

ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA ENTRE DUAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE BENEFICIAMENTO DE COURO NO ESTADO DO CEARÁ

Arianne CÂNDIDO (1); Glória MARINHO (2); Rossana BARROS (3); Carlos Ronald PESSOA (4); Kelly RODRIGUES (5);

(1) Centro de Educação Tecnológica do Ceará, Rua: Professor Raimundo Gomes, 450, Vila Velha, Fortaleza, Ceará, (85) 3282-2786, ariannecandido@yahoo.com.br

(2) Centro de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: gloriamarinho@cefetce.br

(3) Centro de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: rossana@cefetce.br

(4) Universidade Federal do Ceará, e-mail: ronaldpw25@yahoo.com.br

(5) Centro de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: kelly@cefetce.br

RESUMO

A atividade de beneficiamento do couro é muito impactante devido à presença de substâncias putrescíveis, sais tóxicos, compostos de enxofre e pelo fato de produzir grande volume de efluente. O objetivo desse trabalho foi verificar a eficiência de duas estações de tratamento de efluentes de indústrias de beneficiamento de couro no estado do Ceará em uma comparação, usando os padrões estabelecidos pela portaria nº154/02 da Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará - SEMACE. Para isso foi feito um levantamento de dados bibliográficos e análises dos efluentes das duas estações de tratamento em questão, as amostras foram feitas mensalmente de julho a outubro de 2007. De forma geral, o tratamento que utiliza peróxido de hidrogênio como oxidante foi mais eficiente, porém obteve baixa remoção da demanda química de oxigênio quando comparado ao outro tratamento em estudo. A indústria que utiliza cloro obteve piores remoções de sulfeto não atendendo a legislação do órgão competente. A portaria nº154/02 da SEMACE não prevê padrão de lançamento de demanda química de oxigênio devendo ser revista pelo fato desse parâmetro acarretar, quando não removido adequadamente, sérios impactos ambientais quando lançado ao meio.

Palavras-chave: beneficiamento do couro, eficiência de tratamento, padrão de lançamento, estação de tratamento de efluentes

1. INTRODUÇÃO

O efluente proveniente do processo de beneficiamento do couro é bastante danoso ao corpo receptor que o receberá, pois é rico em compostos químicos - como sulfato de amônio, cloreto de sódio e sais de cromo - e materiais orgânicos biodegradáveis. Contudo, o tratamento adequado desse efluente possibilita a diminuição do seu potencial poluidor considerando os métodos internos de tratamento utilizados pelas indústrias.

O despejo pré-tratado pode ser depurado biologicamente se for misturado a uma quantidade considerável de esgoto doméstico. O lodo proveniente da decantação dos flocos coagulados, pode ser incinerado após secagem natural ou artificial, bem como ser estabilizado por digestão termófila para posterior disposição no aterro sanitário (RUPPENTHAL, 2001).

O sulfeto é um composto químico utilizado no processo de depilação e caleiro que expressa cuidados devido a sua toxicidade. Esse composto gera grande desconforto nas instalações de tratamento e na cidade onde a empresa está localizada (CLASS & MAIA, 1994). Além da toxicidade, dos danos ao paladar outros maiores efeitos do sulfeto são: Maus odores, diminuição o oxigênio dissolvido (O.D) na água, com efeitos danosos a todas as formas de vida aquática, causa precipitação de sais de coloração escura na presença de alguns metais, ex: o ferro. (JOST, 1989).

O efluente gerado nos curtumes apresenta elevada demanda química de oxigênio – DQO - devido a grande quantidade de compostos inorgânicos e orgânicos utilizados ou oriundos do processo. Um efluente com a remoção insatisfatória de DQO quando lançado ao meio aquático trará sérios danos à biota existente neste pelo fato do mesmo diminuir o oxigênio dissolvido no meio, por isso a importância dada à eficiência da estação de tratamento de efluentes.

Esta pesquisa teve como foco de estudo caracterizar o processo produtivo de curtumes, conhecer o tratamento de efluente utilizado e avaliar a eficiência das estações de tratamento de efluentes de duas empresas de beneficiamento de couro localizadas no estado do Ceará com base na legislação ambiental vigente do órgão competente do estado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Denominação e caracterização das indústrias em estudo.

As indústrias escolhidas foram denominadas como indústria A e B. As características das etapas de beneficiamento do couro e o artigo da portaria da SEMACE 154/02 se enquadram serão descritas a seguir:

Indústria A: Realiza todas as etapas do beneficiamento do couro, ou seja, recebe do couro “verde” e o beneficia até o acabamento. Esta empresa localiza-se na região metropolitana de Fortaleza, por isso seus efluentes deverão se enquadrar na portaria N° 154/02 artigo 3° da Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE).

Indústria B: Também realiza todas as etapas de beneficiamento do couro. A mesma localiza-se no Distrito industrial de Maracanaú e seus efluentes deverão respeitar os padrões referenciados no artigo 2° da portaria 154/02 da SEMACE.

2.2 Caracterização das estações de tratamento de efluentes das indústrias A e B.

Ambas as indústrias utilizam o tratamento físico-químico composto por: gradeamento, caixa desarenadora, peneira rotativa, tanque de aeração/equalização (leito de secagem), tanque de flocos-decantação, descarte.

A indústria A utiliza como agente oxidante o cloro, não há desinfecção antes do descarte e este é feito na rede pública de esgoto (CAGECE - Companhia de Água e Esgoto do Ceará) com disposição final no oceano através do emissário submarino.

A indústria B utiliza o peróxido de oxigênio como oxidante, realiza desinfecção com o cloro antes do descarte e este é realizado na rede coletora pertencente ao Sistema de Esgotamento Sanitário dos Distritos Industriais (SIDI) com disposição final no rio Maranguapinho.

2.3 Variáveis analisadas e plano de coleta das amostras

As variáveis analisadas foram: Amônia, Cromo Hexavalente, Cromo Total, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Fenóis, pH, Sulfato, Sulfeto e Zinco executadas de acordo com APHA (1998).

Os dados foram cedidos pela AMBIENGE – Engenharia Ambiental e resultaram de quatro coletas simples e sistemáticas, realizadas no período de julho a outubro de 2007, com frequência mensal. Em cada uma das estações de tratamento a tomada de amostra foi oriunda de dois pontos: Na entrada do tanque de equalização e na saída da estação de tratamento de esgoto.

3. RESULTADOS

3.1 Resultados obtidos na indústria A.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos nas análises dos efluentes da indústria A em comparação com os valores máximos estabelecidos pela portaria da SEMACE 154/02.

Tabela 1: Resultado obtido na indústria A em comparação com portaria 154/02 da SEMACE.

| | PORTARIA DA SEMACE 154/02 | RESULTADOS OBTIDOS NA INDÚSTRIA A | | | | | | | |
|----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------|---------|-------|----------|-------|---------|-------|
| | | JULHO | | AGOSTO | | SETEMBRO | | OUTUBRO | |
| Variáveis | Artigo 3º | Entrada | Saída | Entrada | Saída | Entrada | Saída | Entrada | Saída |
| pH | Entre 6,0 a 10,0 | 12,3 | 7,21 | 11,9 | 7,1 | 11,7 | 6,14 | 12,2 | 7,54 |
| Cromo Hexavalente | 0,5 mg Cr/L | 0,825 | 0,11 | 0,835 | 0,19 | 0,841 | 0,09 | 0,859 | 0,12 |
| Cromo Total | 5.0 mg | 0.874 | 0.21 | 0.847 | 0.29 | 0.852 | 0.18 | 0.868 | 0.27 |
| Índice de fenóis | 5,0 mg C6H5OH/ | 0,207 | 0,175 | 0,214 | 0,185 | 0,209 | 0,161 | 0,216 | 0,185 |
| Sulfeto Total | 1.0 mg | 5.03 | 1.78 | 4.69 | 1.88 | 4.78 | 1.61 | 4.25 | 1.12 |
| Zinco | 5.0 mg | 2.329 | 0.49 | 2.153 | 0.38 | 2.523 | 0.44 | 2.025 | 0.41 |
| Amônia | - | 22.71 | 12.1 | 19.4 | 10.5 | 22.1 | 11.8 | 19.7 | 11.3 |
| DOO | - | 3448 | 1439 | 3836 | 1233 | 3044 | 903 | 3123 | 1022 |
| Sulfato | - | 238.5 | 217.9 | 235.4 | 201.6 | 241.3 | 220.2 | 238.6 | 203.1 |

Os resultados dos valores de pH das amostras coletadas nas entradas dos tanques de equalização indicaram meio básico, atribuído à grande quantidade de produtos alcalinos utilizados durante o processo industrial, sendo o pH ajustado antes de adentrar a unidade de equalização, quando há adição de ácido clorídrico até o pH assumir valores em torno da neutralidade.

A eficiência da remoção de cromo hexavalente variou entre 77% a 89%. A variação da remoção do cromo total ficou em torno de 66% a 79%. Nos dois casos a remoção foi considerada satisfatória.

No trabalho realizado por BEAL (2000), utilizando o processo anaeróbio, com fases separadas (acidogênica e metanogênica), e aeróbio, com lodos ativados, verificou-se que no processo de lodos ativados, a remoção de cromo situou-se em uma faixa entre 80% e 90 %. O experimento tratando anaerobiamente o efluente do curtume, apresentou remoção de cromo na faixa 50% a 72%, alcançando em determinadas situações, picos superiores a 80%.

Comparando os resultados pelas estações de tratamento da indústria A com os de BEAL (2000), verificou-se que o tratamento físico e químico realizado no efluente da indústria teve eficiência dentro de patamares intermediários em relação à eficiência desenvolvida pelo sistema de lodos ativados e do processo anaeróbio.

Em relação à quantidade de compostos fenólicos, a concentração presente no efluente bruto foi considerada baixa e a eficiência de remoção também, em torno de 13,5% a 23%. Embora a eficiência tenha sido pequena

não acarretou problemas, visto que, o valor máximo permitido pela legislação do órgão competente é de 5,0 mg Zn/L. Foram obtidos valores, após o tratamento, em torno de 0,40 mg/L, muito abaixo do valor máximo permitido.

No trabalho realizado por CAMPOS *et al* (2001), que avaliou o tratamento biológico da água residuária resultante da produção de petróleo em reator aeróbio do tipo “air-lift”, durante 210 dias, variando-se o tempo de retenção hidráulica (48h a 12h). Foram atingidas eficiências de remoção de 62% de fenóis, de modo que a eficiência obtida por CAMPOS *et al* (2001), pelo uso do tratamento com reator aeróbio foi muito superior à obtida no tratamento com peróxido de hidrogênio, realizada na indústria A.

Segundo estudo realizado por TEIXEIRA (2001) onde foi avaliado o desempenho de diferentes processos oxidativos avançados para a remoção de fenol de solução aquosa. Os processos oxidativos combinavam peróxido de hidrogênio (H_2O_2), reagente de Fenton ($H_2O_2/Fe^{+2}/H^+$), ozônio (O_3) e radiação ultravioleta (UV) na degradação de soluções de fenol. Foram obtidos valores máximos de degradação de 100%, tanto para a relação mássica $[H_2O_2]/[COD] = 12/1$ quanto para a relação $[H_2O_2]/[COD] = 6/1$. Observou-se que os percentuais de eficiência na remoção de fenóis obtidos na indústria A foi muito abaixo dos resultados obtidos por realizado por TEIXEIRA (2001). Vale ressaltar que a indústria A utilizou somente o peróxido, enquanto no trabalho de Texeira (2001) foi utilizada a combinação do peróxido de hidrogênio e a radiação ultravioleta. Segundo o mesmo autor essa combinação é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separados devido à grande produção de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes.

Sabe-se que a amônia é formada no processo de decomposição da matéria orgânica e em concentrações elevadas pode ser danosa ao meio aquático, causado toxicidade aos peixes. Em relação à concentração de nitrogênio amoniacal, os valores obtidos nas entradas foram bastantes elevados, em torno de 19 mg de NH_3/L a 23 mg de NH_3/L . Esses valores eram esperados devido à presença de grande carga orgânica no processo. A eficiência de remoção foi considerada baixa, em torno de 47% a 43%.

O percentual da eficiência de remoção do zinco foi tão bom quanto de remoção do cromo hexavalente, variando de 79% a 83%.

A remoção do sulfato foi a mais baixa em comparação aos outros parâmetros analisados, entre 8,6% e 14,9 %.

A legislação vigente, no caso a Portaria 154/02, artigo 3º da Superintendência Estadual do Meio Ambiente - Ceará (SEMACE), não estabelece valores máximos para Demanda Química de Oxigênio (DQO), amônia e sulfato. Se houver as limitações desses parâmetros facilitará o tratamento realizado pelas empresas concessionárias onde os efluentes das indústrias em estudo são lançados, pois tanto a Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE) como o Sistema de Esgotamento Sanitário dos Distritos Industriais (SIDI) receberão um efluente mais homogêneo, com características parecidas se tornando mais fácil e mais viável o tratamento.

Sugere-se que sejam revistas as não limitações para esses parâmetros, visto que, o sulfato, a amônia e, principalmente, a Demanda Química de Oxigênio tem grande capacidade de diminuir a quantidade de oxigênio dissolvido no corpo receptor, afetando, assim, toda forma de vida presente.

Os valores foram obtidos em coletas únicas de frequência mensal. Visto que a produção não é algo contínuo, os efluentes variam muito de hora em hora. Seria mais adequado que a análise fosse realizada de amostra composta, onde é coletada uma alíquota de hora em hora, e em frequência quinzenal. Assim, seria obtida maior representabilidade e confiabilidade nos resultados

3.2 Resultados obtidos na indústria B

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos nas análises dos efluentes da indústria B em comparação com os valores máximos estabelecidos pela Portaria da SEMACE 154/02.

Tabela 2: Resultado obtido na indústria B em comparação com a portaria 154/02 da SEMACE

| | PORTARIA DA SEMACE 154/02 | RESULTADOS OBTIDOS NA INDÚSTRIA B | | | | | | | |
|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------|---------|-------|----------|-------|---------|-------|
| | | JULHO | | AGOSTO | | SETEMBRO | | OUTUBRO | |
| Variáveis | Artigo 2º | Entrada | Saída | Entrada | Saída | Entrada | Saída | Entrada | Saída |
| pH | Entre 6,0 a 10,0 | 10,4 | 6,72 | 9,9 | 6,29 | 10,1 | 7,04 | 10,5 | 7,19 |
| Cromo Hexavalente | 0,5 mg Cr/L | 0,87 | 0,08 | 0,86 | 0,11 | 0,86 | 0,05 | 0,87 | 0,09 |
| Cromo Total | 5.0 mg | 0.89 | 0.17 | 0.88 | 0.23 | 0.88 | 0.21 | 0.900 | 0.17 |
| Índice de fenóis | 5.0 mg | 0.71 | 0.61 | 0.76 | 0.71 | 0.95 | 0.85 | 1.00 | 0.91 |
| Sulfeto Total | 1.0 mg S/L | 4.78 | 0.11 | 4.84 | 0.07 | 4.68 | 0.15 | 4.76 | 0.52 |
| Zinco | 5.0 mg | 1.99 | 0.33 | 1.8 | 0.34 | 1.81 | 0.41 | 1.82 | 0.41 |
| Amônia | 50 mg N/L | 15.3 | 4.1 | 14.7 | 4.08 | 13.8 | 3.14 | 14.9 | 4.88 |
| DOO | - | 3120 | 1315 | 2987 | 628.7 | 3023 | 1261. | 3010 | 1100 |
| Sulfato | 1000 mg | 235.6 | 143.7 | 240.1 | 186.7 | 238.4 | 110.7 | 242.3 | 174.7 |

Pode-se visualizar a presença valores de pH indicativos de meio básico na entrada do tanque de equalização e, para sua neutralização, a Indústria A utiliza gás carbônico.

A remoção do cromo hexavalente e cromo total foram significativos em torno de 87% a 94% e 74% a 81%, respectivamente.

Os percentuais também foram expressivos na remoção de zinco (entre 77% e 83%) e amônia (67% a 77%) e também foram superiores aos valores obtidos no tratamento do efluente da indústria A, que obteve 63% a 79% na remoção de zinco e 43% a 47% na remoção de nitrogênio amoniacal.

Os valores de DQO nas entradas foram altos pelo fato desse efluente ser rico em materiais orgânicos e inorgânicos e os percentuais de remoção variaram de 58% a 79%. Em agosto obteve-se a maior redução. A indústria B apresentou melhores percentuais de eficiência do que a indústria A que foi em torno de 58% a 70%.

Não existe limite máximo na portaria da SEMACE 154/02 para DQO no artigo 2º, da mesma forma que não existem valores máximos para o artigo 3º dessa portaria. Esse fato pode ser considerado uma falha grave, visto que um efluente com grande carga orgânica pode acarretar sérios problemas ao corpo aquático que receberá esse efluente ou dificultar o tratamento das empresas concessionárias contratadas para essa finalidade, como é o caso das indústrias A e B.

Os percentuais de remoção alcançados em relação às variáveis foram satisfatórios. As variáveis que obtiveram menor remoção foram índice de fenóis (com 6% a 14%) e sulfato (entre 22% a 54%), mas mesmo assim, ambas atenderam os valores estabelecidos pela legislação vigente.

3.3 Eficiência na remoção de DQO e sulfeto

Na figura 1 encontra-se o gráfico da eficiência obtida na remoção de DQO em ambas as estações de tratamento. Na figura 2 encontra-se o gráfico da eficiência obtida na remoção de sulfeto

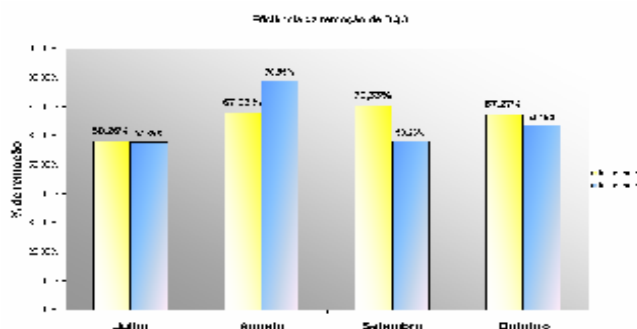


Figura 1 – Eficiência obtida na remoção de DQO nas duas estações de tratamento de efluentes

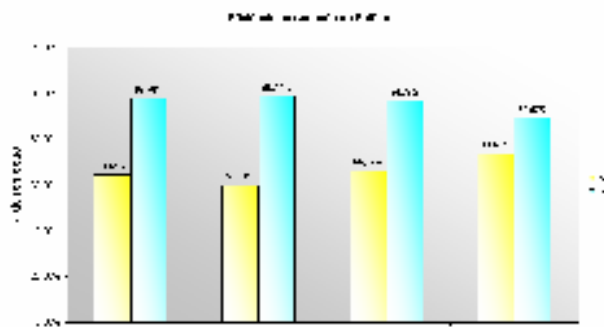


Figura 2 – Eficiência obtida na remoção de sulfeto nas duas estações de tratamento de efluentes

Os valores DQO encontrados nas entradas dos tanques de equalização das duas indústrias foram elevados, sempre ultrapassando a faixa de 2500 mg/L de DQO. Observou-se que a indústria A utilizando cloro na oxidação, nos meses de julho, setembro e outubro foram obtidos os melhores percentuais de remoção. A indústria B só obteve a melhor redução em agosto utilizando o peróxido de oxigênio.

Segundo trabalho realizado por DALVI & SILVA (2002), baseado nos efeitos do residual de H_2O_2 e ClO_2 sobre sistema de lodos ativados de indústrias de celulose, durante teste com concentração constante de peróxido, houve pequena elevação nos valores de DQO solúvel do efluente tratado, ou seja, diminuição na eficiência de remoção de DQO. Isso mostrou que a utilização de peróxido deve ser cautelosa, pois se houver adição ou subtração da quantidade adequada do oxidante, é possível ocorrer à diminuição da eficiência na remoção de DQO.

Nas duas estações de tratamento, a remoção do sulfeto foi realizada pela adição do oxidante auxiliado pelos difusores de ar presente no tanque de equalização/aeração. Observou-se que a remoção de sulfeto foi superior em todos os meses na indústria B, chegando a percentual ótimo no mês de agosto com 98,5%. Embora os percentuais da indústria A terem sido consideráveis (60% a 74%), não atenderam a legislação do órgão estadual competente.

Estequiometricamente, para oxidar cada parte de sulfeto, seriam necessárias 4 partes de peróxido de hidrogênio e seriam necessárias 9 partes em massa de cloro para oxidação de uma parte de sulfeto. No entanto, as dosagens não podem ser previstas estequiometricamente, uma vez que o cloro oxida outras substâncias, sobretudo matéria orgânica (PIVELI, 1985).

4. CONCLUSÕES

Apesar das duas indústrias fabricarem o mesmo produto, de terem as estações de tratamento de efluentes muito parecidas, diferenciando-se uma da outra basicamente quanto à utilização do agente oxidante, em valores gerais, o sistema de tratamento de águas residuárias da indústria B apresentou maior eficiência que o da indústria A.

É importante ressaltar que as variáveis estudadas, em sua totalidade, atenderam a portaria 154/02 da SEMACE, exceto a concentração do sulfeto da indústria A que ficou acima do limite permitido, mesmo com percentuais de remoção consideráveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20a. Ed. Washington, APHA/AWWA/WEF, 1998
2. CLAAS, I.C., MAIA, R.A.M.(1994). Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes. Porto Alegre: SENAI-RS.
3. BEAL, L.L, BIDONE, F.R.A, MONTEGGIA, L.O (2003). Acumulação de Cromo em Reatores Biológicos Tratando Efluentes de Curtume. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES.
4. BEAL, L.L, MONTEGGIA, L.O (2003). Tratamento Anaeróbio de Efluente de Curtume de Acabamento Auxiliado com Membranas. Engenharia Sanitária e Ambiental.
5. BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. (1993) Curtumes. In: Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. São Paulo: Cetesb.
6. CAMPOS, J.C, NOBREGA, R, LIPPEL, G.R.S (2001). Tratamento de Água de Produção de Petróleo em Reator Biológico do Tipo "AIR-LIFT". 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental
7. COUTO FILHO, C. (1999). O Couro: história e processo. Edições UFC. Fortaleza – CE.
8. DALVI, L.C, SILVA, C.M. 2001). Efeito do residual de H_2O_2 e ClO_2^- sobre um sistema de lodos ativados de indústrias de celulose kraft branqueada. 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel. São Paulo – SP.
9. PIVELI, R.P (1985). Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos.
10. PRIEBE, G.P.S (2005). Análise da composição da pele/couro em função das etapas do seu processamento em curtumes. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS.
11. TEIXEIRA, C.P.A.B, FIGUEIREDO, W.J.(2001). Estudo Comparativo entre Diferentes Processos Oxidativos Avançados na Oxidação de Fenol. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental