação da ETE era feita com efluentes resultantes dos processos de produção do couro, começando às 6 horas da manhã e terminando às 18 horas. A ETE tratava uma faixa diária de 2,5 l/s, em um período de 12 horas diárias. O monitoramento da estação foi realizado durante os meses de abril, maio e junho, 2003, com a realização de sete coletas, sendo que houve uma alternância dos horários para melhor

comparação dos resultados, pois os despejos provenientes do processo produtivo ocorriam em períodos distintos, com composições diferentes, de acordo com os processos produtivos usados para cada etapa do processamento do couro. Para facilitar o estudo foram demarcados os seguintes pontos: Caixas de areia e gordura (P1), Tanque de equalização dos banhos e oxidação do sulfeto (P2) e Saída do efluente para o sistema coletor do município (P3), conforme mostra a Figura 1. Para a caracterização do efluente foram realizadas as seguintes variáveis analíticas: cromo total, temperatura, potencial Hidrogeniônico (pH), alcalinidade, Demanda Química de Oxigênio - (DQO), óleos e graxas, turbidez, amônia, sólidos sedimentares, sulfato e ferro. Todas as determinações seguiram procedimentos padrões descritos em APHA *et al.*(1992).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DQO – Demanda Química de Oxigênio

As concentrações médias de DQO para os pontos P1, P2 e P3 foram respectivamente 518, 3.244 e 1.624 mg/L. A maior concentração média verificada foi encontrada no ponto P2, podendo ser atribuída ao fato de todos os banhos residuais convergirem para aquele ponto, como mostra a Figura 2.

No entanto, deve ser ressaltado que mesmo tendo sido adicionado oxigênio no tanque de equalização, o que favoreceria o processo de estabilização da matéria orgânica, por bactérias aeróbias, este, em grande parte, era utilizado na oxidação dos sulfetos, reduzindo dessa forma, a eficiência de remoção de matéria orgânica, expressa em DQO.

A DQO remanescente era removida na Estação de Tratamento de Esgotos do município de Juazeiro do Norte, CE, gerenciada pela CAGECE, uma vez que a mesma recebia o efluente da ETE do curtume Santo Agostinho em sua rede coletora.

Segundo estudos realizados por GOMES, 2002, houve uma diferença nos valores detectados nesta pesquisa apresentando eficiência adicional de 22%, fato que pode ser atribuído, as condições e arranjos utilizados no processo produtivo.

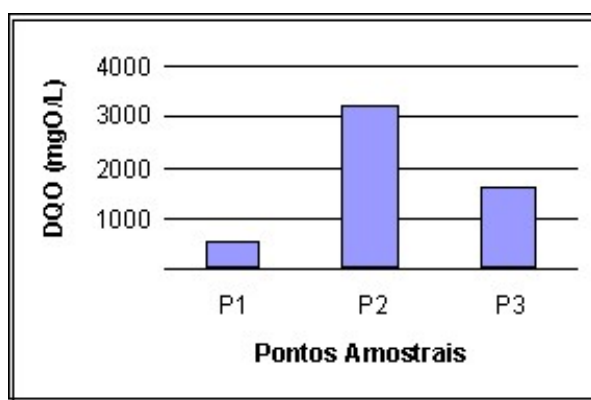


Figura 2: Médias de DQO obtidas na ETE do Curtume Santo Agostinho, Juazeiro do Norte, CE.

Óleos e Graxas

As concentrações médias de óleos e graxas obtidas para os pontos P1, P2 e P3 foram respectivamente 181,7, 178,8 e 33 mg/L de acordo com a Figura 3. As maiores médias foram observadas nos pontos P1 e P2, sendo este fato atribuído ao recebimento, por estes pontos, de elevadas concentrações de gorduras animais, oriundas dos processos de remolho, descalcinação e engraxe, as quais eram posteriormente, removidas durante o tratamento físico – químico, liberando efluentes com teores reduzidos (P3).

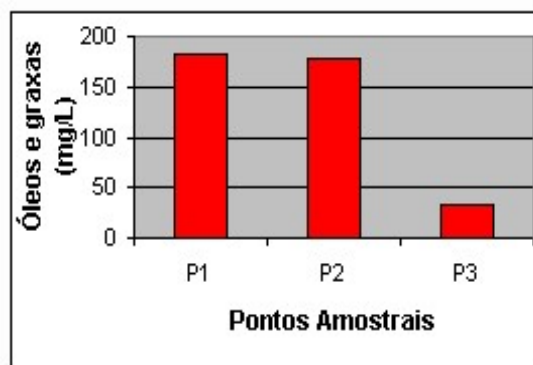


Figura 3: Médias de óleos e graxas obtidas na ETE do Curtume Santo Agostinho, Juazeiro do Norte, CE.

Nitrogênio Amoniacal

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4, as médias encontradas nos pontos P1, P2 e P3 foram respectivamente 57, 318 e 122,5 mgN/L. A maior média encontrada foi detectada no Ponto P2, pois o mesmo, recebe todos os banhos oriundos do processo de descalcinação das fibras de peles que utilizam como descalcante o sulfato de amônio.

A eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, determinada do ponto P2 ao P3 foi de 61%. No entanto, mesmo com esta eficiência, o efluente da ETE ainda apresenta valores acima do máximo permitido pela Legislação Vigente (Tabela 1).

Segundo estudos realizados por GOMES (2002), o sistema possuía eficiência média de remoção de amônia de 37% a partir do ponto P1 ao P3.

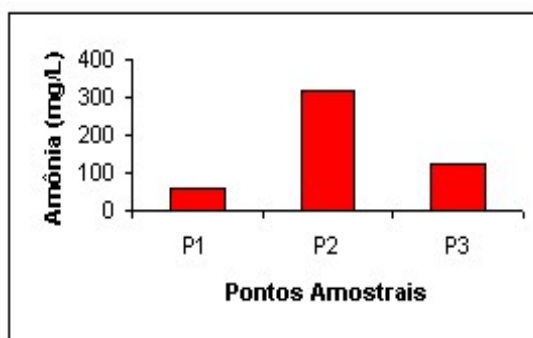


Figura 4: Médias de nitrogênio amoniacal, obtidas na ETE do Curtume Santo Agostinho Juazeiro do Norte, CE.

Cromo

A análise do teor de cromo total (P3 31,5 mgCr/L) mostrou que apesar do curtume utilizar o processo de alto esgotamento de cromo para reduzir sua concentração no banho residual, através do uso de compostos TAMPLEX – CR, a concentração do mesmo, no efluente da ETE, estava acima do máximo permitido pela portaria SEMACE 154/2000 (5,0 mgCr/L).

ANÁLISES COMPARATIVAS

A Tabela 1 apresenta a comparação das medias dos valores obtidos no ponto P3, correspondente ao lançamento do efluente na rede coletora de esgotos da CAGECE - Companhia de Água e Esgotos do Ceará, com os valores máximos estabelecidos pela Portaria SEMACE – Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Estado do Ceará N° 154/2002.

PARÂMETROS ANALISADOS	VALORES ENCONTRADOS	PADRÃO SEMACE LEI N° 154/2002
Temperatura	27 °C	< 40 °C
PH	6,6	6,0 a 10,0
Alcalinidade	194 mg/L	—
Sólidos Sedimentáveis	4,8 mg/L	20 ml/L
Turbidez	112,2 NTU	—
DQO	1.623,7 mg/L	—
Óleos e Graxas	33 mg/L	100 mg/L
Amônia	122,5 mg/L	50 mg/L
Cromo Total (mg/L)	31,5	5,0
Sulfato (mg/L)	17,8	1000
Ferro (mg/L)	3,2	15,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, pode ser verificado que dentre as variáveis analisadas, as únicas que não apresentaram valores dentro dos padrões de lançamento estabelecidos pela Portaria SEMACE N° 154, foram o nitrogênio amoniacal (NH₃) e o cromo (Cr).

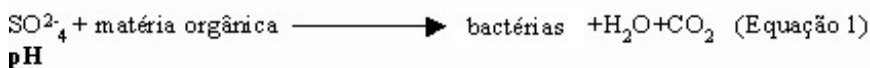
Provavelmente isto pode ser explicado pelo fato do processo de recirculação dos banhos de curtimento não estarem sendo exercidos, bem como pelo fato da média dos valores de pH obtidos no P3 (efluente do decantador) ter sido igual a 6,6, a qual é desfavorável ao processo de precipitação de cromo, já que segundo CLAAS & MAIA (1994) a faixa ótima para que esse processo ocorra é de 8 a 8,5.

Entretanto, deve ser ressaltado, que mesmo considerando que a faixa de pH no decantador tenha sido desfavorável para reações de precipitação de cromo, de acordo com pesquisa realizada por Silva (2003), ocorreu precipitação do mesmo para o lodo, pois seus resultados mostraram concentração de 836 mg/L de cromo no lodo.

Mesmo tendo, as variáveis ferro e sulfato, apresentado valores dentro dos estabelecidos pela Portaria SEMACE N° 154, será feita, a seguir, uma breve discussão referente aos seus resultados.

No caso do ferro o valor obtido foi de 3,2mg/L que pode ser resultante da água utilizada no processamento do couro. O mesmo atende ao padrão de lançamento de acordo com a Legislação vigente que é de 15mg/L.

Quanto a análise de sulfato total, no ponto P3, foi obtido uma concentração de apenas 17,8mg SO₄²⁻/L. Este valor mostra que apesar da utilização de compostos a base de sulfato no processo produtivo do couro, como por exemplo o processo de descalcinação que utiliza o sulfato de amônio e o processo de curtimento que utiliza o sulfato de cromo, como também da utilização do sulfato de alumínio no processo de clarificação, o efluente final apresentou uma concentração de sulfato total baixa; fato que pode ser atribuído a predominância de condições anaeróbias no efluente do curtume e na ausência de nitratos, pois os sulfatos SO₄²⁻, em condições anaeróbias, são reduzidos a sulfetos S²⁻ pela ação das bactérias sulfo-redutoras que são anaeróbias estritas, conforme mostra a Equação 1:



Os valores médios encontrados nos pontos P1, P2, P3, foram respectivamente 6,6, 8,4 e 6,6, conforme mostra a Figura 5. A maior média obtida foi detectada no ponto P2, fato este atribuído à utilização da cal hidratada (Ca(OH₂)) no processo de caleação das peles, que libera para o tanque de equalização (P2) um banho com pH elevado.

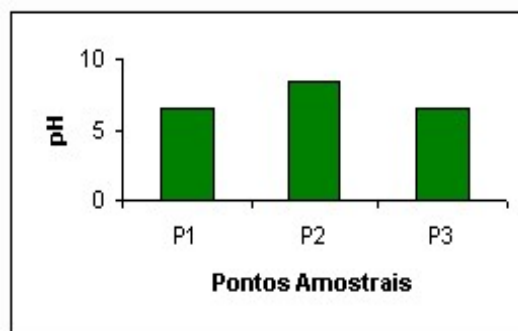


Figura 5 : Médias de pH obtidas na ETE do Curtume Santo Agostinho, Juazeiro do Norte,CE. Alumínio adicionado no tanque

Sólidos Sedimentáveis

A análise da Figura 6 mostra que as médias encontradas nos três pontos estudados foram respectivamente: 6,6, 34,9 e 4,8 ml/L. O fato do ponto P2 ter apresentado o maior valor médio, pode ser atribuído a convergência de todos os banhos provenientes do processo produtivo para o tanque de equalização (P2). A redução no ponto P3 foi decorrente da ação do sulfato de alumínio e do polímero (BUFLOC-565) que ao reagirem com os sólidos formam os flóculos que em seguida decantam e formam o lodo no decantador, sendo portanto, removido do efluente da ETE (P3).

O sistema apresentou uma eficiência de apenas 27% na remoção de sólidos sedimentáveis. No entanto deve ser ressaltado que segundo estudos realizados por GOMES (2002), o sistema apresentou eficiência média de 95%. Esta disparidade dos valores detectados na eficiência da ETE deve-se ao fato dos diferentes horários das coletas, como também em função das características dos banhos nas mais diversas etapas do processamento de couro.

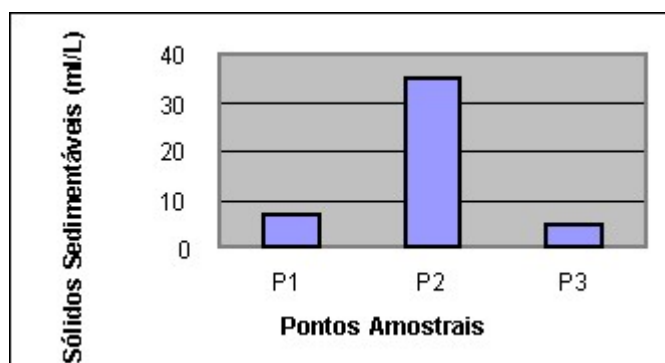


Figura 6: Médias de Sólidos Sedimentáveis obtidas na ETE do Curtume Santo Agostinho, Juazeiro do Norte, CE.

CONCLUSÕES

O Curtume Santo Agostinho possui sistema de tratamento dos seus despejos com processos essencialmente físico-químicos, a níveis primário e terciário.

Quanto aos teores de temperatura, pH, sólidos sedimentáveis, óleos e graxas, ferro e sulfato total, determinados no efluente final da estação de tratamento do Curtume, pôde ser verificado que os mesmos apresentaram valores que se enquadram nos padrões de lançamento estabelecidos pela Portaria da SEMACE N° 154/2002, para que efluentes possam ser lançados na rede coletora.

No entanto, as concentrações das variáveis nitrogênio amoniacal e cromo estavam acima dos valores máximos permitidos pela referida portaria, sendo que através das análises realizadas, pôde ser detectado, que os elevados teores de nitrogênio amoniacal, obtidos, durante todos os experimentos, são decorrentes do uso de sulfato de amônio na etapa de descalcinação das peles, bem como da sua liberação pelas fibras das peles, durante o processo produtivo.

Já com relação ao cromo, pôde ser verificado, mesmo o curtume utilizando o processo de alto-esgotamento, que a elevada concentração do mesmo, no efluente da ETE, pode ser atribuída aos valores de pH (6,6), obtidos no decantador, serem desfavoráveis as reações de precipitação do cromo, já que segundo CLASS E MAIA, 1994, os

valores ótimos para que essa reação ocorra, seria acima de 8,0.

Com base nestes resultados, pode ser concluído que se os efluentes do curtume forem lançados, com as referidas concentrações de nitrogênio amoniacal e cromo, na rede coletora, podem causar danos ao sistema de tratamento de esgotos gerenciado pela CAGECE, já que este, utiliza processos de tratamento puramente biológicos, os quais são afetados principalmente, por concentrações elevadas de metais pesados.

Deve ser ressaltado que o cromo liberado pelo efluente da ETE do curtume, apresenta-se, geralmente, na forma trivalente (Cr^{3+}), já que curtumes utilizam esta forma no processo de curtimento das peles, a qual não apresenta toxicidade tão elevada quanto a forma hexavalente.

Como a ETE da CAGECE é composta por lagoas anaeróbias, facultativas e de maturação, a forma trivalente do cromo (Cr^3) não sofre, na lagoa anaeróbia, oxidação à forma hexavalente, pois segundo BARROS, (2000), ambientes anaeróbios, não são favoráveis a referida oxidação. Entretanto, como o pH da lagoa anaeróbia apresenta valores próximos a neutralidade, o cromo não é removido do efluente, pois para que ocorresse a sua remoção, o mesmo deveria ser precipitado e posteriormente, sedimentado para o fundo da lagoa, necessitando para isso, valores de pH acima de 8,0. Dessa forma, o mesmo será lançado na lagoa facultativa, a qual apresenta zonas aeróbias, favorecendo a reação de oxidação do cromo trivalente ao hexavalente, que corresponde a forma mais tóxica desse elemento, podendo dessa forma inibir o metabolismo das bactérias, reduzindo a eficiência de tratamento da ETE da CAGECE.

Quanto ao alto teor de nitrogênio amoniacal, lançado também na ETE da CAGECE, o mesmo, nas concentrações obtidas, pode ser tóxico aos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica, além do fato da ocorrência do processo de nitrificação, que causa uma demanda de oxigênio nas lagoas facultativas e de maturação.

Vale a pena ressaltar, que o curtume Santo Agostinho, embora liberando efluentes com valores fora dos padrões de lançamento estabelecidos pela Portaria da SEMACE 154/2002, se preocupa com as questões ambientais sempre abrindo espaço para realização de pesquisas, no sentido de minorar os impactos ambientais decorrentes de sua atividade produtiva.

RECOMENDAÇÕES

1. Promover palestras sobre educação ambiental, higiene e segurança de trabalho para todos os funcionários da indústria.
2. Melhorar a arborização para garantir uma boa ventilação evitando o inconveniente do mau cheiro característico que é causado pelas peles não curtidas, amônia, aminas, sulfetos, e carnaças armazenadas no lado externo das instalações da empresa, além de possíveis problemas na ETE.
3. Fazer análises físico-químicas periodicamente no efluente da ETE para avaliar a eficiência do tratamento.
4. Corrigir os valores pH no efluente final da ETE para promover a volatilização da amônia.
5. Utilizar um desencalante isento de compostos nitrogenados.
6. Adotar o processo de recirculação dos banhos de curtimento e depilação, reduzindo desta forma a concentração de cromo e sulfeto no efluente da ETE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA - AWWA – WEF (1992). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th edition. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, Washington D.C. 953p.
2. CLAAS, Isabel Cristina, MAIA, Roberto A.M, (1994), **Manual Básico de Resíduos Industriais e Curtumes**. Porto Alegre, SENAI, 614p.
3. CEARÁ, **RESOLUÇÃO SEMACE Nº 154/2002**, Artigo 02 - Regulamenta os despejos industriais em sistemas coletores de esgotos.
4. GOMES, L. A, (2002). **Caracterização do Efluente da Indústria de Couro, Curtume Santo Agostinho, no Município de Juazeiro do Norte, CE**, In: Monografia Graduação do Curso de Saneamento Ambiental, Instituto Centro de Ensino Tecnológico do Cariri – CENTEC, Juazeiro do Norte, CE, 47p.
5. da SILVA, C. J. C, (2003) **Estudo da Viabilidade do Uso de Lodo de Estação de Tratamento de Despejos de Curtume, Como Adubo Orgânico, no Cultivo de Milho**. In: Monografia Graduação do Curso de Saneamento Ambiental, Instituto Centro de Ensino Tecnológico do Cariri – CENTEC, Juazeiro do Norte, CE.

