



GABRIELLA ELISA DA SILVA NOGUEIRA

**ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DE
EFLUENTE INDUSTRIAL DE CURTUME E DAS
PROPRIEDADES DO LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA
INCORPORAÇÃO EM BLOCOS CERÂMICOS**

**LAVRAS - MG
2018**

GABRIELLA ELISA DA SILVA NOGUEIRA

**ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE
CURTUME E DAS PROPRIEDADES DO LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA INCORPORAÇÃO EM
BLOCOS CERÂMICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Inovações Ambientais, modalidade Mestrado Profissional, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora
Dra. Adelar Aparecida Saczk
Coorientador
Dr. André Geraldo Cornélio Ribeiro

**LAVRAS - MG
2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Nogueira, Gabriella Elisa da Silva.

Análise das características de efluente industrial de curtume e das propriedades do lodo de estação de tratamento de efluentes para incorporação em blocos cerâmicos / Gabriella Elisa da Silva Nogueira. - 2017.

156 p.

Orientador(a): Adelir Aparecida Saczk.

.
Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Resíduo líquido. 2. Lodo de ETE. 3. Resíduo industrial. I. Saczk, Adelir Aparecida. . II. Título.

GABRIELLA ELISA DA SILVA NOGUEIRA

**ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE
CURTUME E DAS PROPRIEDADES DO LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA INCORPORAÇÃO EM
BLOCOS CERÂMICOS**

**ANALYSIS OF TANNERY INDUSTRIAL EFFLUENT
CHARACTERISTICS AND SLUDGE PROPERTIES OF THE
EFFLUENT TREATMENT PLANT FOR INCORPORATION IN
CERAMIC BLOCKS**

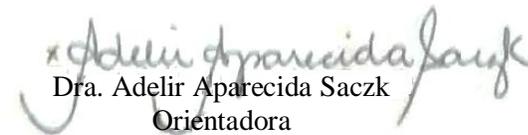
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Inovações Ambientais, modalidade Mestrado Profissional, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 13 de dezembro de 2017.

Dr. Ronaldo Fia UFLA

Dra. Andréa Aparecida Ribeiro Corrêa UFLA

Dra. Karina Heck da Silva



Dra. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

Dr. André Geraldo Cornélio Ribeiro
Coorientador

**LAVRAS – MG
2017**

À minha filha, Maria Eduarda, mola propulsora de todas as minhas conquistas.

À minha mãe, Maria Elisa, por toda a dedicação, amor e compreensão.

Ao meu avô Rui Barbosa, fundador da Indústria de Couros São Sebastião, por todos os ensinamentos, cuidados e por permitir, através dessa empresa, a realização deste trabalho.

Às minhas tias Jaqueline e Ione, que estão sempre por perto, auxiliando e contribuindo para a minha formação.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, fonte com o todo, pelas oportunidades, ensinamentos e acolhimento, por me fazer perceber a todo instante sua presença e pelo seu poder de transformação.

À minha orientadora, Adelir, pelo exemplo de profissional e de ser humano, pelas partilhas, além da orientação, por acreditar no meu trabalho e se fazer sempre disponível.

Ao André, meu coorientador, pelo importante auxílio para o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Ronaldo, pelo apoio indispensável para a realização deste trabalho.

Aos professores membros da banca, Andréa, Karina e Ronaldo, pelas contribuições e disponibilidade na avaliação do trabalho.

Ao Thierry, por toda a ajuda, mesmo distante da UFLA, nas análises laboratoriais do lodo e dos testes de solubilização e lixiviação.

À Thaysa e à Letícia, pelo auxílio nas análises de solo.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Engenharia Ambiental da UFLA e do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos, pela atenção.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Meio Ambiente (DMA), pela oportunidade de realizar do mestrado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais da UFLA, pelos ensinamentos compartilhados.

Aos colegas que conquistei ao longo do mestrado, em especial Camila, Thaís, Hugo, Daniel e Wendel, pelos trabalhos divididos e apoio.

Às amigas Camila e Thaís, por todas as alegrias e momentos especiais compartilhados, pela paciência, fé e amor divididos.

Ao professor Carlos Alberto Silva, pelas análises de carbono realizadas no Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

Ao professor Hudson W. P. Carvalho, pelas análises de espectrometria de fluorescência de raios X no CENA/USP.

Ao professor Maykmiller, por auxiliar nas análises de resistência dos blocos cerâmicos.

À Anelise do DQI, pelas análises nos extratos lixiviados e solubilizados de Cr e pela paciência e ensinamentos compartilhados.

Ao Bruno do DCS, pelas demais análises nos extratos solubilizado e lixiviado.

À Indústria de Couros São Sebastião Ltda., por ceder o lodo e os laudos de análise do efluente industrial, objetos de estudo.

À Cerâmica Sagrada Face, por ceder o solo para análise e confeccionar os blocos cerâmicos, objetos de estudo.

Aos colegas de trabalho da Prefeitura Municipal de São Gonçalo do Pará, em especial Rodrigo e Natália, por me ajudarem no trabalho diário e tornar a minha ausência da Prefeitura mais suave.

À Grazielle, Natália, Gabriela, Mara e Fabieli da república Monarkia, pelo abrigo, sempre que precisei estar em Lavras.

Ao amigo Conrado, pela disponibilidade e apoio sempre.

Ao meu companheiro, Elmer, pela paciência, carinho e amor compartilhados.

A todos os amigos e familiares que contribuíram enviando sempre energia positiva, amor e orações, em especial Regina, Mayara, Alexandre, Rafaela, Maria Thereza e Victor.

RESUMO GERAL

O crescimento exponencial da população mundial e, conseqüentemente, o crescente aumento de seus hábitos de consumo têm gerado preocupações quanto ao desenvolvimento sustentável do planeta. Resíduos sólidos industriais de curtume são classificados como perigosos pela presença de cromo proveniente do processo produtivo dessas indústrias. Poucos resíduos sólidos industriais são reaproveitados ou reciclados, tendo como principal destino os aterros sanitários classe I. Propondo o reaproveitamento, buscou-se, primeiramente, conhecer o resíduo a ser incorporado. Para isso, investigaram-se os laudos de análises dos efluentes líquidos industriais gerados por um curtume e caracterizou-se o lodo da estação de tratamento de efluentes (ETE) por meio de análises físico-químicas e microbiológicas, para posterior incorporação em blocos de cerâmica vermelha. A indústria cerâmica apresenta facilidade de incorporação de resíduos à sua massa e, assim, foram analisados cinco tipos de blocos, sendo o bloco "I", composto apenas de solo; o bloco "II", com 10% de lodo de ETE e 90% de solo; o bloco "III", composto por 10% de lodo de ETE, 20% de pó de balão e 70% de solo; o bloco "IV", composto por 15% de lodo de ETE, 20% de pó de balão e 65% de solo e o bloco "V", composto por 20% de pó de balão e 80% de solo. Nos blocos confeccionados foram realizados testes de resistência mecânica, solubilização e lixiviação. Os dados das análises dos laudos do efluente confirmaram que alterações no processo produtivo modificam o efluente gerado, alterando o afluente e o efluente. Entretanto, o tratamento utilizado pela empresa não atende a alguns requisitos exigidos pela legislação, como quantidade de sólidos suspensos e DBO. Os blocos cerâmicos tiveram resultados positivos para os testes de certificação exigidos pela ABNT/NBR 15270-3, entretanto, nenhum bloco atendeu ao requisito da norma para os testes de resistência mecânica à compressão. Os testes de solubilização e lixiviação demonstraram que a quantidade de resíduo com cromo utilizada foi alta, sugerindo novos testes com quantidades menores de resíduo industrial incorporado à massa cerâmica.

Palavras-chave: Resíduo líquido. Lodo de ETE. Resíduo industrial. Indústria cerâmica.

GENERAL ABSTRACT

The exponential world population growth and, consequently, the increasing rise of their consumption habits have generated concerns about the sustainable development of the planet. Industrial solid waste from tannery is classified as hazardous by the presence of chromium from the production process of these industries. Few industrial solid wastes are reused or recycled, having as main destination the class I landfills. By proposing the reuse, it was first sought to know the residue to be incorporated. For this purpose, the analyzes reports of the industrial liquid effluents generated by a tannery were investigated and the sludge of the effluent treatment plant (ETP) was characterized by physical-chemical and microbiological analyzes, for later incorporation into red ceramics. The ceramic industry presents incorporation facility of residues to its mass and, thus, were analyzed five types of blocks: I- composed only of soil; II- with 10% of ETP sludge and 90% of soil; III- composed by 10% of ETP sludge, 20% of balloon powder and 70% of soil; IV- composed by 15% of ETP sludge, 20% of balloon powder and 65% of soil and V- composed by 20% of balloon powder and 80% of soil. In the made blocks tests of mechanical resistance, solubilization and leaching were performed. The data from the reports analyzes of the effluent confirmed that changes in the productive process modify the generated effluent, changing the influent and the effluent. However, the treatment used by the company does not meet some demanded requirements by legislation, such as quantity of suspended solids and Biochemical Oxygen Demand (DBO). The ceramic blocks had positive results for the certification tests required by ABNT / NBR 15270-3, however, none of the blocks met the standad requirement for mechanical resistance to compression tests.

Keywords: Liquid waste. ETP sludge. Industrial waste. Ceramic industry.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Evolução da aquisição total de peças inteiras de couro cru e do abate fiscalizado de bovinos, por trimestre, no Brasil, de 2012 a 2017.....	20
Figura 2 - Fluxograma do processo produtivo do couro e a geração de resíduos.....	23

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 2

Figura 1 - Localização da indústria de couros localizada na cidade de São Gonçalo do Pará, MG.....	57
Figura 2 - Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes líquidos da indústria de couros estudada.....	61
Figura 3 - Variação da vazão afluente à estação de tratamento de efluentes da indústria.....	65
Figura 4 - Variação dos valores de pH afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.....	67
Figura 5 - Variação dos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em amostras do afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.....	70
Figura 6 - Variação dos valores de demanda química de oxigênio (DQO) afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.....	71
Figura 7 - Variação dos valores de eficiência de remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) na estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.....	72
Figura 8 - Variação dos valores de sólidos suspensos (SS) nas amostras de afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.....	73
Figura 9 - Variação dos valores de óleos e graxas (O&G) de amostras de afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria.....	75

Figura 10 -	Varição dos valores de coliformes termotolerantes (CTer) de amostras de afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.	76
Figura 11 -	Varição dos valores de cromo hexavalente (Cr^{6+}) em amostras de afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.....	77
Figura 12 -	Varição dos valores de cromo trivalente (Cr^{3+}) afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria.....	78

ARTIGO 2

Figura 1 -	Localização da indústria de curtume e da indústria cerâmica, no município de São Gonçalo do Pará, MG.	90
Figura 2 -	Quantidade de coliformes totais e coliformes termotolerantes no lodo de ETE de curtume.	100
Figura 3 -	Curva granulométrica do solo estudado.....	102
Figura 4 -	Índice de absorção de água dos blocos analisados.	104
Figura 5 -	Força máxima (MPa) atingida por cada bloco cerâmico confeccionado, e a força exigida pela norma técnica da ABNT. .	105

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 - Cinco países com os maiores rebanhos bovinos para os anos de 2016 e 2017.	19
Tabela 2 - Caracterização de efluentes de um curtume com diferentes processos produtivos.	28

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Tabela 1 - Valores médios e desvio padrão das variáveis pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), óleos e graxas (O&G), sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS), cor e coliformes termotolerantes (CTer) avaliadas no afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.	67
Tabela 2 - Valores médios e desvio padrão das variáveis cromo hexavalente (Cr^{6+}), cromo trivalente (Cr^{3+}), cromo total (Cr_{Total}), sulfeto (S^{2-}), cloreto (Cl), substâncias tensoativas (STens), zinco (Zn) e cobre (Cu) avaliadas no afluente e no efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.	77

ARTIGO 2

Tabela 1 - Quantidade de resíduos gerados no ano de 2016 pela indústria de couros.	95
Tabela 2 - Destinação final de cada resíduo gerado pela indústria de couros.	96
Tabela 3 - Concentração de alumínio (Al), cálcio (Ca), cromo (Cr), silício (Si), enxofre (S), titânio (Ti), fósforo (P), ferro (Fe), potássio (K), zinco (Zn), estrôncio (Sr) e cobre (Cu) em lodo de ETE de curtume.	98
Tabela 4 - Parâmetros físicos pH, condutividade elétrica, potencial Eh, sólidos totais e sal analisados para o lodo de ETE de curtume.	99
Tabela 6 - Resultados da caracterização física do solo estudado.	102
Tabela 7 - Medidas geométricas dos blocos cerâmicos analisados.	103
Tabela 8 - Desvio em relação ao esquadro e à planeza dos blocos analisados.	103
Tabela 9 - Resultados dos testes de resistência mecânica à compressão.	105

LISTA DE QUADROS

PRIMEIRA PARTE

Quadro 1 -	Constituição aproximada de alguns resíduos de curtume.	30
Quadro 2 -	Principais métodos físicos e químicos de remoção do cromo III e VI de efluente contaminado.	34
Quadro 3 -	Classificação, características e exemplos dos resíduos, segundo a NBR 10004/2004.	41
Quadro 4 -	Tipos e características dos resíduos que podem ser incorporados à indústria cerâmica.	42
Quadro 5 -	Pesquisas realizadas quanto à incorporação de resíduos industriais em indústrias cerâmicas.	43

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Quadro 1 -	Produtos químicos auxiliares utilizados no processo produtivo de beneficiamento do couro na indústria estudada, bem como a respectiva quantidade mensal utilizada.	58
------------	---	----

ARTIGO 2

Quadro 1 -	Resultado dos testes de solubilização realizados nos blocos cerâmicos.	107
Quadro 2 -	Resultados dos testes de lixiviação realizados nos blocos cerâmicos.	108

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE.....	15
1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1	A indústria do couro.....	18
2.2	Processo de tratamento e curtimento do couro e a geração de resíduos.....	22
2.3	Caracterização dos resíduos gerados na indústria curtidora e seus tratamentos.....	26
2.3.1	Caracterização dos resíduos líquidos.....	27
2.3.2	Caracterização dos resíduos sólidos.....	29
2.4	Toxicologia do cromo.....	32
2.5	Tentativas de reaproveitamento de resíduos industriais de curtumes.....	33
2.6	A indústria de blocos cerâmicos.....	38
2.7	Resíduos sólidos e a indústria de blocos cerâmicos.....	40
	REFERÊNCIAS.....	45
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS.....	52
	ARTIGO 1 ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE CURTUME: UM ESTUDO DE CASO.....	52
1	INTRODUÇÃO.....	54
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	56
2.1	Descrição da Indústria.....	56
2.2	Caracterização do processamento do couro.....	57
2.3	Caracterização do afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes.....	63
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
3.1	Efluente líquido industrial.....	65
4	CONCLUSÃO.....	81
	REFERÊNCIAS.....	82
	ARTIGO 2 CARACTERIZAÇÃO DO LODO PROVENIENTE DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME PARA APLICAÇÃO EM BLOCOS CERÂMICOS.....	84
1	INTRODUÇÃO.....	86
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	89
2.1	Amostragem dos materiais utilizados na pesquisa.....	89
2.2	Estudo dos materiais utilizados na pesquisa.....	91
2.2.1	Estudo dos resíduos sólidos gerados na indústria de couros.....	91
2.2.2	Análise do lodo de ETE.....	91

2.2.3	Caracterização do solo	92
2.2.4	Produção dos blocos cerâmicos	93
2.2.5	Ensaio de certificação dos blocos cerâmicos	93
2.2.6	Análise dos extratos lixiviados e solubilizados.....	94
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
3.1	Resíduos sólidos de curtume	95
3.1.1	Lodo de ETE.....	96
3.1.1.1	Análises químicas do lodo de ETE.....	96
3.1.2.2	Análises microbiológicas	99
3.2	Caracterização física do solo.....	101
3.3	Blocos cerâmicos	102
3.3.1	Certificação dos blocos cerâmicos.....	102
3.4	Ensaio de solubilização e lixiviação	106
4	CONCLUSÕES	110
	REFERÊNCIAS	111
	ANEXO.....	115

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial vem exigindo o consumo cada vez maior de recursos naturais e de produtos industrializados. Esses produtos implicam diretamente no aumento da quantidade de resíduos sólidos gerados. No entanto, uma porcentagem pequena dos resíduos gerados é reciclada ou reaproveitada em relação à quantidade de resíduo sólido aterrada e, especificamente com relação aos resíduos industriais, grande parte é destinada aos aterros sanitários ou industriais ou, ainda, lançada em locais não adequados (RUIZ et al., 2015).

Com o surgimento das discussões sobre a importância do desenvolvimento sustentável e, conseqüentemente, da gestão ambiental, a partir de 1970, os governos passaram a pressionar indústrias e consumidores por meio de legislações que protegem os ecossistemas, o ambiente e os organismos vivos dos poluentes (WATANABE, 2011).

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12.305/2010, teve sua discussão iniciada em 1989, com o Projeto de Lei do Senado (PLS) de nº 354, que tratava sobre o acondicionamento, a coleta, o tratamento, o transporte e a destinação final dos resíduos de serviços de saúde. Quase vinte anos depois, foi aprovada uma lei que propõe instrumentos que visam à diminuição da geração dos resíduos sólidos e o seu reaproveitamento, inclusive os industriais. Essa lei trata da responsabilidade compartilhada, termo que responsabiliza todo o gerador de resíduo pelo resíduo gerado, além de inovar na proposta de uma logística reversa, com acordos setoriais e a extinção dos lixões (BRASIL, 1989, 2010).

Com a aprovação da PNRS, todas as atividades, inclusive as industriais que geram resíduos em maior ou em menor quantidade e escala de poluição, devem seguir uma legislação ambiental, além das crescentes demandas ambientais que obrigam os processos produtivos das empresas a reutilizarem a maior parte de seus resíduos (BRASIL, 2010).

Um dos principais problemas associados à atividade de curtume é a grande quantidade de resíduos líquidos e sólidos gerados. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), em sua Norma Brasileira (NBR) 10.004, classifica a maioria dos resíduos sólidos de curtume como perigosos, por conterem cromo proveniente do processo produtivo. A forma mais comum de gestão desses resíduos é o aterramento em aterros classe I. Entretanto, são resíduos difíceis de serem caracterizados, devido à grande variedade de produtos e processos utilizados na indústria do couro (ABNT, 2004).

A investigação da quantidade de cromo se faz obrigatória, por ser um metal pesado e o agente de curtimento mais utilizado, determinando as quantidades de cromo (III) e cromo (VI) presentes nos resíduos. Qualquer atividade industrial gera resíduos em maior ou em menor quantidade e escala de poluição, e as crescentes demandas ambientais obrigam os processos produtivos das empresas a reutilizarem uma maior parte de seus resíduos (ABREU; TOFFOLI, 2009; CELARY; SOBIK-SZOŁTYSEK, 2014; HAROUN; IDRIS; SYED OMAR, 2007; KILIÇ et al., 2011a, 2011b; MAKDISI, 1992).

Além de contribuir com a preservação do meio ambiente, repensar a questão dos resíduos sólidos é também de grande interesse econômico, pois, quanto menos resíduo gerado, menor será o valor gasto pelas indústrias para gerenciá-los, podendo se tornar, ainda, uma solução sustentável para a produção de matéria-prima, energia, combustíveis e produtos químicos. Neste aspecto, o reaproveitamento de resíduos industriais, como o lodo de estação de tratamento de efluentes (ETE), vem se intensificando. Com o aumento da geração desse tipo

de resíduo e os altos gastos para o aterramento, o reaproveitamento de resíduos industriais tem sido observado também como uma solução economicamente viável, além de ambientalmente correta.

Outras atividades com potencial para o reaproveitamento de resíduos são a indústria cerâmica e a cimentícia, que têm a argila como matéria-prima principal. Essa matéria-prima apresenta características físico-químicas que permitem a incorporação de resíduos distintos, o que também é facilitado pelo processo industrial. A incorporação de resíduos à matéria-prima da indústria cerâmica apresenta vantagens, como a economia da matéria-prima, a possibilidade de redução de consumo energético na queima do material e, por conseguinte, a redução de custos.

Diante do exposto, os objetivos, neste trabalho, foram avaliar os laudos de análise do efluente gerado por um dado curtume pelo período de dez anos como um estudo de caso e caracterizar o lodo da estação de tratamento de efluentes do mesmo curtume por meio de análises físico-químicas e microbiológicas para, posteriormente, utilizar este resíduo na fabricação de blocos cerâmicos. A fim de alcançar os objetivos estabelecidos, apresentam-se, na segunda parte, os resultados obtidos por meio de artigos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A indústria do couro

O couro é a pele de origem animal curtida por meio de processos físico-químicos que transformam a matéria-prima putrescível e sem uso específico em um material nobre, estável, com características variadas e que permite diversas possibilidades de uso. Desde três mil anos antes de Cristo, no antigo Egito, ocorrem numerosas evidências do uso do couro curtido. Também na China o couro era utilizado para a fabricação de objetos muito antes da era cristã. Além deles, babilônicos, hebreus, os antigos gregos e os índios norte-americanos utilizavam processos de curtimento. No século VIII, o couro artístico foi introduzido na Península Ibérica pelos árabes. Ainda na Idade Antiga, os pergaminhos, muito utilizados para a escrita na época, eram feitos com pele de ovelha, cabra ou bezerro. O couro curtido é utilizado para a confecção de diversos artefatos, como sapatos, bolsas, cintos, carteiras, malas, pastas, casacos, chapéus, móveis domésticos e bancos automotivos, entre outros (COBRASIL, 2017).

No Brasil, em função da colonização, os rebanhos se multiplicaram rapidamente, favorecidos pelo clima e pelas pastagens. Os curtumes foram criados como consequência da expansão do rebanho animal e o país tem um dos maiores rebanhos do mundo, como mostrado na Tabela 1. O couro brasileiro se apresenta como um dos maiores produtores do mundo, com forte inserção nos segmentos moveleiro, calçadista e automotivo. O Brasil conta com mais de 700 empreendimentos ligados à cadeia do couro, que vão desde pequenas organizações familiares, curtumes médios a grandes empresas corporativas do setor (CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL - CICB, 2017).

Tabela 1 - Cinco países com os maiores rebanhos bovinos para os anos de 2016 e 2017.

Rebanho bovino, em milhões de cabeças		
País	2016	2017
Índia	302,60	303,35
Brasil	219,18	226,03
China	100,27	100,08
EUA	91,98	93,50
U. Europeia	89,15	89,25

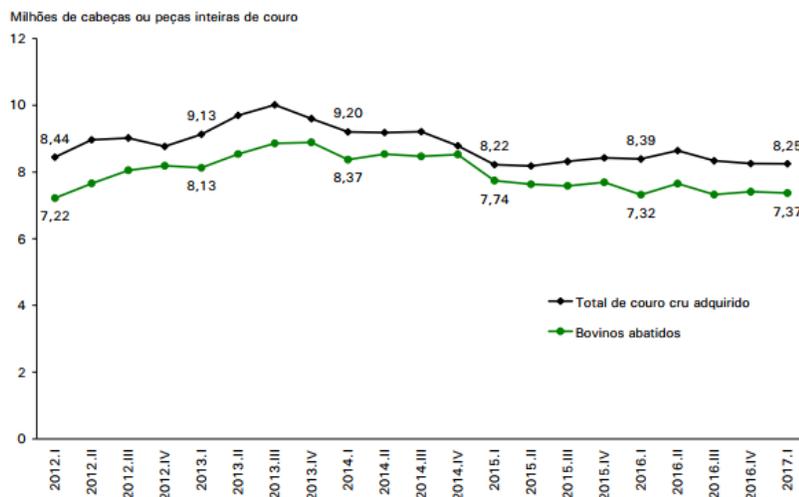
Fonte: Farm News (2017).

A indústria do couro tem diferentes cadeias produtivas, tendo como fornecedores a indústria química, os frigoríficos, os abatedouros de peles variados e as indústrias de máquinas e equipamentos. Seus clientes, nesta cadeia produtiva, são fabricantes de calçados em couro, artefatos de couro, indústria moveleira, indústria do vestuário e a cadeia automotiva (AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL - ABDI, 2011).

Desde 1986, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) coleta dados anuais sobre a indústria do couro brasileira. A partir de 1997, o IBGE passou a publicar dados trimestrais dessa atividade, que tem como alvo empreendimentos que adquirem, anualmente, 5.000 ou mais unidades de couro cru bovino e realizam o curtimento dessas peles. A pesquisa realizada no quarto trimestre de 2016 e publicada em março de 2017 mostra que os curtumes investigados declararam ter recebido 8,25 milhões de unidades de couro cru para o curtimento. Essa quantidade é 1% menor que a declarada no terceiro trimestre de 2016 e 2,1% menor que a registrada no quarto trimestre de 2015. No primeiro trimestre de 2017 os curtumes declararam ter recebido 8,25 milhões de peças inteiras de couro cru de bovinos. Essa quantidade foi similar à registrada no último trimestre de 2016 e 1,7 % menor que a amostrada no primeiro trimestre de 2016. Entretanto, o IBGE aponta uma diferença entre a quantidade de cabeças abatidas e a quantidade de pele recebida pelos curtumes, como apresentado na

Figura 1. Essa diferença pode ser entendida como abates que não são fiscalizados pelo serviço de inspeção.

Figura 1 - Evolução da aquisição total de peças inteiras de couro cru e do abate fiscalizado de bovinos, por trimestre, no Brasil, de 2012 a 2017.



Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017).

Ainda segundo o IBGE, 96,8% do total das peles foram curtidos ao cromo, 3,0% com a utilização de taninos vegetais e 0,2% utilizando outras fontes de curtimento. Das 21 Unidades Federativas que fizeram parte da pesquisa, apenas no estado de Santa Catarina não foi utilizado cromo como curtente e o tanino vegetal foi utilizado em oito unidades federativas, que são Paraná, Santa Catarina, São Paulo, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Pernambuco e Rondônia. Outros métodos de curtimento foram utilizados nas unidades federativas de Goiás, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul. O estado do Mato Grosso, apesar de liderar a recepção de peles bovinas por curtumes, não apresenta nenhuma forma de curtimento alternativa à utilização do cromo.

O setor coureiro brasileiro tem alguns polos, como a região sudeste, onde se incluem Franca, SP, com 14 curtumes; Região Metropolitana de São Paulo, com 32 curtumes e o estado de Minas Gerais, com 25 curtumes, destacando-se a cidade de São Sebastião do Paraíso, com 8 curtumes. Entretanto, o maior polo coureiro brasileiro se situa no Rio Grande do Sul, com cerca de 78 curtumes (GUIA..., 2017a, 2017b).

A indústria coureiro-calçadista do Rio Grande do Sul é uma das mais importantes do país, gerando cerca de 112 mil empregos. Segundo Basegio et al. (2002), acredita-se que cada pele gere cerca de 7,5 kg de lodo de cromo, sendo 14 milhões de peles tratadas por ano. Em se tratando do resíduo líquido, para cada quilograma de pele processada por curtumes, são gastos, aproximadamente, 35 litros de água (RODRIGUES, 2008). A grande quantidade de efluentes líquidos gerados no processo produtivo ocasiona grande geração de resíduos sólidos provenientes do tratamento desses efluentes. Na União Europeia, são gerados, anualmente, de 400 a 900 mil toneladas de lodo de ETE, além de 170 mil toneladas de resíduos de couro curtido (ZUPANCIC; JEMEC, 2010).

Sendo o cromo o agente curtente mais utilizado pelos curtumes, essa indústria se torna grande potencial poluidora por metais pesados. Cerca de 40% do volume total de cromo do couro curtido são perdidos no processo, pela quantidade elevada de resíduos líquidos e sólidos contendo cromo potencialmente tóxico e perigoso (FOREST, 1972; SUNDAR; RAGHAVARAO; MURALIDHARAN, 2002). O curtimento ao cromo, apesar de potencial poluidor, confere melhor resistência mecânica, resistência hidrotérmica e ótima capacidade de tingimento, em comparação com as peles tratadas com substâncias vegetais. Por isso, mesmo gerando grande passivo ambiental, é ainda amplamente utilizado (BRAILE; CAVALCANTI, 1979).

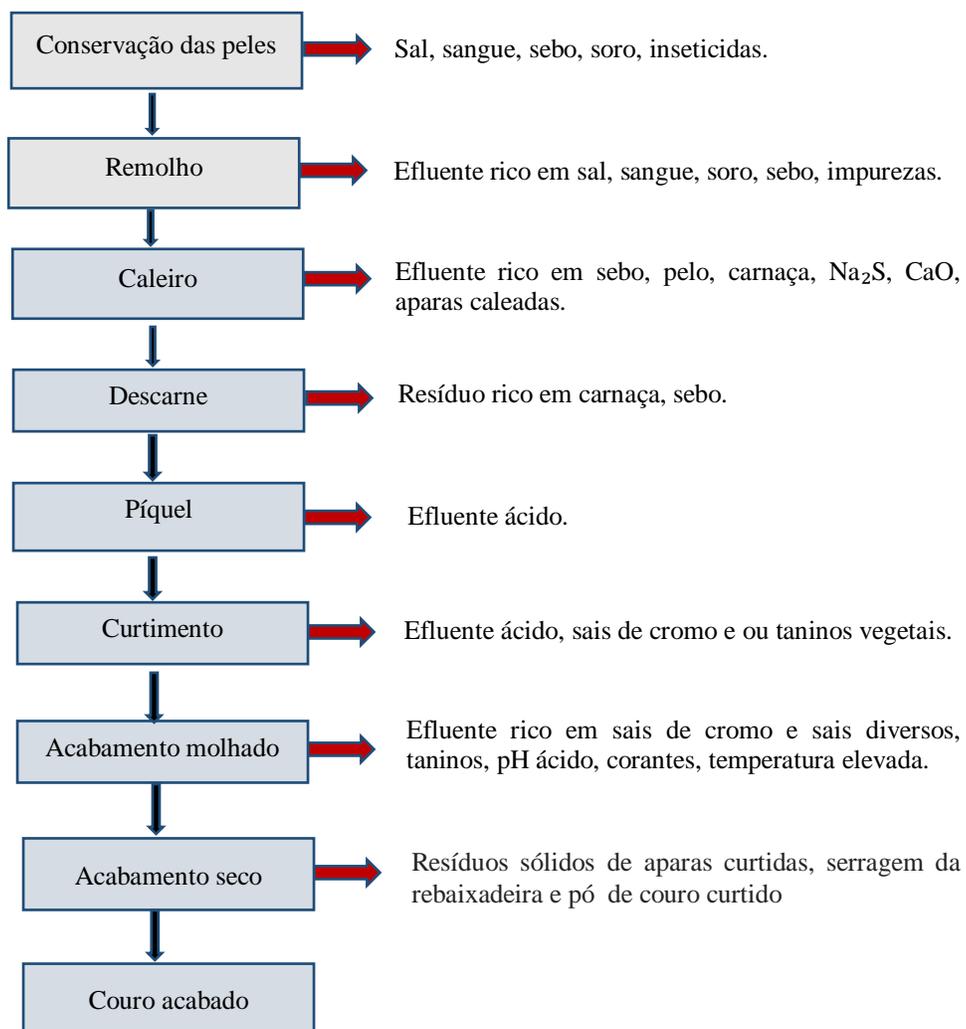
Entretanto, alguns resíduos de curtume, como o lodo da estação de tratamento de efluentes, apresentam alto teor de carga orgânica e de nutrientes

para os solos, além dos metais pesados. Diversos estudos têm sido realizados no intuito de avaliar os impactos desta utilização de lodos e sua incorporação tem sido positiva (FERREIRA et al., 2003; GIANELLO et al., 2011). Esses resíduos sólidos representam um sério problema ambiental, pois contêm grande quantidade de cromo (III) e, assim, deve ser tratado como resíduo perigoso. Porém, o tratamento e ou a destinação correta deste resíduo, muitas vezes, não ocorrem, devido ao seu alto custo econômico. Como resultado, por vezes este resíduo é descartado sem segurança, impondo riscos ao meio ambiente e desperdiçando materiais que, porventura, possam ser reaproveitados, como no caso do cromo (NASHY; AL-ASHKAR; MOEZ, 2012).

2.2 Processo de tratamento e curtimento do couro e a geração de resíduos

O processo industrial de fabricação do couro consiste em transformar a pele crua ou salgada em couro para comercialização. Trata-se de uma complexa combinação entre processos físicos e químicos. Sua tecnologia de beneficiamento requer diversas etapas de processamento da transformação da pele em couro, como mostrado na Figura 2 (CINTRA; SOUSA, 2013; FELA et al., 2011).

Figura 2 - Fluxograma do processo produtivo do couro e a geração de resíduos.



Fonte: Da autora (2017).

Após o abate, a pele bovina é salgada para fins de conservação. Esta pele é recepcionada nos curtumes e sua massa é aferida a fim preparar o início do processo de transformação dessas peles. Ainda na recepção, são gerados resíduos sólidos, como sal e líquidos, como a salmoura. Na etapa de remolho, as peles são colocadas dentro de fulões com água, a fim de restaurar a água dos couros. Posteriormente, nos banhos de depilação e caleiro, são adicionados sulfeto de sódio, para a depilação e a retirada da epiderme das peles, e óxido de cálcio, provocando o inchamento da pele, preparando as fibras colágenas e elásticas para serem curtidas. O descarte consiste na retirada de tecido adiposo e sebo da pele por meio de processo mecânico. Posteriormente, a pele passa por diversas lavagens, a fim de diminuir a alcalinidade e, finalmente, passa pelo banho de píquel, que acidifica a pele, preparando-a para o curtimento (BRAILE; CAVALCANTI, 1979).

A operação de curtimento consiste em transformar as peles em material estável e imputrescível, transformando-as em couro. Existem inúmeros curtentes, porém, o mais utilizado é o cromo, também considerado altamente poluidor (CINTRA; SOUSA, 2013; FELLA et al., 2011). Esta etapa gera resíduos líquidos ricos em cromo e, a partir dessa etapa, todos os resíduos sólidos gerados contêm cromo proveniente desta etapa do processo. A descoberta do cromo como agente curtente é atribuída a Knapp, em 1858, na Alemanha. Entretanto, somente três décadas depois, em Nova York, houve a produção de couro curtido ao cromo em escala comercial (ABREU; TOFFOLI, 2009).

Os produtos inorgânicos utilizados para o curtimento podem ser os sais de cromo, os sais de zircônio, os sais de alumínio e os sais de ferro. Os produtos orgânicos utilizados para o curtimento são curtentes vegetais, curtentes sintéticos, aldeídos e parafinas sulfocloradas. Ainda no processo de curtimento, os couros são enxugados de forma mecânica e, posteriormente, são rebaixados,

visando igualar a espessura dos couros de acordo com o desejado (CLASS; MAIA, 1994).

O acabamento molhado consiste de banhos de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe. O banho de neutralização visa eliminar os ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral. O recurtimento visa completar o curtimento, dando características finais ao couro, podendo utilizar curtentes minerais ou vegetais. O tingimento é um processo que tem a finalidade de dar cor ao couro, utilizando corantes de caráter químico aniônico ou catiônico. O banho de engraxe tem o objetivo principal de conferir maciez ao couro por meio da utilização de óleos que podem ser vegetais, animais ou minerais (CLASS; MAIA, 1994).

As etapas do acabamento seco conferem aos couros características finais de maciez, toque, elasticidade, brilho, cor e certas propriedades físico-mecânicas, de acordo com o artigo solicitado para a fabricação. Assim, o couro passa por secagem para a eliminação do excesso de água contida na pele; condicionamento, visando à reumidificação dos couros em câmara úmida; amaciamento que, por meio de uma ação mecânica, tem a finalidade de dar aos couros flexibilidade e toque macio; o estaqueamento, que é uma ação mecânica, que proporciona retirar parte da elasticidade do couro, ganhando área e obtendo um produto mais armado; recorte, operação manual para a retirada de dobras e partes inaproveitáveis, uniformizando o contorno do couro; lixamento, que é uma operação mecânica e visa realizar correções na flor (superfície do couro em que se encontravam os pelos), para eliminar defeitos visíveis; desempimento, que é uma operação mecânica que visa eliminar o pó proveniente do lixamento; impregnação, que pode ser um processo manual ou mecânico e visa à aplicação de polímeros termoplásticos na superfície do couro, para que penetrem e preencham os espaços vazios entre a camada flor e a camada reticular, promovendo a união das duas; acabamento, a operação que confere ao couro

aspectos definitivos como melhora da cor, brilho e toque; prensagem, uma operação mecânica que confere lustro, brilho, gravação da flor e garante a adesão do acabamento feita ao couro e, por fim, a medição, por meio de ação mecânica, visando avaliar a área do couro (CLASS; MAIA, 1994).

2.3 Caracterização dos resíduos gerados na indústria curtidora e seus tratamentos

Os resíduos dos processos industriais podem ser separados em três tipos que são resíduos sólidos, líquidos e gasosos. Estes, por sua vez, podem ser classificados segundo a sua origem, ou seja, se são provenientes das matérias-primas utilizadas no processo produtivo ou das reações que ocorrem no processo (SIMIÃO, 2011). Assim, muitas características dos resíduos podem ser estimadas a partir de uma compreensão adequada do processo produtivo (BAUTISTA et al., 2015).

Como apresentado, o processo produtivo dos curtumes gera grande quantidade de águas residuárias, pois a maioria dos processos industriais ocorre em meio aquoso. O efluente gerado é contaminado por diversos produtos químicos utilizados e pelas proteínas provenientes das peles. Esses efluentes precisam ser tratados. Entretanto, com esse tratamento são gerados resíduos sólidos chamados de lodos de estação de tratamento de efluentes (ETE) de curtumes. Além destes, os processos de industrialização das peles geram outros resíduos sólidos característicos de curtume, como as aparas curtidas, o pó e a serragem de couro. Estes resíduos precisam ser aterrados em aterros adequados, denominados aterros industriais classe I, devido à sua ação poluente (FELA et al., 2011). Grande parte deste resíduo não recebe outro tipo de tratamento, principalmente por razões econômicas e falta de tecnologias alternativas desenvolvidas. Entretanto, mesmo em aterros ambientalmente corretos, existe o

risco de contaminação do solo com metais tóxicos que podem ser posteriormente carreados para o solo, água e plantas (ZOU et al., 2013).

2.3.1 Caracterização dos resíduos líquidos

As indústrias que processam peles somente até a fase de curtimento ou que realizam o processo completo geram um efluente de características muito diferentes das que processam, por exemplo, do recurtimento ao acabamento. Um fator que colabora para a alteração das características dos efluentes é a adoção de tecnologias alternativas, como a utilização de curtentes vegetais e processos alternativos, como o rebaixamento do couro antes do processo de curtimento. Esses dados são de grande valia para os responsáveis pelas estações de tratamento de efluentes, para o cálculo das eficiências oferecidas pelas estações e para os projetistas, permitindo a escolha adequada dos sistemas de tratamento de resíduos a serem adotados (CLASS; MAIA, 1994).

Na Tabela 2, coluna “A”, uma média das variáveis de um efluente líquido homogeneizado, após peneiramento, de uma indústria que processa curtimento ao couro, não recicla banhos residuais e realiza a oxidação de sulfeto. Na coluna “B” apresentam-se as médias das variáveis de um efluente homogeneizado, após peneiramento, de uma indústria que processa curtimento ao cromo (processo completo), e recicla os banhos de caleiro e curtimento. Na coluna “C” são apresentadas médias das variáveis do efluente homogeneizado, após peneiramento, a partir de dados de várias indústrias que processam couros somente a partir da etapa de recurtimento (inclusive) até o acabamento.

Tabela 2 - Caracterização de efluentes de um curtume com diferentes processos produtivos.

VARIÁVEIS	“A”	“B”	“C”
pH	8,6	7,5	5,0
SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS	90 mL L ⁻¹	21 mL L ⁻¹	20,3 mL L ⁻¹
DQO	7250 mg L ⁻¹ O ₂	4000 mg L ⁻¹ O ₂	3500 mg L ⁻¹ O ₂
DBO₅	2350 mg L ⁻¹ O ₂	1800 mg L ⁻¹ O ₂	1200 mg L ⁻¹ O ₂
CROMO TOTAL	94 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	43 mg L ⁻¹
SULFETO	26 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	Ausente
SÓLIDOS SUSPENSOS	-	-	895 mg L ⁻¹

Fonte: Class e Maia (1994).

A diferença existente entre os efluentes dos processos demonstrados nas três colunas (A, B e C) é notável. Percebe-se que a reciclagem dos banhos de caleiro e curtimento auxilia no melhoramento do efluente no processo de tratamento industrial de curtumes, e que o tratamento de efluentes de curtumes com processo de industrialização completo é mais difícil de ser realizado pela quantidade maior de poluentes e carga orgânica, quando comparado ao de curtumes que realizam o processo a partir do recurtimento (inclusive).

Portanto, é de grande importância conhecer e controlar os efluentes industriais de curtumes, a fim de facilitar o tratamento. Em suma, o tratamento de efluentes líquidos de curtumes, geralmente, é realizado por meio de tratamento biológico e utilização de produtos químicos que auxiliem na remoção dos poluentes (SCAIEF, 1976; SONG; WILLIAMS; EDYVEAN, 2000). Na maior parte das vezes, incluem quatro processos que são: tratamento preliminar, que é a remoção de sólidos grosseiros, sebo e acerto de pH; tratamento primário, com a remoção de sólidos sedimentáveis por decantadores; tratamento químico com adição de cal ou outros produtos químicos para a remoção de cromo, sulfetos, sódio, potássio, sólidos totais, controle da DQO e pH e tratamento secundário, constituído de tratamentos biológicos do tipo de lodos ativados, lagoas de estabilização e filtros biológicos (ABREU, 2006).

No Brasil, a legislação que estabelece os parâmetros de lançamento dos efluentes é determinada pela Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005a), que dispõe sobre as condições para que o efluente seja lançado nos corpos hídricos receptores direta ou indiretamente, e complementada pela resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2015 (BRASIL, 2005b), que estipula a classificação dos corpos de água e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e os padrões de lançamentos de efluentes.

2.3.2 Caracterização dos resíduos sólidos

As características dos resíduos sólidos gerados no processo de transformação da pele em couro demandam auxílio na escolha do tratamento, disposição final ou aproveitamento econômico dos mesmos. Cerca de 50% da pele inicial se transforma em resíduo sólido durante o processo de fabricação do couro (CLASS; MAIA, 1994; SPRINGER; LUCCHESI, 1982). O resíduo sólido de um curtume tem origens variadas e pode ser gerado ao longo de seu processo produtivo, na estação de tratamento de efluentes (ETE) e, ainda, em processos de limpeza em geral e embalagens vazias de insumos químicos e pallets de madeira. Os resíduos formados durante o processo produtivo do couro e sua constituição aproximada podem ser observados no Quadro 1.

Quadro 1 - Constituição aproximada de alguns resíduos de curtume.

Resíduo	Constituição aproximada					
	Umidade %	Matéria graxa %	Matéria mineral %	Proteína %	Resíduo seco %	Cromo III (base seca) %
Sal	35	-	-	-	65	-
Carcaça	80	6	5	9	20	-
Aparas caleada	75	0,3	2,2	22,5	25	-
Aparas curtidas	14	-	-	-	86	3,2
Serragem da rebaixadeira	40	-	-	-	60	2,7
Pó da lixadeira	15	-	-	-	85	6,0

Fonte: Class e Maia (1994), adaptado.

A indústria do couro é fonte significativa de resíduos sólidos perigosos e alguns de seus resíduos, como o sal, são reaproveitados para reaplicação nas peles. As carcaças provenientes do descarte das peles geram grande quantidade de material graxo livre de metais pesados, possibilitando um aproveitamento desse resíduo. As aparas caleadas, também provenientes do processo anterior ao curtimento, podem ser facilmente reaproveitadas em indústrias que utilizam o colágeno como matéria-prima, como na indústria de gelatinas, por exemplo. A classificação destes resíduos, bem como a reutilização, a reciclagem e a destinação final, depende do contexto legal, como também do mercado disponível para o resíduo (RIVELA et al., 2004).

A partir do processo de curtimento das peles, todos os resíduos gerados contêm cromo em sua composição, tornando-os, a partir de então, sujeitos à contaminação ambiental. As aparas curtidas são geradas em todas as etapas em que é necessário aparar as extremidades do couro. A serragem da rebaixadeira é gerada na etapa mecânica de rebaixamento do couro, e o pó do couro curtido é gerado durante a ação mecânica de lixamento do couro.

O resíduo do lodo de ETE apresenta alto teor de carga orgânica e de nutrientes, características potenciais que podem ser utilizados para adubação do solo. Diversos estudos têm sido realizados no intuito de avaliar os impactos

desta utilização de lodos (CHANDRA et al., 2011). Os resíduos sólidos provenientes das ETEs de curtumes representam, entretanto, um sério problema ambiental, pois apresentam grande quantidade de cromo (III) e concentrações significativas de agentes patogênicos como bactérias, vírus e parasitas, além de outros materiais inorgânicos, como enxofre e nitrogênio. Assim, esse resíduo deve ser tratado como resíduo perigoso. Porém, o tratamento e/ou a destinação correta deste resíduo, muitas vezes, não ocorrem devido ao alto custo econômico. Como resultado, por vezes, este resíduo é descartado sem segurança, impondo riscos ao meio ambiente e desperdiçando materiais que, porventura, pudessem ser aproveitados, como no caso do cromo (NASHY; AL-ASHKAR; MOEZ, 2012).

A preocupação da contaminação ambiental por metais pesados se estende pelo mundo. No Brasil, resíduos sólidos de curtume são classificados como perigosos, segundo a norma NBR 10.004:2004, da ABNT. Alguns países, como Estados Unidos, Taiwan e Alemanha, têm regulamentação ambiental com maior controle, considerando compostos de cromo como constituintes perigosos em resíduos industriais (CHUAN; LIU, 1996; MONTAÑÉS; SÁNCHEZ-TOVAR; ROUX, 2014). Na Índia, resíduos sólidos de curtumes são classificados como “vermelhos”, demonstrando que essa indústria pode causar um alto dano ambiental, neste caso, não tendo permissão para operar na capital da Índia (FATHIMA; RAO; NAIR, 2012).

A quantidade de resíduos sólidos mundial está crescendo e, assim, sua gestão e métodos novos de tratamento se tornam essenciais. Hu et al. (2011) citam que existem várias formas de tratamento e disposição final de resíduos sólidos, como reutilização de resíduos, extração do metal pesado e métodos variados de eliminação. Assim, diversos subprodutos de atividades industriais que são tradicionalmente tratados como rejeitos podem ser vistos como novas matérias-primas.

2.4 Toxicologia do cromo

Os usos mais comuns do cromo são nas indústrias de cromagem, mineração e curtumes, sendo encontrados em concentrações maiores e livres no ambiente onde estão localizadas estas indústrias (MARCHESI; PETR, 2006). O cromo é uma das mais importantes fontes de contaminação ambiental por curtumes, devido às grandes quantidades de águas residuais geradas pelo processo produtivo e pela geração de lodo proveniente do tratamento destas águas (KILIÇ et al., 2011a, 2011b).

Os lodos e os demais resíduos de curtumes, quando aterrados corretamente, geram a perda de cromo como matéria-prima. A recuperação do cromo do lodo de curtume poderia minimizar os riscos potenciais à saúde e ao ambiente, dada a sua aplicação em solos para aproveitamento do resíduo como adubo, conseguindo aproveitar, ainda, parte do valor econômico que se gastaria com cromo como matéria-prima industrial (KILIÇ et al., 2011b).

Em pequenas quantidades, muitos elementos inorgânicos, como o cromo, se apresentam como micronutrientes, sendo essenciais para o crescimento de plantas, micro-organismos, animais e para os seres humanos. Entretanto, em concentrações mais altas, podem prejudicar o crescimento de plantas e se tornarem cumulativos nos seres humanos. Plantas que crescem em meios contaminados com alta concentração de cromo acumulam mais desse metal pesado em seus tecidos. Assim, o cromo entra na cadeia alimentar através de organismos que se alimentam dessas plantas já contaminadas (HAROUN; IDRIS; SYED OMAR, 2007; KILIÇ et al., 2011a; MARCHESI; PETR, 2006).

A toxidez do cromo depende, principalmente, de sua forma química. Compostos de cromo trivalente são menos tóxicos do que de cromo hexavalente. O cromo hexavalente é conhecido por ser muito móvel e perigoso para a saúde humana por meio de inalação, contato com a pele e ingestão, sendo altamente

tóxico, carcinogênico e mutagênico em organismos vivos, mesmo em concentrações muito baixas (ABREU; TOFFOLI, 2009; CHUAN; LIU, 1996; MARCHESI; PETR, 2006).

2.5 Tentativas de reaproveitamento de resíduos industriais de curtumes

A quantidade de resíduos sólidos mundial está crescendo e, assim, sua gestão e métodos novos de tratamento se tornam essenciais. Fathima, Rao e Nair (2012) citam que existem várias formas de tratamentos e de disposição final de resíduos sólidos, como reutilização de resíduos, tratamentos diversos, armazenamento e métodos de disposição final. Assim, diversos subprodutos de atividades industriais, que são tradicionalmente tratados como resíduos, estão, agora, sendo vistos como novas matérias-primas.

No Quadro 2 apresentam-se os principais métodos encontrados na literatura para a remoção de cromo de efluentes contaminados. São nove técnicas distintas que possibilitam a remoção de cromo III e cromo VI.

Quadro 2 - Principais métodos físicos e químicos de remoção do cromo III e VI de efluente contaminado.

Técnica	Fundamento	Referência
Precipitação	Emprego de agentes precipitantes em solução.	Mirbagheri e Hosseini (2005)
Eletrocoagulação	Emprego de agentes coagulantes produzidos em eletrodos. Processo mediado por efeito de flotação do H ₂ .	Chen (2004)
Nanotubos de carbono	Emprego de microtubos de carbono grafite. Atração eletrostática entre o material e íons metálicos.	Rao et al. (2007)
Eletrodiálise	Emprego de membrana de troca iônica em campo elétrico.	Lambert et al. (2006)
Flotação de íons	Emprego de surfactantes com afinidade com íons metálicos. Mediação por agentes de flotação.	Polat e Erdogan (2007)
Ultrafiltração	Complexação de íons metálicos com polímeros solúveis e filtração por membrana de alta eficiência.	Barakat e Schmidt (2010)
Nanofiltração	Filtração por membrana semipermeável de nanoporos.	Erikson (1988)
Agentes quelantes	Formação de complexos altamente estáveis com os íons metálicos, utilizando EDTA, ácido acético ou ácido clorídrico.	Gitipour et al. (2016)
Agentes oxidantes	Uso de forte poder de oxidação de compostos metálicos.	Souza e Silva (2006)

Fonte: Nogueira et al. (2018).

A compostagem foi testada como método economicamente viável para produzir material estável a ser utilizado na fertilização dos solos, aproveitando, assim, os lodos provenientes de ETE de curtumes e resíduos, como a serragem da rebaixadeira, misturados a farelo de trigo e cal ou amoníaco (AMIR et al., 2008). Técnicas para aplicação de lodo de curtume em solo agrícola também foram estudadas. A aplicação do lodo de curtume como adubo misturado à terra oferece uma solução econômica atraente para a disposição final de lodos de curtumes pelas grandes quantidades de matéria orgânica e por conter nitrogênio e fósforo (ZHOU et al., 2006). No entanto, as altas quantidades de cromo presente nestes lodos são um problema que restringe o seu uso geral (LOPEZ et

al., 1991 apud ZHOU et al., 2006), constatando-se, assim, que a remoção de cromo dos lodos de curtume é indispensável para que ocorra sua aplicação no solo.

Os efeitos da aplicação de lodo de curtume e resíduos de curtume no solo foram alvo de pesquisa, tendo como resultado a não alteração dos cultivos de soja (*Glycine max* L. Merrill) e milho (*Zea mays* L.) (FERREIRA et al., 2003). Gianello et al. (2011) avaliaram o efeito imediato da utilização de lodo de curtume como fertilizante. O uso de lodo de curtume como adubo de compostagem para cultivo de couve chinesa (*Brassica rapa pekinensis*) e alface (*Lactuca sativa*) foi estudado e foi constatado que ele pode se tornar tóxico, dependendo das concentrações de metais pesados presentes, tendendo a se acumular ao longo da cadeia alimentar, chegando aos humanos (HAROUN; IDRIS; SYED OMAR, 2009).

Resíduos sólidos, como a serragem do couro curtido, foram incorporados para a fabricação de pisos antiestáticos com sucesso, e podem ser utilizados como material de enchimento inerte na produção de compostos poliméricos que têm a borracha natural da seringueira como matriz. Especificamente, a ideia utiliza os resíduos provenientes do couro (serragem de rebaixadeira) como base para um material com propriedades antiestáticas. O resíduo de couro, misturado com borracha natural e negro de fumo (fuligem de carvão), promove um material que pode ser utilizado no revestimento de superfícies e que anula a carga estática, podendo ser útil em pisos e revestimentos na construção civil, projetos especiais de engenharia, indústrias produtoras de gases e/ou solventes explosivos e inflamáveis, indústrias de circuitos eletrônicos, placas eletrônicas e outros (RUIZ et al., 2015).

O aumento incomum da temperatura de um aterro de disposição exclusiva de lodos de curtumes foi estudado por Biasin et al. (2014). Segundo estes autores, o autoaquecimento em aterros é causado, principalmente, por

compostos inorgânicos. Em seus experimentos, Biasin et al. (2014) encontraram a existência de enxofre nos lodos secos de ETE de curtumes, entretanto, o enxofre reduziu logo após a ocorrência do aquecimento espontâneo.

O tratamento térmico do lodo de efluente industrial de curtume por meio da vitrificação foi investigado em escala laboratorial. Os testes foram realizados em dois tipos distintos de lodos, um orgânico e outro não orgânico. A fim de alcançar um produto vítreo e incorporar os metais pesados no processo de vitrificação foi adicionado um alto teor de SiO_2 (dióxido de silício/silica) à esses resíduos. Como resultado, os autores puderam perceber que o lodo de curtume, quando incinerado antes da vitrificação, melhora os efeitos desta última em termos de lixiviação (resultados dentro das normas locais da Polônia) de metais pesados, bem como as propriedades mecânicas dos vitrificados. Assim, os materiais obtidos apresentam boas propriedades mecânicas e insignificante liberação de metais pesados (CELARY; SOBIK-SZOLTYSEK, 2014).

O aproveitamento de resíduos sólidos de curtume como semicondutores orgânicos também foi estudado, diante da grande quantidade de resíduos sólidos contendo proteínas e sais de cromo. Foi observada uma vazão de energia direta e indireta através deste resíduo, conferindo a utilização dele, classificado como perigoso, na fabricação de dispositivos eletrônicos (NASHY; AL-ASHKAR; MOEZ, 2012). Outro trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar a destruição de poluentes orgânicos e a estabilização de metais pesados, especialmente o cromo de lodos de curtume, por meio de oxidação da água supercrítica (SCWO) contida nesses resíduos, alcançando resultados positivos para a remoção e a estabilização do cromo (ZOU et al., 2013). A casca de camarão foi alvo de pesquisa como material adsorvente de cromo (III). Cascas de camarão são ricas em quitina que funcionam como material adsorvente. O estudo propõe a remoção de cromo de águas residuais de curtumes como também o seu reaproveitamento no processo produtivo. Assim, nesse estudo foi

demonstrada uma ação efetiva de remoção de até 99% de cromo de águas residuárias de curtumes, favorecida por um processo sinérgico pela presença de íons na adsorção do cromo (FABBRICINO et al., 2013).

Muralidhara et al. (1980 apud MURALIDHARA; MAGGIN; PHIPPS JUNIOR, 1982), realizaram estudos por meio de pirólise para recuperar cromo de resíduos de curtume. Outro estudo realizado fez referência à extração de cromo de lodo de curtume para aproveitamento do cromo como pigmento para azulejos de cerâmica e para vidros, entretanto, quando aquecido, causou a formação de cromo hexavalente na matriz cerâmica; já a matriz de vidro apresentou estabilidade do cromo e bons resultados estéticos (ABREU; TOFFOLI, 2009).

Outro estudo que permite o aproveitamento de resíduos de couro com cromo, estudando a capacidade de adsorção do cromo, foi realizado utilizando a quilaia (*Quillaja saponaria*), uma árvore originária do Chile. A casca do tronco da quilaia é rica em saponinas, que têm ação detergente e emulsificante, adsorvendo esse metal pesado. Em faixa de pH menor que 3 houve remoção de 24% de cromo do lodo de curtume (KILIÇ et al., 2011a, 2011b). A decomposição térmica do lodo por pirólise é uma proposta de tratamento para a utilização de lodos de ETE de curtume, entretanto, ainda tem alto custo econômico (CABALLERO; FONT; ESPERANZA, 1998).

Ferramentas de gestão de resíduos também são uma alternativa para minimizar os potenciais impactos ambientais que curtumes podem causar, tentando reduzir a geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, por meio da reutilização do banho de cromo, de reaproveitamento da água do tratamento e reutilização da água do caleiro (CINTRA; SOUSA, 2013). Em um estudo de revisão bibliográfica, foram citados casos específicos de remediação pelo uso de resíduos de curtume. Zhou et al. (2006) demonstraram a viabilidade de aplicação do lodo de ETE de curtume na agricultura após processo de biolixiviação,

citando também o trabalho de Swarnalatha et al. (2006), que utilizaram cinzas de lodo de ETE de curtume misturadas ao cimento e gesso, conseguindo a estabilização do cromo. Citam ainda o trabalho de Gammoun et al. (2007) que confirma que resíduos sólidos de couro curtido ao cromo são capazes de absorver muitas vezes o seu peso em óleo ou hidrocarbonetos. Mencionam também o uso de lodo de ETE a uma mistura com areia-cerâmica. Esta mistura traz uma abordagem eficaz para a disposição de lodos de ETE de curtume em aterros, pois os testes de lixiviação indicam estabilização do cromo hexavalente e que, estando misturado à areia-cerâmica, o cromo não é capaz de causar uma poluição secundária no ambiente. Apresentam, ainda, um estudo realizado por Basu et al. (2009) que utilizou lodo de curtume na fabricação de tijolos, obtendo resultados favoráveis utilizando-se até 10% do peso do tijolo em lodo de curtumes (DUTTA; DAS, 2010). Em outro estudo, compararam a disposição de lodos de curtumes em aterros, tendo cromo retirado do lodo e sem retirar o cromo do lodo de ETE. Obtiveram como resultado a recuperação do lodo como matéria-prima, bem como menor quantidade de cromo nos aterros (KILIÇ et al., 2011a).

2.6 A indústria de blocos cerâmicos

A indústria de cerâmica vermelha no Brasil tem se desenvolvido rapidamente diante da abundância de matéria-prima natural (argila), de fontes renováveis de energia e da disponibilidade de tecnologias práticas. As regiões sul e sudeste do Brasil apresentam maior quantidade de empresas desse setor devido à oferta de matéria-prima natural, energia renovável disponível, bem como maior densidade demográfica, melhor infraestrutura e melhor distribuição de renda. O nordeste brasileiro vem apresentando certo grau de crescimento no surgimento dessas indústrias pela oferta de matéria-prima natural e mercado

consumidor em desenvolvimento (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA - ABCERAM, 2017).

Segundo o último dado publicado pelo IBGE, no Brasil existem 6.903 empresas de cerâmica vermelha, a maioria de pequeno e médio porte, que faturam cerca de R\$ 18 bilhões ao ano (IBGE, 2008). Mensalmente são produzidos mais de 4 bilhões de unidades de tijolos/blocos cerâmicos no país. O seguimento de fabricação de cerâmica vermelha representa 4,8% da indústria da construção civil e gera, aproximadamente, 300 mil empregos (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA - ANICER, 2014).

O processo produtivo da indústria cerâmica para a fabricação de tijolos passa basicamente por três etapas, sendo elas a preparação, a conformação e a queima. A preparação compreende a extração da argila e a preparação da massa cerâmica por meio de mistura, laminação e homogeneização da massa. Nessa etapa, acontece a incorporação de água e de resíduos, como o pó de balão, por exemplo. O processo de conformação é a etapa que envolve a extrusão, a prensagem e o corte dos tijolos crus. Essa etapa é feita de forma mecânica. A terceira e última etapa é a queima, em que o material fabricado adquire suas propriedades finais. O material já moldado passa por secagem natural e, posteriormente, por queima em forno a temperaturas que variam entre três etapas que são esquentamento, queima e resfriamento, chegando a temperaturas em torno de 1.000 °C, durante a queima. Esse tratamento térmico ao qual as peças são submetidas provoca uma série de transformações físico-químicas, como perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e soldagem dos grãos de argila (FEDERAÇÃO DA INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS; FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - FIEMG; FEAM, 2013; FEAM, 2012).

A composição mineralógica das argilas é importante para a confecção de peças cerâmicas, pois essas propriedades são responsáveis por conferir

características de trabalhabilidade no preparo e na conformação das peças, bem como a sintetização no processo térmico, conferindo a resistência mecânica necessária ao material (FEAM, 2012).

A geração de resíduos sólidos industriais na fabricação de cerâmica vermelha é proveniente de material cru não conforme, material cozido fora de especificação e cinza da queima da lenha dos fornos. Entretanto, esses resíduos podem ser incorporados a novas massas de cerâmica vermelha a serem fabricadas (FIEMG; FEAM, 2013; FEAM, 2012). Assim, a indústria de cerâmica vermelha se faz de extrema importância ambiental por possibilitar o reaproveitamento de materiais variados, inclusive resíduos industriais, à sua massa. Em Minas Gerais, é comum a incorporação de pó de balão à massa cerâmica entre 5% e 10%, conforme critério adotado pelos próprios ceramistas (FEAM, 2012).

O pó de balão é um resíduo industrial perigoso, proveniente da fabricação de ferro gusa por siderurgias (RIBEIRO, 2011). A composição do material particulado que constitui o pó de balão é, tipicamente, 57% de Fe_2O_3 ; 12,0% de SiO_2 ; 2% de Al_2O_3 ; 0,05% P_2O_5 ; 3,0% CaO ; 0,1% MgO e carvão vegetal 20% (OLIVEIRA; MARTINS, 2003). Este resíduo é incorporado à massa de cerâmica vermelha por conferir redução significativa no consumo de massa da argila (da ordem de 30%) e redução no tempo de queima das peças, resultando em um menor gasto energético na produção (FIEMG; FEAM, 2013).

2.7 Resíduos sólidos e a indústria de blocos cerâmicos

O crescimento populacional vem acompanhado de um crescimento industrial nas mais diversas partes do mundo. Atrelado a isso, crescem a geração de resíduos de todas as naturezas e, conseqüentemente, a poluição ambiental. A contaminação causada por resíduos industriais envolve problemas da geração ao

acondicionamento deste resíduo, passando pelo manuseio, coleta, transporte, tratamento e disposição final (JACOMINO et al., 2002).

A norma brasileira (NBR) que regulamenta os resíduos sólidos no Brasil define os resíduos sólidos como perigosos quando apresentam alguma das seguintes especificidades: corrosividade, reatividade, inflamabilidade, toxicidade ou patogenicidade. Assim, a classificação dos resíduos sólidos, segundo a NBR 10004/04 (ABNT, 2004), mostrada no Quadro 3, se distingue em dois grupos distintos, que são os resíduos classe I, como perigosos, e os resíduos classe II, como não perigosos. Os resíduos classe II são ainda subdivididos em classe IIA, como materiais não inertes, e classe IIB, como materiais inertes.

Quadro 3 - Classificação, características e exemplos dos resíduos, segundo a NBR 10004/2004.

CLASSIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS	EXEMPLOS
CLASSE I – Resíduos Perigosos	Apresentam periculosidade ou algumas das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.	Lixo hospitalar contaminado, produtos químicos de indústrias, óleos, cinzas de metais, pilhas, baterias, pesticidas, etc.
CLASSE II A – Resíduos não inertes – não perigosos	Apresentam combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.	Resto de alimentos, papel, palha de aço, agulhas, latas, etc.
CLASSE II B – Resíduos inertes – não perigoso	Não sofrem degradação e não se decompõem com facilidade quando dispostos no solo.	Entulhos de demolição, borracha, pedras, areias, etc.

Fonte: ABNT (2004).

A indústria cerâmica tradicional utiliza, em seu processo, misturas de massas bastante heterogêneas, compostas por material plástico e não plástico, o que possibilita a utilização de materiais das mais variadas composições e em quantidades significantes. Assim, o reaproveitamento de resíduos, dos mais diferentes tipos, originados em indústrias completamente distintas, tem sido objeto de pesquisas que busquem soluções que compõem vários aspectos, objetivando solucionar problemáticas que envolvem os resíduos sólidos, como

economia de gastos com disposição final, tratamento, quantidade gerada, tecnologias e processos de utilização, bem como o impacto ambiental e econômico da reciclagem. Os resíduos utilizados pela indústria cerâmica podem ser caracterizados como resíduos fundentes, redutores de plasticidade, ou combustíveis, como demonstrado no Quadro 4 (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002).

Quadro 4 - Tipos e características dos resíduos que podem ser incorporados à indústria cerâmica.

PROPRIEDADE DO RESÍDUO	CARACTERÍSTICAS
Redutores de plasticidade	Material friável que provoca a redução da plasticidade da massa cerâmica. Geralmente, são provenientes das indústrias de mineração e possuem seus resíduos incorporados entre 10% e 60%. Provocam modificações mecânicas, de retração e absorção de água.
Fundentes	Possibilita a redução do consumo energético, favorecendo a diminuição da temperatura para maturação do corpo cerâmico. São resíduos provenientes de lama de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos das indústrias mecânica e metalúrgica, apresentando uma composição sílico-aluminosa com quantidades muito variáveis de metais pesados alcalinos e alcalinos terrosos, com presença frequente de Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb etc.
Combustíveis	Apresentam alto teor de substâncias orgânicas e lhes conferem alto poder calorífico, advindos de estações de tratamento de rejeitos urbanos, resíduos da exploração de carvão, resíduos da indústria têxtil e de curtume, resíduos da extração e refino de petróleo, e da indústria do papel e da madeira. Quando utilizados, podem economizar até 45% de economia energética.

Fonte: Da autora (2017).

Assim, a indústria cerâmica se destaca no aproveitamento de resíduos industriais e urbanos, pois tem volume de produção eminente, possibilitando o uso de grande quantidade de rejeitos de outras indústrias que se tornam matéria-

prima para ela (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002). Atrélado ao reaproveitamento de resíduos, a indústria cerâmica proporciona economia de matéria-prima não renovável, utilização de produtos com forte apelo ambiental, redução de energia, redução de gastos, entre outros. Em um trabalho, estes autores citaram vários estudos realizados por pesquisadores distintos que utilizaram o reaproveitamento de diversos tipos de resíduos na indústria cerâmica. Os estudos pesquisados são mostrados no Quadro 5 (LUCAS; BENATTI, 2008).

Quadro 5 - Pesquisas realizadas quanto à incorporação de resíduos industriais em indústrias cerâmicas. (Continua)

Referência	Princípios
Keller et al. (1997)	Fabricação de corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura, utilizando resíduos sólidos de curtumes misturados à massa cerâmica. Com 6% de aditivo, a resistência mecânica à compressão manteve-se dentro das exigências das normas vigentes.
Moreira, Oliveira e Lima (2001)	Adição do lodo de águas residuais da indústria têxtil para a fabricação de cerâmica vermelha. Concluiu-se que é possível a utilização dos lodos de águas residuais desde que se utilize a proporção adequada de argila-lodo e argilas de natureza adequada e se aplique o tratamento térmico apropriado.
Balaton, Gonçalves e Ferrer (2002)	Incorporaram resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha, observando que, com a adição de até 2% da lama galvânica na composição da massa, não houve alteração significativa nas propriedades da massa referencial.
Basegio et al. (2002)	Incorporação de lodo de curtume em argilas utilizadas na produção de materiais cerâmicos. A caracterização ambiental dos produtos cerâmicos indicou que um material contendo 10% de lodo de curtume pode ser utilizado satisfatoriamente para a fabricação de tijolos destinados ao setor da construção civil.

Quadro 5 - Pesquisas realizadas quanto à incorporação de resíduos industriais em indústrias cerâmicas. (Conclusão)

Referência	Princípios
Menezes, Neves e Ferreira (2002)	Incorporação de resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. Essa mistura se mostrou uma excelente alternativa para a reciclagem do resíduo de caulim, sendo possível a incorporação de até 50% de resíduo em formulações cerâmicas para a produção de tijolos e telhas.
Nuvolari e Coraucci Filho (2003)	Utilização de lodo gerado em estação de tratamento de esgoto em massas cerâmicas para a confecção de tijolos. Foram utilizados dois tipos distintos de lodo, sendo um proveniente do reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) e o outro, proveniente de um sistema convencional de lodos ativados. Concluiu-se que ambos os lodos podem ser utilizados em massa cerâmica na proporção de até 10%.
Giffone e Lange (2005)	Adicionaram borra de fosfato (um resíduo gerado em indústrias em cujo processo produtivo existe a etapa de pintura em superfícies metálicas) como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos. A formulação de 90% de matéria-prima convencional (argila) e de 10% da matéria-prima alternativa (borra de fosfato) para a confecção de tijolo em escala industrial.
Herek et al. (2005)	Incorporação do lodo da indústria têxtil em material cerâmico. Os resultados permitiram concluir que a incorporação atende às normas da ABNT para os blocos confeccionados com 10% de lodo.
Vieira e Monteiro (2006)	Incorporação de resíduo oleoso proveniente do setor petrolífero em cerâmica argilosa. Antes de sua incorporação, esta borra foi submetida a um processo de tratamento de inertização. Houve melhora na performance técnica da cerâmica com quantidade de resíduo incorporado da ordem de 10%.

Fonte: Adaptado de Lucas e Benatti (2008).

Pode-se verificar, pelo estudo do referencial bibliográfico, que o reaproveitamento de resíduos industriais tem um vasto campo de ação, se consolidando como uma prática importante para a sustentabilidade, seja reduzindo custos ou atenuando o impacto ambiental gerado pelo setor.

REFERÊNCIAS

ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos**. 2006. 169 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ABREU, M. A.; TOFFOLI, S. M. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. **Ceramics International**, Faenza, v. 35, n. 6, p. 2225-2234, 2009.

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL.

Panorama setorial: cadeia coureiro, calçadista e artefatos. Brasília, DF, 2011. (Série Cadernos da Indústria ABDI). Disponível em:

<http://www.abdi.com.br/Estudo/Couro_Relat%C3%B3rio%20de%20acompanhamento%20Setorial_mar%C3%A7o2011_vers%C3%A3o%20eletr%C3%B4nica.pdf%20copy.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2017.

AMIR, S. et al. Physico-chemical analysis of tannery solid waste and structural characterization of its isolated humic acids after composting. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 160, n. 2/3, p. 448-455, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Disponível em: <<http://abceram.org.br/>>. Acesso em: 8 jul. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA. **Relatório anual**. São Paulo, 2014. Disponível em: <http://portal.anicer.com.br/wp-content/uploads/2015/09/relatorio_2014.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2017.

BASEGIO, T. M. et al. Environmental and technique of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 22, n. 13, p. 2251-2259, 2002.

BAUTISTA, M. E. et al. Valorization of tannery wastes: lipoamino acid surfactant mixtures from the protein fraction of process wastewater. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 262, p. 399-408, 2015.

BIASIN, A. et al. On the understanding and control of the spontaneous heating of dried tannery wastewater sludge. **Waste Management**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 817-824, 2014.

BRAILER, P. M.; CAVALCANTE, J. E. W. A. **Manual de tratamento de água residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1979. 764 p.

BRASIL. **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei 9.605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, DF, 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 10 jul. 2017.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 2005a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430**, de 13 de maio de 2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF, 2005b. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

BRASIL. Congresso Senado. **Projeto Lei Senado nº 354 de 1989**. Brasília, DF, 1989. Disponível em: <<https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/1711>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

CABALLERO, J. A.; FONT, R.; ESPERANZA, M. M. Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 47, n. 2, p. 165-181, 1998.

CELARY, P.; SOBIK-SZOLTYSEK, J. Vitrification as an alternative to landfilling of tannery sewage sludge. **Waste Management**, Oxford, v. 34, n. 12, p. 2520-2527, 2014.

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. **O couro e o curtume brasileiro**. <http://www.cicb.org.br/?page_id=6369>. Acesso em: 22 mar. 2017.

CHANDRA, R. et al. Bacterial diversity, organic pollutants and their metabolites in two aeration lagoons of common effluent treatment plant (CETP) during the degradation and detoxification of tannery wastewater. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, p. 2333-2341, 2011.

CHUAN, M. C.; LIU, J. C. Release behavior of chromium from tannery sludge. **Water Research**, New York, v. 30, n. 4, p. 932-938, 1996.

CINTRA, V. A.; SOUSA, A. B. Práticas de gestão ambiental das indústrias coureiras de Franca-SP. **Gestão & Produção**, São Carlos, v. 20, n. 4, p. 883-898, dez. 2013.

CLASS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 664 p.

COBRASIL. **Curtume Cobrasil**. Disponível em: <<http://cobrasil.com.br/br/historia-do-couro>>. Acesso em: 22 mar. 2017.

DUTTA, S.; DAS, A. K. Analytical perspective on waste management for environmental remediation. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 29, n. 7, p. 636-644, 2010.

FABBRICINO, M. et al. An environmental friendly cycle for Cr(III) removal and recovery from tannery wastewater. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 117, p. 1-6, 2013.

FARM NEWS. **Variação dos rebanhos mundiais nos principais países produtores entre os anos de 2016 e 2017**. Disponível em: <<http://www.farmnews.com.br/gestao-pecuaria/rebanhos-mundiais/>>. Acesso em: 23 out. 2017.

FATHIMA, N.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Tannery solid waste to treat toxic liquid wastes: a new holistic paradigm. **Environmental Engineering Science**, New Rochelle, v. 29, n. 6, p. 363-372, June 2012.

FEDERAÇÃO DA INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS; FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Guia técnico ambiental da indústria de cerâmica vermelha**. Belo Horizonte, 2013. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_ceramica.pdf>. Acesso em: 28 maio 2017.

FELA, K. et al. Present and prospective leather industry waste disposal. **Polish Journal of Chemical Technology**, Weinheim, v. 13, n. 3, p. 53-55, 2011.

FERREIRA, A. D. S. et al. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 755-763, jul./ago. 2003.

FORESTI, E. **Estudos preliminares das características e tratamento das águas residuárias de curtumes**. 1972. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1972.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Plano de ação para adequação ambiental e energética das indústrias de cerâmica vermelha do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/plano_acao_ceramica_vermelha.pdf>. Acesso em: 1 jun. 2017.

GIANELLO, C. et al. Viabilidade do uso de resíduos da agroindústria coureiro-calçadista no solo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 41, n. 2, p. 242-245, 2011.

GUIA brasileiro do couro. Disponível em: <<http://www.guiabrasileirodocouro.com.br/curtumes/>>. Acesso em: 27 abr. 2017a.

GUIA brasileiro do couro. Disponível em: <<http://www.guiabrasileirodocouro.com.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 22 mar. 2017b.

HAROUN, M.; IDRIS, A.; OMAR, S. Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, n. 1/3, p. 111-119, 2009.

HAROUN, M.; IDRIS, A.; SYED OMAR, S. R. A study of heavy metals and their fate in the composting of tannery sludge. **Waste Management**, Oxford, v. 27, n. 11, p. 1541-1550, 2007.

HU, J. et al. Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 19, p. 221-228, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Fabricação de produtos cerâmicos não-refratários para uso estrutural na construção, excluídas as palavras pisos e azulejos da razão social**. Rio de Janeiro, 2008.

Disponível em:

<<http://www.oncla.ibge.gov.br/cnae.html?subclasse=2342702&tipo=cnae&versao=9&view=subclasse>>. Acesso em: 18 jul. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores IBGE: estatística da produção pecuária**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Pecuaria/Fasciculo_Indicadores_IBGE/abate-leite-couro-ovos_201701caderno.pdf>. Acesso em: 1 dez. 2017.

JACOMINO, V. M. F. et al. **Controle ambiental das indústrias de Ferro-Gussa em altos fornos a carvão vegetal**. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2002.

KILIÇ, E. et al. Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 185, n. 1, p. 456-462, 2011a.

KILIÇ, E. et al. Environmental optimization of chromium recovery from tannery sludge using a life cycle assessment approach. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 192, n. 1, p. 393-401, 2011b.

LUCAS, D.; BENATTI, C. T. Utilização de resíduos industriais para a produção de artefatos cimentícios e argilosos empregados na construção civil. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, Maringá, v. 1, n. 3, p. 405-418, 2008.

MAKDISI, R. S. Tannery wastes definition, risk assessment and cleanup options, Berkeley, Califórnia. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 29, p. 79-96, 1992.

MARCHESI, T. C. F.; PETR, M. O uso e os impactos da reciclagem de cromo em indústrias de curtume em Mato Grosso do Sul, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, p. 305-310, 2006.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MONTAÑÉS, M. T.; SÁNCHEZ-TOVAR, R.; ROUX, M. S. The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 143, p. 71-79, 2014.

MURALIDHARA, H. S.; MAGGIN, B.; PHIPPS JUNIOR, H. Conversion of tannery waste to useful products. **Resources and Conservation**, Amsterdam, v. 8, n. 1, p. 43-59, 1982.

NASHY, E. S. H. A.; AL-ASHKAR, E.; MOEZ, A. A. Optical and spectroscopic studies on tannery wastes as a possible source of organic semiconductors. **Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, London, v. 86, p. 33-38, Feb. 2012.

NOGUEIRA, G. E. S. et al. A geração de resíduos sólidos por curtumes e alternativas de tratamento e reuso. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais - GESTA**, Rio de Janeiro, 2018. In press.

OLIVEIRA, M. R. C.; MARTINS, J. Caracterização e classificação do resíduo “pó do balão”, gerado na indústria não-integrada a carvão vegetal: estudo de um caso na região de Sete Lagoas/MG. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 5-9, jan. 2003.

RIBEIRO, E. D. L. **Estudo comparativo de sistemas de limpeza de gases auto-forno em siderúrgicas não-integradas a carvão vegetal e alternativas de reaproveitamento do pó de balão**. 2011. 92 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

RIVELA, B. et al. Towards a cleaner production in developing countries: a case study in a Chilean tannery. **Waste Management & Research**, Oxford, v. 22, n. 3, p. 131-141, June 2004.

RODRIGUES, M. A. S. Application of photoelectrochemical electro dialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 16, p. 605-611, 2008.

RUIZ, M. R. et al. An innovative material based on natural rubber and leather tannery waste to be applied as antistatic flooring. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 132, n. 3, p. 1-11, Jan. 2015.

SCAIEF, J. F. Leather tanning and finishing waste management research and development program. **Industrial Environmental Research Laboratory**, Corvallis, v. 1560, p. 16-29, 1976.

SIMIÃO, J. **Gerenciamento de resíduos sólidos industriais em uma empresa de usinagem sobre o enfoque da produção mais limpa**. 2011. 169 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, G. J. Sedimentation of tannery wastewater. **Water Research**, New York, v. 34, n. 7, p. 2171-2176, 2000.

SPRINGER, H.; LUCCHESI, F. Estágio atual do tratamento de efluentes industriais líquidos e do aproveitamento de resíduos de curtumes. **Tecnicoiro**, Novo Hamburgo, v. 4, n. 4, p. 28-34, jul./ago. 1982.

SUNDAR, V. J.; RAGHAVA RAO, J.; MURALIDHARAN, C. Cleaner chrome tanning: emerging options. **Journal of Cleaner Production**, New Delhi, v. 10, p. 69-74, 2002.

WATANABE, C. B. **Conservação ambiental**. Curitiba: e-Tec Brasil, 2011.

ZHOU, S. G. et al. Removal of Cr from tannery sludge by bioleaching method. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 18, n. 5, p. 885-890, 2006.

ZOU, D. et al. Supercritical water oxidation of tannery sludge: stabilization of chromium and destruction of organics. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, n. 7, p. 1413-1418, 2013.

ZUPANCIC, G. D.; JEMEC, A. Anaerobic digestion of tannery waste: semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, p. 26-33, 2010.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE CURTUME: UM ESTUDO DE CASO

RESUMO

Devido à alta complexidade e à toxicidade dos efluentes industriais de curtume, eles devem ser tratados e seus contaminantes removidos com eficiência, para evitar grandes impactos ambientais. O objetivo, no presente estudo, foi avaliar a variação e a evolução do efluente industrial de um determinado curtume, analisando seus laudos de análise elaborados durante dez anos. Assim esses dez anos foram fracionados em três fases, sendo a fase 1, que compreende do ano de 2006 a 2010, na qual o curtume operava por processo completo e realizava análises trimestralmente; a fase 2, que compreende os anos de 2011 a 2014, no qual o curtume continuou operando por processo completo e as análises foram realizadas mensalmente e a fase 3, na qual o curtume operou apenas a partir do recurtimento e as análises foram realizadas mensalmente. Nesse período, o processo produtivo industrial passou por modificações relevantes que alteraram as características do afluente e do efluente industrial. O tratamento realizado de forma físico-química e biológica mostrou-se eficaz. Entretanto, para a variável sólidos suspensos, poucas vezes o valor sugerido pela legislação vigente (100 mg/L) foi atingido. Já a variável DBO atingiu a eficiência solicitada pela legislação apenas na fase 1, não apresentando resultados favoráveis nas demais fases.

Palavras-chave: Efluente de curtume. Tratamento de efluente. Tratamento físico-químico. Análise industrial.

ABSTRACT

Due to the high complexity and toxicity of industrial tannery effluents, they must be treated and their contaminants removed efficiently to avoid major environmental impacts. The present study's objective was to evaluate the variation and evolution of the industrial effluent from a particular tannery, analyzing its analysis reports elaborated during ten years. So these ten years were divided in three phases: Phase 1- which comprises between 2006 to 2010, the tannery operated by complete process and carried out analyzes quarterly; Phase 2 - which comprises between 2011 to 2014, the tannery continued to operate by complete process and the analyzes were performed monthly and Phase 3 - in which the tannery operated only from retanning and the analyzes were performed monthly. During this period, the industrial production process underwent significant modifications that altered the characteristics of the influent and industrial effluent. The physico-chemical and biological treatment proved to be effective. However, for the variable suspended solids, few times the value suggested by the current legislation (100 mg / L) was reached. On the other hand, the Biochemical Oxygen Demand (BOD) variable reached the efficiency demanded by the legislation only in phase 1, not presenting favorable results in the other phases.

Keywords: Tannery Effluent. Effluent treatment. Physical-chemical treatment. Industrial analysis.

1 INTRODUÇÃO

Os curtumes geram grande quantidade de efluente industrial devido às várias formas existentes de curtimento (vegetal ou mineral), aos inúmeros tipos de artigos finais que podem ser fabricados, à quantidade de couro produzida, à variedade de insumos químicos utilizados no processo produtivo e, também, aos vários tipos de tratamento existentes para esse efluente (DURAI; RAJASIMMAN, 2011; SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018).

O tratamento de efluentes de curtume é complexo, pois é caracterizado por altas quantidades de matéria orgânica, inorgânica, compostos nitrogenados, cromo, sulfeto, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos (GISI; GALASSO; FEO, 2009; SCHRANK et al., 2004). No geral, são efluentes de cor castanho-escura/negra, com alto teor de substâncias orgânicas que variam de acordo com os insumos químicos utilizados. Insumos químicos utilizados no processo de curtimento, que afetam o tratamento biológico quando existentes, são os bactericidas, que são utilizados para auxiliar na durabilidade do couro produzido. Além deles, a utilização do cromo como agente curtente inibe a biodegradação dos lodos ativados em tratamentos biológicos (DURAI; RAJASIMMAN, 2011).

Os tratamentos mais utilizados são o físico-químico (floculação, decantação), o tratamento biológico ou os dois combinados (DURAI; RAJASIMMAN, 2011). O tratamento físico-químico é utilizado para remover parte dos poluentes contidos no efluente por meio da adição de um coagulante/floculante que resulta na formação e sedimentação de lodo. Os coagulantes/floculantes mais utilizados são o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e o cloreto férrico ($FeCl_3$) (HAYDAR; AZIZ, 2009b). Os principais contaminantes removidos no tratamento físico-químico são os metais pesados, a diminuição da carga orgânica e a remoção de fósforo, contribuindo, assim, para a eficiência do

tratamento. O tratamento biológico é, por vezes, utilizado sozinho ou em conjunto com o tratamento físico-químico, e auxilia, principalmente, na diminuição de matéria orgânica e na remoção de fósforo (HAYDAR; AZIZ, 2009a).

Tratamentos como a ozonização e a fotocátalise (irradiação por UV) têm sido pouco utilizados devido aos altos custos que estas tecnologias oferecem quando utilizadas isoladamente. Quando utilizadas em conjunto com tratamentos físico-químicos e/ou biológicos, oferecem custos reduzidos pela diminuição da carga orgânica por esses tratamentos primários. O tratamento com ozônio é conhecido como um tratamento eficaz para a remoção dos corantes e pigmentos compostos contidos em efluentes de curtume (LEYVA-DIAZ et al., 2015; SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018). Os tratamentos por fotocátalise podem atingir uma diminuição considerável dos poluentes presentes nos efluentes. Assim, esses tratamentos, quando utilizados, contribuem para a melhoria da qualidade das águas residuárias industriais (TENÓRIO, 2016).

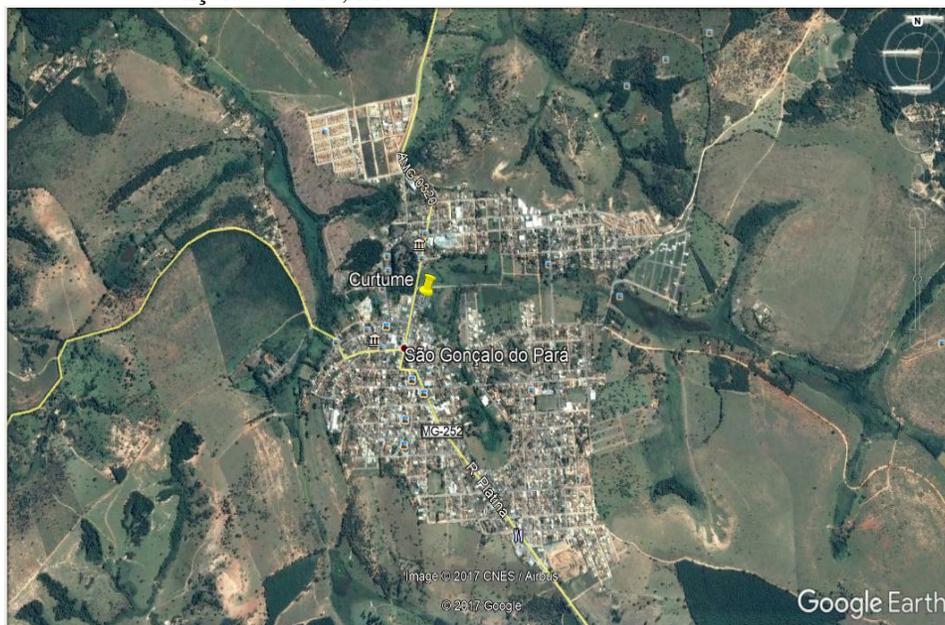
Portanto, com a elevada variação nas características dos efluentes de curtumes advindos de múltiplos processos utilizados, bem como pela grande quantidade de insumos utilizados e os diferentes artigos fabricados, a sua descarga em corpos d'água se transforma em um desafio tecnológico e ambiental, devendo ser evitadas falhas que possam causar poluição das águas. Diante do exposto, este trabalho foi realizado com os objetivos de avaliar a forma de tratamento de efluente industrial de curtume de dada empresa e analisar os laudos de análise de seu efluente bruto e tratado durante dez anos, fazendo inferências sobre o processo produtivo e o tratamento utilizado pela empresa.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Descrição da Indústria

O curtume que forneceu os laudos de análise está em funcionamento desde 1972 e está localizado no centro da cidade de São Gonçalo do Pará, coordenadas geográficas 19°58'50,66"S e 44°51'25,22"O (Figura 1), na região oeste do estado de Minas Gerais. Tem licença ambiental para operar, segundo a DN 74/04 (MINAS GERAIS, 2004), sob o código "C-03-02-6 Fabricação de couro por processo completo, a partir de peles até o couro acabado, com curtimento ao cromo, seus derivados ou tanino sintético". A empresa está localizada em um terreno de 7.750 m², com área construída de 2.740 m², sendo 900 m² destinados ao sistema de tratamento de efluentes. A região está inserida na microbacia hidrográfica do Córrego do Pinto que, por sua vez, pertence à bacia hidrográfica do Rio Pará que, constitui a bacia hidrográfica do rio São Francisco.

Figura 1 - Localização da indústria de couros localizada na cidade de São Gonçalo do Pará, MG.



Fonte: Google Earth (2017).

2.2 Caracterização do processamento do couro

Toda a água consumida da indústria é proveniente de dois poços tubulares profundos com capacidade produtiva superior a $9,0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. As águas pluviais são coletadas de forma independente dos demais efluentes líquidos industriais e do esgoto sanitário, sendo destinadas ao corpo receptor, que é o córrego do Pinto. O esgoto sanitário gerado na indústria, por 35 funcionários, é também destinado ao sistema de tratamento de efluentes industriais; o esgoto é depositado na 'fossa' e encaminhado, por uma bomba de sucção, ao tanque de entrada.

Os efluentes líquidos industriais são gerados em quase todas as operações que compõem o processo industrial. Os principais produtos químicos

utilizados para auxiliar no processo de curtimento do couro, bem como as quantidades mensais utilizadas, estão discriminados no Quadro 1.

Quadro 1 - Produtos químicos auxiliares utilizados no processo produtivo de beneficiamento do couro na indústria estudada, bem como a respectiva quantidade mensal utilizada.

Produtos químicos	Consumo mensal (kg)
Ácido fórmico	400
Ácido sulfúrico	100
Alvejante	100
Basificante	250
Bicarbonato de sódio	200
Cal	250
Carbonato de sódio	50
Cloreto de sódio	400
Corante	700
Cromo	2800
Descalcinante	1000
Enzima	40
Formiato de sódio	450
Hidróxido de cálcio	1800
Laca	200
Óleo	1800
Resina acrílica	1200
Tanino natural (acácia)	1200
Tanino sintético	1200
Tensoativo	500

Fonte: Da autora (2017).

Para fins de caracterização, esse efluente é dividido em três linhas distintas (Figura 2). Os efluentes da linha 1 reúnem os despejos das operações de remolho, caleiro, lavagem pós-caleiro, descarte, divisão, descalcinação e purga, além das lavagens dos pisos onde são realizadas as operações citadas. Esses efluentes têm como característica principal a presença elevada de sulfetos e de valor de pH. Nos despejos denominados linha 2 são agregadas as operações de curtimento e enxugamento, predominando a presença de cromo e baixo pH

como características desse efluente. Na linha 3 são reunidos os despejos das demais operações, como neutralização, recurtimento, tingimento, engraxe e as lavagens entre as operações, apresentando como característica do efluente o pH ácido em torno de 4,0.

Os despejos da linha 1 passam por caixa de retenção de gordura (para a retenção da gordura), grade (abertura de 10 mm), sistema de recalque, peneira estática (malha de 0,5 mm) para a remoção de pelos e tanques de oxidação de sulfetos com aeração superficial e catalizador a base de sulfato manganoso (para oxidação do sulfeto presente). Posteriormente, eles são encaminhados para o tanque de entrada (Figura 2).

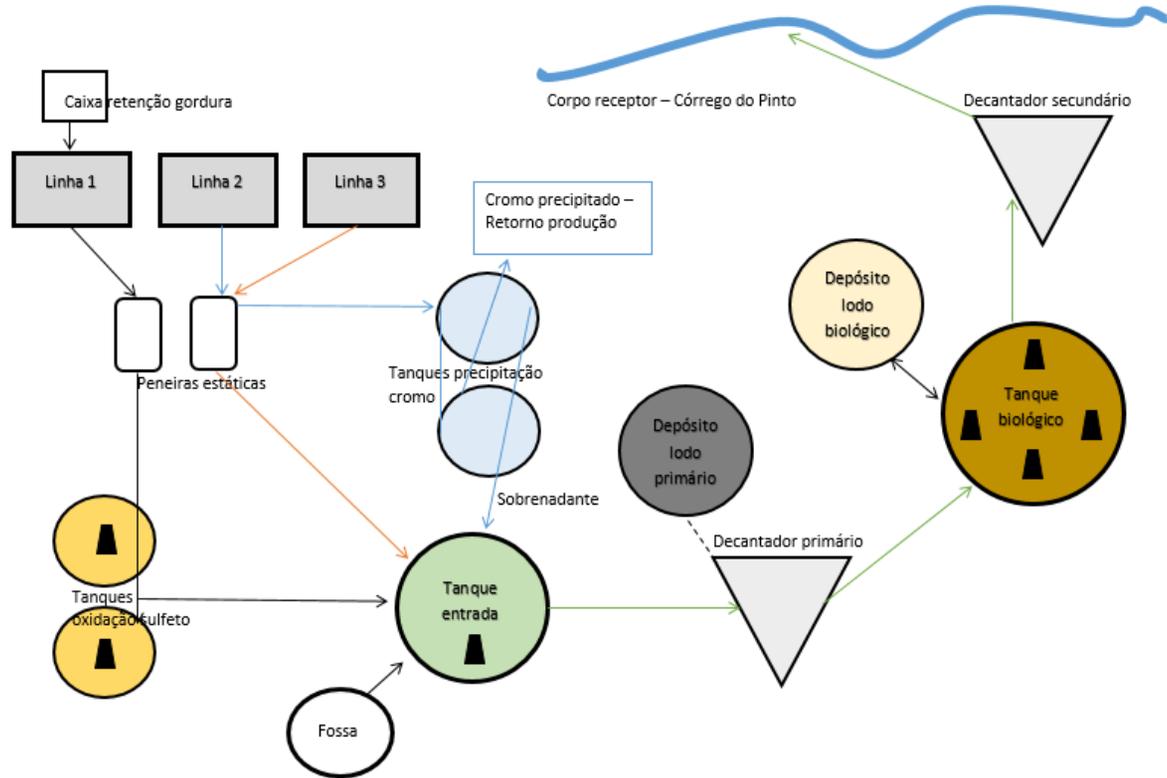
Os despejos da linha 2 passam por grade (abertura de 10 mm), sistema de recalque, peneira estática (malha de 0,5 mm) e tanques de precipitação de cromo. O agente químico utilizado para a precipitação é o hidróxido de sódio, concentrado e na forma líquida. Para a mistura nos tanques de precipitação é utilizado ar comprimido. A água sobrenadante proveniente da precipitação do cromo é encaminhada ao tanque de entrada. Ao cromo precipitado é adicionado ácido sulfúrico misturado por ar comprimido. Posteriormente, esta solução retorna ao processo produtivo para o reaproveitamento do cromo precipitado (Figura 2).

Os despejos da linha 3 passam por grade (abertura 10 mm), sistema de recalque, peneira estática (malha de 0,5 mm) e são encaminhados ao tanque de entrada (Figura 2).

O ponto de coleta do afluente, para a realização das análises, é no tanque de entrada da estação de tratamento de efluentes. A estação de tratamento de efluentes existente foi projetada para atender a um processamento máximo diário de 200 peles por dia. A caixa de gordura tem volume útil de $5,12 \text{ m}^3$; as peneiras estáticas têm capacidade para $30 \text{ m}^3/\text{h}$ e abertura da malha de 0,5 mm; os tanques de oxidação de sulfeto têm um volume útil de $30,0 \text{ m}^3$ cada; os tanques

de precipitação de cromo, volume útil de $5,0 \text{ m}^3$; o tanque de entrada, volume útil de 100 m^3 ; o decantador primário, volume útil de $20,8 \text{ m}^3$ e o seu lodo é recirculado três vezes por dia; o tanque biológico, volume útil de $314,0 \text{ m}^3$ e três aeradores com potência de 15 HP cada e o decantador secundário, volume útil de $24,2 \text{ m}^3$ e a recirculação do lodo ocorre três vezes por dia.

Figura 2 - Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes líquidos da indústria de couros estudada.



Fonte: Da autora (2017).

O tanque de entrada tem a finalidade de misturar os despejos das três linhas, para uniformizar as características físicas e químicas, e regularizar a vazão (Figura 2). Esse tanque tem um misturador submersível que equaliza todo o efluente recebido, no qual é realizada a correção de pH para valores entre 8,0 e 9,0 (realizado com os próprios efluentes e, quando necessário, utilizando cal), e um sistema de recalque que envia todo o efluente bruto para o decantador primário, com vazão regularizada. Na linha de recalque é adicionada solução sulfato de alumínio (concentração de 50 g L^{-1}), com a finalidade de remover os sólidos em suspensão, ocorrendo a redução do pH para valores entre 7,0 e 8,0, e a formação de lodo. A dosagem do sulfato de alumínio é realizada por bomba dosadora de alta precisão. O controle da vazão é realizado em calha parshall instalada na entrada do decantador primário.

O decantador primário apresenta, na parte inferior, quatro poços para decantação de lodo formado a partir da adição do sulfato de alumínio. Cada poço tem um registro manual que, quando aberto, faz com que o lodo formado seja escoado para uma caixa de recepção do lodo primário, para posterior centrifugação.

O sobrenadante do tanque primário forma, então, o efluente primário, que é encaminhado para o tratamento biológico, no qual é utilizado o sistema de lodos ativados com aeração prolongada. O suprimento de oxigênio é fornecido por três aeradores superficiais. A necessidade de oxidação de sulfetos, presentes na linha 1, e a remoção do cromo, na linha 2, são de suma importância para que o tratamento biológico tenha êxito.

O efluente do tanque biológico é encaminhado para o decantador secundário, que é dotado de quatro poços de lodo em sua parte inferior. Como no decantador primário, cada poço de lodo tem um registro manual que, quando aberto, encaminha o lodo formado para a caixa de recepção de lodo biológico com sistema de recalque que promove o seu retorno para o tanque biológico.

Quando necessário o descarte, o lodo do tanque biológico é encaminhado para a centrifugação. O efluente final tratado é o sobrenadante do decantador secundário, que é encaminhado a uma calha parshall para controle de vazão.

É importante salientar que os efluentes líquidos gerados na centrifugação do lodo primário e secundário são encaminhados para o tanque de entrada. A desidratação do lodo gerado é causada pela adição de polímero na caixa de preparação que alimenta a centrífuga. O sistema ainda conta com uma casa de química onde se encontram a bomba dosadora para o sulfato de alumínio e a centrífuga.

2.3 Caracterização do afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes

A indústria estudada mantém, em seu arquivo, análises laboratoriais realizadas desde o ano de 2006 até o momento presente. Essas análises foram coletadas e tabeladas, para a investigação acerca do efluente que gera o resíduo sólido estudado.

Os dados do efluente industrial analisado são o resultado de condicionantes impostas pelo órgão ambiental competente, Superintendência Regional de Meio Ambiente (SUPRAM) e Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEAM). Do ano de 2006 ao ano de 2010, as análises foram realizadas com periodicidade trimestral e a partir de 2010, passou a ser mensal. Outra informação relevante é que, desde meados de 2015, a indústria está operando apenas a partir da etapa de recurtimento, não processando o couro por processo completo, interferindo na quantidade e na qualidade do efluente gerado.

As variáveis analisadas e a periodicidade das análises foram definidas pela SUPRAM/FEAM, em cada licença de operação concedida. Dessa forma, de

2006 a 2010, as variáveis analisadas foram vazão, pH, temperatura, sólidos sedimentáveis, sólidos totais, sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), óleos e graxas, cromo trivalente, cromo total, cromo hexavalente e sulfeto, com periodicidade trimestral.

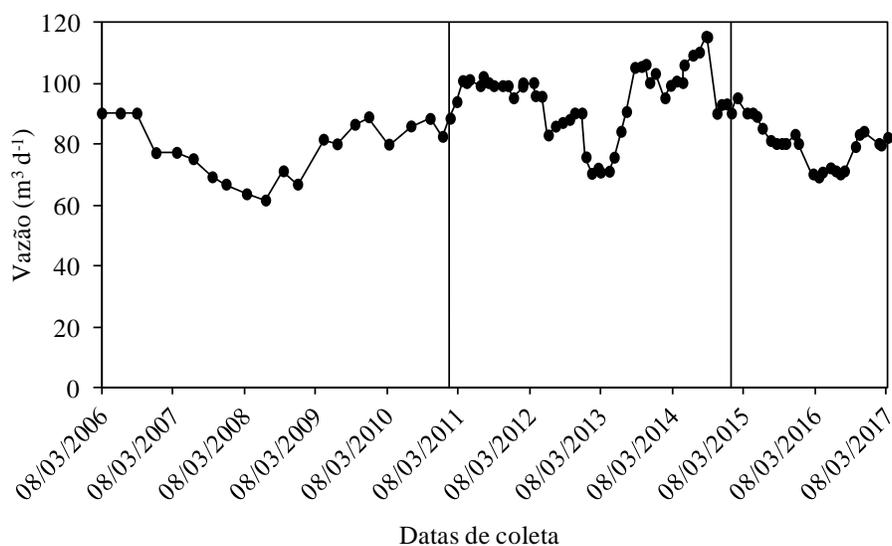
No final de 2010 foi concedida uma nova licença de operação e, desse modo, a periodicidade das análises passou a ser mensal e as variáveis analisadas passaram a ser vazão, pH, temperatura, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, DBO, DQO, óleos e graxas, cromo trivalente, cromo hexavalente, sulfeto, cloreto, substâncias tensoativas – ABS, coliformes termotolerantes, cor total, zinco e cobre. As análises de zinco e cobre foram solicitadas pelo órgão ambiental e justificadas pelo uso de corantes contendo esses dois metais. Porém, a indústria comprovou, por meio de laudos, que os corantes utilizados são isentos de metais, o que fez com que, desde junho de 2012, a empresa não precise mais analisar estes elementos no efluente industrial.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efluente líquido industrial

A variação da vazão afluyente à ETE foi dependente do processo produtivo empregado e da quantidade de peles processadas diariamente e dos artigos finais fabricados (Figura 3). Na primeira, segunda e terceira fase de monitoramento, os valores médios e o desvio padrão foram de $78,5 \pm 9,4$; $94,7 \pm 11,1$ e $80,2 \pm 7,4 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, respectivamente.

Figura 3 - Variação da vazão afluyente à estação de tratamento de efluentes da indústria.



Fonte: Da autora (2017).

A variação da temperatura do efluente em tratamento foi decorrente das temperaturas ambientes das datas das coletas. Em dias mais frios, as temperaturas foram mais baixas e, em dias mais quentes, as temperaturas foram

mais elevadas. Para as três fases de monitoramento, os valores médios e o desvio padrão foram de $27,4 \pm 2,8$; $26,2 \pm 3,0$ e $24,1 \pm 1,8$ °C, respectivamente. O tratamento do efluente pode ser considerado como ocorrido em condições mesofílicas e não ultrapassou o permitido pela legislação vigente, que estabelece que a temperatura deve ser igual ou inferior a 40 °C, para lançamento em corpos receptores. A avaliação da temperatura se faz importante, pois se relaciona com outros parâmetros como o oxigênio dissolvido e a condutividade elétrica. Com o aumento da temperatura do efluente houve diminuição da solubilidade do oxigênio e aumento da condutividade elétrica.

Os valores de pH apresentaram pequenas variações tanto no afluente quanto no efluente do sistema de tratamento (Tabela 1), o que se deve ao controle de pH na entrada do tratamento de efluentes e ao controle na dosagem de sulfato de alumínio, o que auxilia no controle do pH da saída do tratamento de efluentes. Em toda a série de dados, verificaram-se valores extremos de pH no afluente à ETE, entretanto, as unidades de tratamento foram capazes de manter o efluente sem apresentar grande variação de valores (Figura 4).

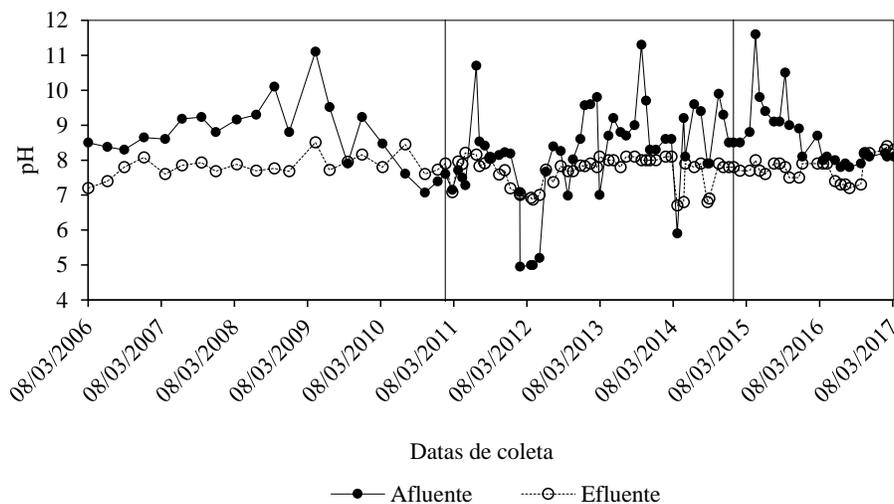
Tabela 1 - Valores médios e desvio padrão das variáveis pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), óleos e graxas (O&G), sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS), cor e coliformes termotolerantes (CTer) avaliadas no afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.

Variáveis	2006-2010		2011-2014		2015-2017	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH	8,8±0,9	7,8±0,3	8,2±1,4	7,7±0,4	8,6±0,9	7,8±0,3
DBO	2.620±1.126	158±106	2.609±1.619	431±197	1.416±363	342±124
DQO	9.500±2.892	806±475	5.419±2.191	819±341	3.396±1.558	696±354
O&G	230±409	16±16	296±509	19±25	113±55	36±18
ST	15.108±9.611	6.740±4.527	-	-	-	-
SS	1.721±1.583	105±93	837±594	217±183	684±344	111±80
Cor	-	-	1.853±1.891	936±1.686	556±1.324	1.056±1.701
CTer	-	-	1,24 x 10 ⁴	3,63 x 10 ³	9,28 x 10 ³	1,65 x 10 ³

DBO, DQO, O&G, ST e SS em mg L⁻¹; Cor em uC; e CTer - média geométrica em NMP 100 mL⁻¹.

Fonte: Da autora (2017).

Figura 4 - Variação dos valores de pH afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.



Fonte: Da autora (2017).

Os valores de pH do efluente foram superiores ao verificados por Gisi, Galasso e Feo (2009), cuja faixa de variação foi de 2,5 a 5,5, e próximos aos observados por Alemu, Mekonnen e Leta (2018), para efluente de curtume ($8,5 \pm 3,5$). Provavelmente, a variação observada na literatura está relacionada aos processos produtivos do curtume e os produtos químicos utilizados no processamento do couro. Não foram verificados resultados de pH fora do permitido pela legislação vigente, a Resolução CONAMA N° 430/05 (BRASIL, 2005), que o delimita entre 5,0 e 9,0 para o lançamento de efluentes tratados em curso d'água.

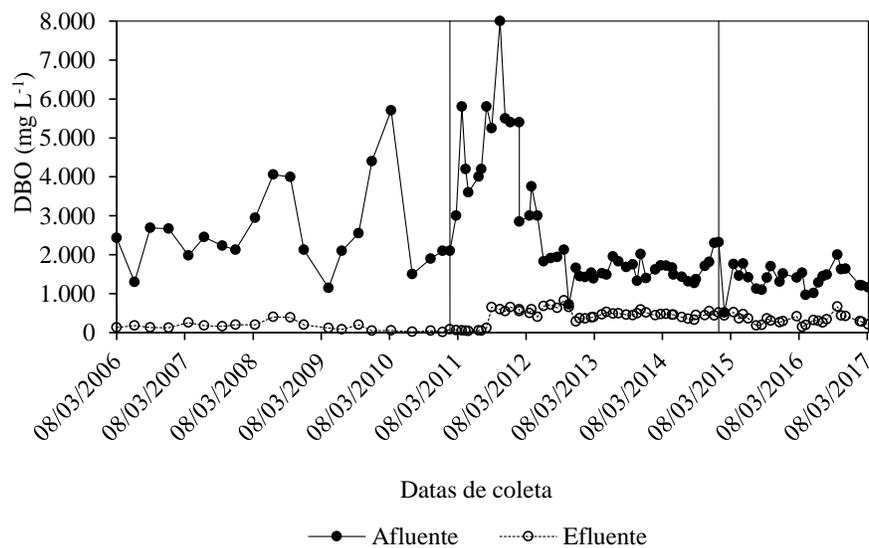
A concentração de matéria orgânica biodegradável (DBO) manteve-se, em média, constante entre as fases 2 e 3, com redução na terceira fase (Tabela 1), enquanto a matéria orgânica total (DQO) teve redução entre as três fases de monitoramento (Tabela 1). Tal fato se deve à variação do processo produtivo do curtume entre as fases de avaliação. O fator principal que contribuiu para a diminuição da matéria orgânica total do efluente foi o não processamento do couro por processo completo, deixando de realizar o processo do caleiro que gera o efluente da linha 1 e o processo de curtimento que gera o efluente da linha 2. O efluente da linha 1 é rico em matéria orgânica (pelos e gordura). O efluente da linha 2 é rico em cromo, mas, com o não curtimento, a quantidade de cromo no efluente tende a diminuir.

A relação DQO/DBO foi maior na primeira fase (3,6), comparada às fases 2 (2,1) e 3 (2,0), sendo superior ao valor recomendado para o tratamento biológico (SPERLING, 2014). Na fase 1, com o tratamento, houve aumento da relação DQO/DBO para 5,1, sendo o tratamento biológico mais efetivo para a remoção da matéria orgânica do efluente. Nas fases 2 e 3 houve ligeira redução nos valores médios da relação DQO/DBO (1,9 e 2,0). Assim, evidencia-se que a aplicação de sulfato de alumínio foi mais efetiva na remoção da matéria orgânica total em relação à efetividade da degradação biológica na remoção de DBO.

Sivagami, Sakthivel e Nambi (2018) verificaram que o efluente de curtume, devido à presença de metais pesados e de compostos inorgânicos tóxicos ao crescimento microbiano, apresentou relação DQO/DBO ente 7 e 25, e, mesmo após o tratamento físico-químico dos efluentes de curtume, a relação DQO/DBO se manteve elevada, e variou de 4 a 10. Por este motivo, os autores fizeram a opção pelo tratamento por processo oxidativo avançado.

Os valores de DQO e DBO observados no presente trabalho foram superiores aos relatados por Sivagami, Sakthivel e Nambi (2018), que variaram entre 1.500 e 2.500 mg L⁻¹ e 150 e 250 mg L⁻¹, respectivamente. Maiores valores e próximos aos observados no presente trabalho foram relatados por Alemu, Mekonnen e Leta (2018), 3.120 mg L⁻¹ de DBO e 7.273 mg L⁻¹ de DQO. Os valores efluentes de DBO se mantiveram acima dos valores permitidos para lançamento de efluentes tratados em cursos d'água, que é de 60 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005) (Figura 5). Além da concentração, a eficiência de remoção média se manteve abaixo do exigido pela legislação vigente, que é de média anual igual ou superior a 85%. Em média, houve remoção de DBO nas fases 1, 2 e 3 de 94%, 83% e 76%.

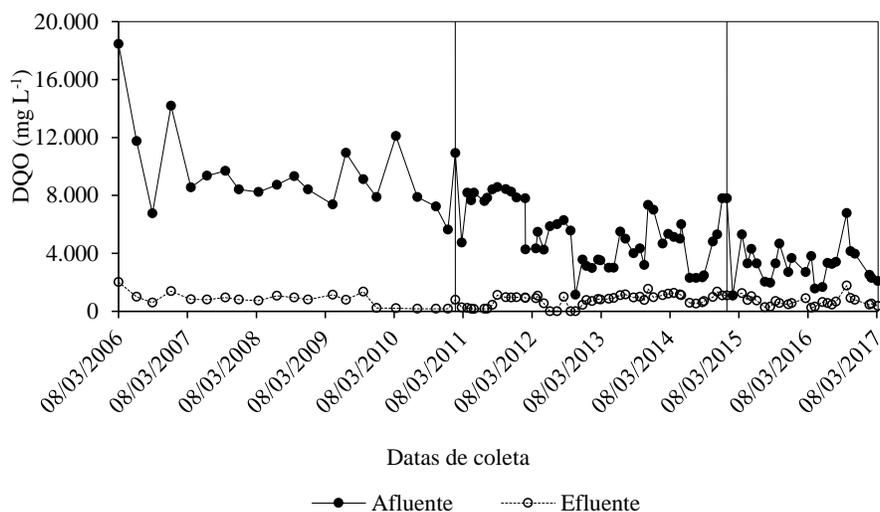
Figura 5 - Variação dos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em amostras do afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.



Fonte: Da autora (2017).

Para a DQO, os valores efluentes do sistema de tratamento também foram superiores ao estabelecido pela legislação do Estado de Minas Gerais, que é de 180 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005) (Figura 6). Entretanto, as eficiências médias de remoção de DQO foram superiores aos 75%. Em média, houve remoção de DQO de 92%, 85% e 80%, nas fases 1, 2 e 3.

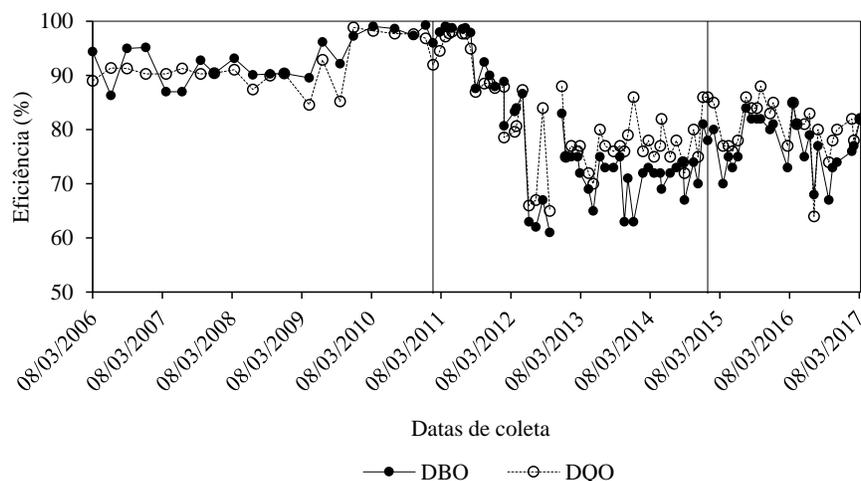
Figura 6 - Variação dos valores de demanda química de oxigênio (DQO) afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.



Fonte: Da autora (2017).

Tanto para a DBO quanto para a DQO houve redução da eficiência de remoção de matéria orgânica da primeira para a terceira fase (Figura 7), inferência devido à redução da matéria orgânica afluente ao sistema de tratamento e pelo fato de o cálculo da eficiência ser relativo à concentração de entrada. Outro fator pode ter sido a mudança na composição da matéria orgânica com a alteração do processo produtivo entre as fases e problemas nos esgotamentos dos banhos, já que a quantidade de insumos químicos, como taninos, continuou a mesma, ou, ainda, serem observadas falhas no tratamento, como problemas no tratamento biológico.

Figura 7 - Variação dos valores de eficiência de remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) na estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.



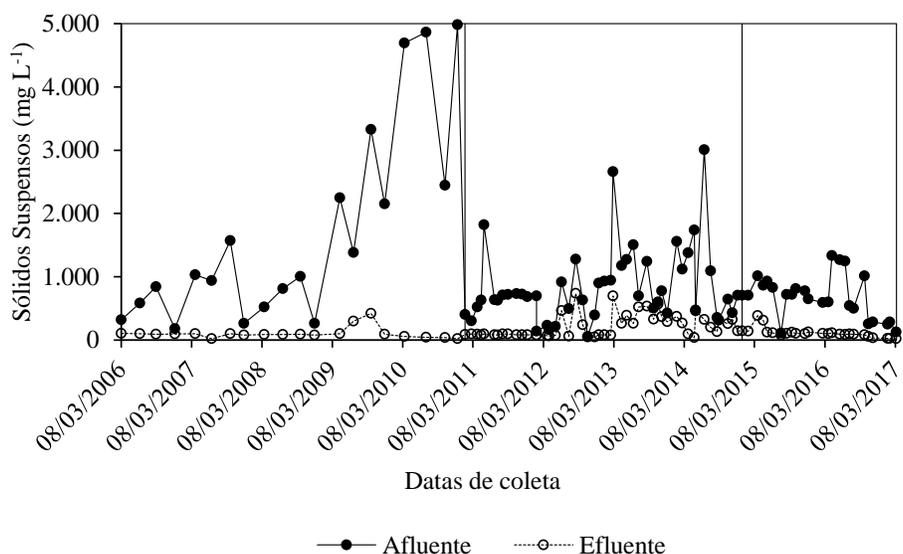
Fonte: Da autora (2017).

Gisi, Galasso e Feo (2009) verificaram 67% de remoção de DQO em uma unidade de lodos ativados com TDH de 30 horas e concentração afluyente de 5.532 mg L^{-1} de DQO. Maiores eficiências foram observadas por Haydar, Aziz e Ahmad (2007), em uma unidade de lodos ativados com TDH de 12 horas. Foram alcançadas eficiências de remoção de DQO e DBO de 84% e 94%, respectivamente, valores próximos aos observados no presente trabalho. Mesmos com as elevadas eficiências, as concentrações afluentes de 1.475 mg L^{-1} de DQO e 882 mg L^{-1} de DBO foram reduzidas para 233 mg L^{-1} de DQO e 54 mg L^{-1} de DBO.

A concentração de SS no afluyente da ETE variou de forma semelhante à concentração e DQO, em que os valores das fases iniciais foram superiores ao da fase 3 (Tabela 1 e Figura 8). A avaliação dos ST foi feita apenas na fase 1, na qual se percebe elevada concentração de sólidos dissolvidos no afluyente e

efluente, que pode ser quantificado pela diferença entre os ST e os SST. A presença de maior quantidade de sólidos dissolvidos também pode ser verificada na avaliação de efluentes de curtume realizada por Song, Williams e Edyvean (2000). O efluente foi caracterizado com 29.000 a 45.000 mg L⁻¹ de ST e apenas de 1.500 a 4.000 mg L⁻¹ de SST.

Figura 8 - Variação dos valores de sólidos suspensos (SS) nas amostras de afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.



Fonte: Da autora (2017).

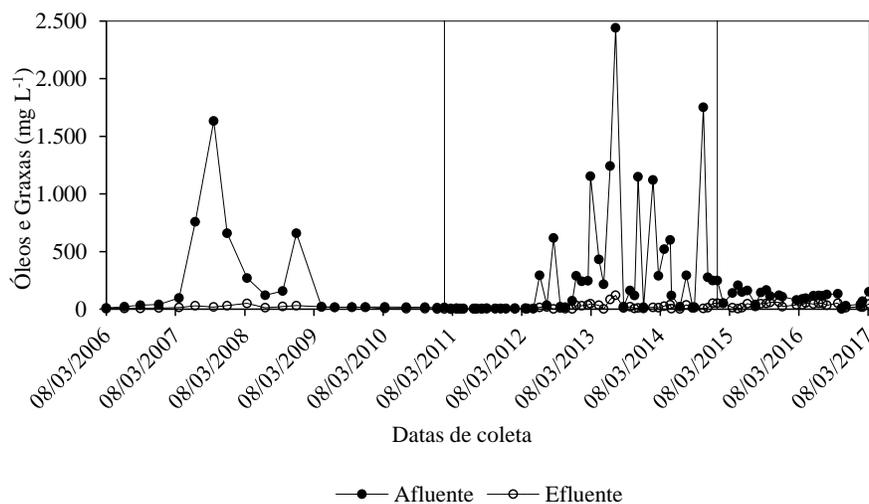
Avaliando-se apenas a primeira fase, verifica-se que, em média, houve remoção de 55% dos sólidos totais e 94% de remoção dos sólidos suspensos, confirmando que a maior parte dos sólidos presentes no efluente está na forma dissolvida. A remoção dos SS foi reduzida nas fases seguintes, porém, manteve-se em valores elevados (74% e 84%). O sulfato de alumínio foi utilizado no tratamento em todas as suas fases. Esse floculante/coagulante aumenta a

agregação dos sólidos e melhora a eficiência da remoção dos sólidos em suspensão. Na indústria de couros em que foi realizado este estudo, houve diminuição da quantidade de sulfato de alumínio gasta nas fases 2 e 3, quando comparadas à da fase 1. Em média, nas fases 1 e 3, os valores efluentes de SS foram superiores aos 100 mg L^{-1} estabelecidos pela legislação ambiental vigente (BRASIL, 2005) para o lançamento de efluentes tratados em cursos d'água.

Confirmando as elevadas concentrações de sólidos dissolvidos, evidenciam-se os valores de cor presente no efluente e sua baixa remoção durante o processo de tratamento (Tabela 1). A cor presente no efluente de curtume é proveniente do uso de quantidades elevadas de corantes e pigmentos. Sivagami, Sakthivel e Nambi (2018) sugerem, em seu trabalho, um tratamento terciário, como a ozonização, para diminuir a intensidade da cor do efluente.

Os valores de óleos e graxas no efluente do curtume foram relativamente pequenos, em relação a outros efluentes industriais, sendo menores na fase 3, comparados aos das duas fases iniciais. Os valores foram semelhantes aos valores médios observados por Tisler et al. (2004), em média de 277 mg L^{-1} de óleos e graxas, com extremos entre 63 e 530 mg L^{-1} . Os valores médios efluentes atendem à legislação ambiental vigente quanto ao lançamento de efluentes em cursos d'água para esta variável (Tabela 1). Segundo a resolução CONAMA 430/05 (BRASIL, 2005), o valor máximo de óleos e graxas para o lançamento de efluentes tratados em curso d'água é de 70 mg L^{-1} , para óleos vegetais e gorduras animais. O valor só foi ultrapassado em três amostragens da fase 2 e duas amostragens no início da fase 3 (Figura 9).

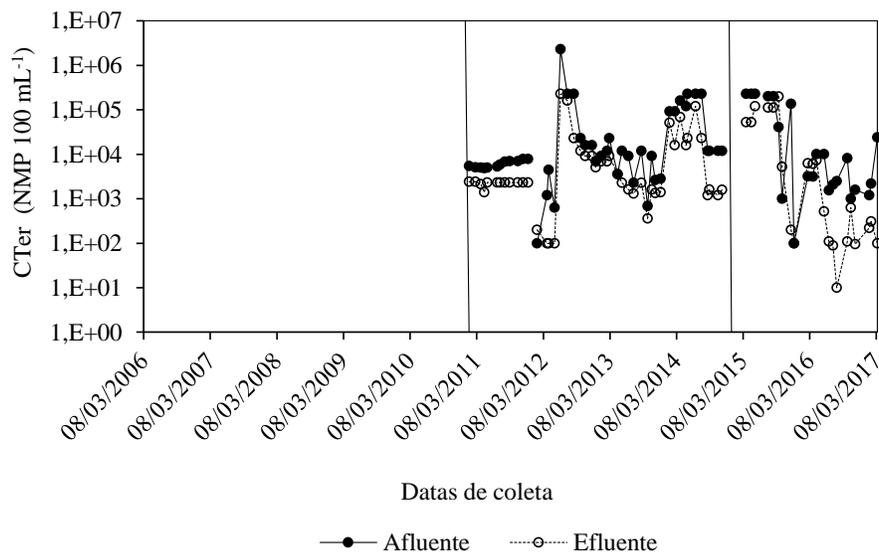
Figura 9 - Variação dos valores de óleos e graxas (O&G) de amostras de afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria.



Fonte: Da autora (2017).

A contaminação por indicadores de contaminação fecal também foi avaliada (Tabela 1), verificando-se que a concentração média de coliformes termotolerantes foi da ordem de 10^4 e 10^3 , nas fases 2 e 3, respectivamente. Na fase 1 não houve avaliação (Figura 10). O sistema não foi capaz de remover efetivamente os coliformes. Na fase 2, a concentração efluente do sistema manteve a mesma variação da concentração afluente ao sistema. Na fase 3 percebeu-se uma melhor eficiência de remoção dos coliformes, apesar de a concentração afluente ter sido menor, comparada à da fase 2. Na fase 2, a eficiência foi de 70% de remoção, resultando em 0,5 unidades log, enquanto na fase 3 a eficiência foi de 82%, resultando em 0,8 unidades log. Percebe-se uma baixa eficiência de remoção de coliformes, o que pode ser justificado pelo fato de a proposta da estação ter sido concebida para a remoção de sólidos e de matéria orgânica.

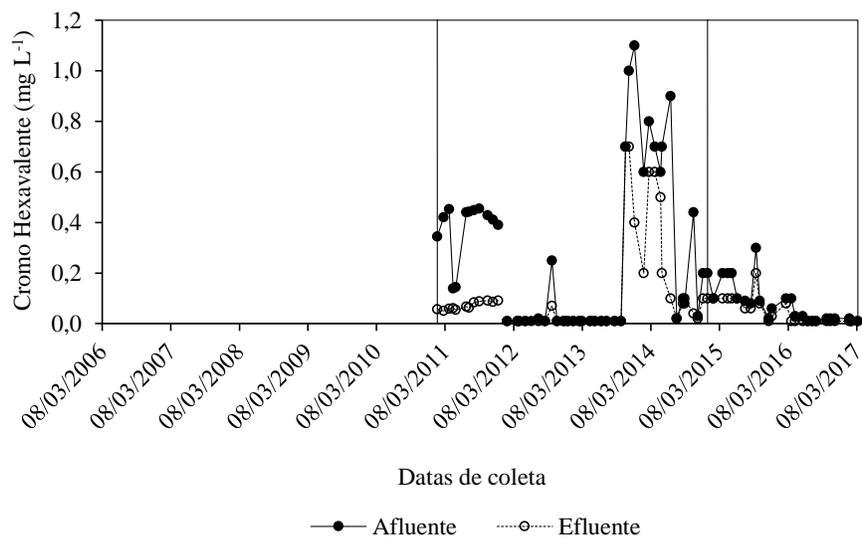
Figura 10 - Variação dos valores de coliformes termotolerantes (CTer) de amostras de afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.



Fonte: Da autora (2017).

O cromo hexavalente (Cr^{6+}) passou a ser analisado a partir do ano de 2011, devido à concessão de nova licença de operação (Figura 11). De todas as análises realizadas (71), apenas em quatro amostragens o valor foi superior ao estabelecido pela resolução CONAMA 430/11, que é inferior ou igual a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Tal ultrapassagem foi observada na fase 2 do monitoramento. Apesar dos valores fora do padrão estabelecido, verificou-se que, em média, os valores efluentes ficaram abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 2), resultado de uma eficiência média de remoção de 59% e 37%, nas fases 2 e 3.

Figura 11 - Variação dos valores de cromo hexavalente (Cr^{6+}) em amostras de afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.



Fonte: Da autora (2017).

Tabela 2 - Valores médios e desvio padrão das variáveis cromo hexavalente (Cr^{6+}), cromo trivalente (Cr^{3+}), cromo total (Cr_{Total}), sulfeto (S^{2-}), cloreto (Cl^-), substâncias tensoativas (STens), zinco (Zn) e cobre (Cu) avaliadas no afluente e no efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros.

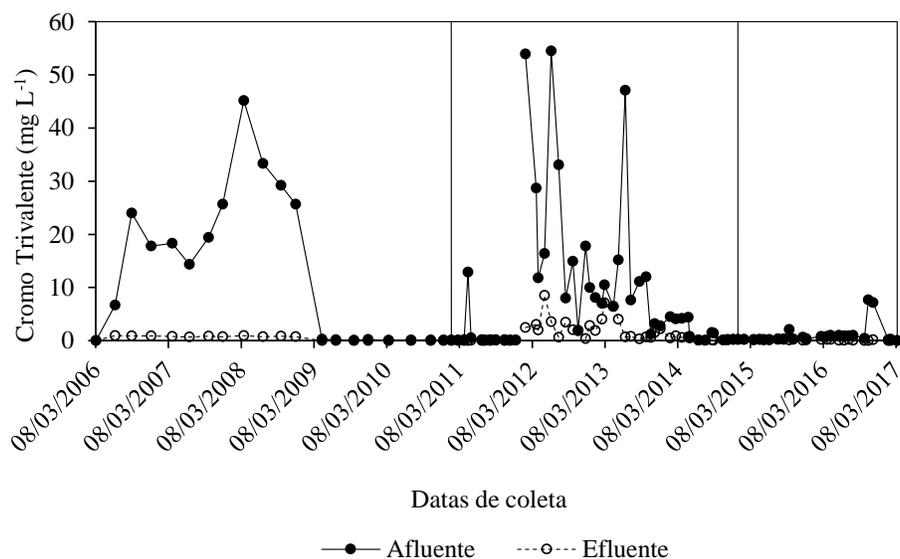
Variáveis	2006-2010		2011-2014		2015-2017	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Cr^{6+}	-	-	0,28±0,31	0,12±0,19	0,08±0,08	0,05±0,05
Cr^{3+}	13,0±14,1	0,46±0,42	8,9±13,6	1,39±1,98	1,10±1,96	0,12±0,08
Cr_{Total}	12,7±14,0	0,54±0,40	-	-	-	-
S^{2-}	18,8±14,7	0,3±0,2	7,3±11,2	2,0±2,7	0,6±0,3	0,3±0,3
Cl^-	-	-	4.645±5.272	3.102±3.198	3.061±4.330	2.444±6.081
STens	-	-	3,40±2,87	0,85±0,81	1,64±1,26	0,15±0,06
Zn	-	-	1,01±0,48	0,22±0,08	-	-
Cu	-	-	0,67±0,39	0,30±0,18	-	-

Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cr_{Total} , S^{2-} , Cl^- , STens, Zn e Cu em mg L^{-1} .

Fonte: Da autora (2017).

Nas 93 avaliações do cromo trivalente (Cr^{3+}) foi verificado que 16 resultados estiveram acima dos valores de referência estabelecidos pela legislação do estado de Minas Gerais, que devem ser iguais ou inferiores a 1 mg L^{-1} . Todos os resultados que não atenderam à legislação foram observados na Fase 2. Apesar de poucos valores extrapolarem a legislação quanto ao lançamento, verificou-se que, em média, o valor efluente na fase 2 foi superior ao limite para lançamento (Tabela 2, Figura 12).

Figura 12 - Variação dos valores de cromo trivalente (Cr^{3+}) afluente e efluente da estação de tratamento de efluentes da indústria.



Fonte: Da autora (2017).

O cromo total foi analisado apenas na fase 1 e abrange o cromo hexavalente e o trivalente. Das análises realizadas, 60% não atenderam ao padrão exigido na legislação vigente para lançamento em cursos d'água, fazendo com que a média efluente excedesse os $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Apesar dos valores

observados, a remoção do cromo total foi elevada, alcançando 96% de eficiência.

O teor de sulfeto foi analisado em todas as fases (Tabela 2). Na fase 1, percebeu-se elevada quantidade desta variável no afluente e, no efluente, a eficiência do tratamento aplicado. Na fase 2, a quantidade de sulfeto diminuiu no afluente, entretanto, o resultado das análises realizadas no efluente foi, em grande parte, maior que o sugerido pela legislação que é de 1 mg/L^{-1} . Na fase 3, o resultado obtido na análise do afluente para essa variável apresentou valores bastante reduzidos, quando comparados aos das fases anteriores. Isso se deve à modificação no processo produtivo da empresa. Quando a empresa passou a fabricar apenas a partir do recurtimento, deixando de realizar, entre outras, a operação do caleiro, deixou também de utilizar, em seu processo produtivo, depilantes da pele à base de sulfeto, justificando, assim, a diminuição da quantidade de sulfeto no afluente industrial.

O cloro é uma variável que foi analisada na segunda e na terceira fase (Tabela 2), apresentado valores altos, tanto no afluente quanto no efluente, de ambas as fases, com valores altos do desvio padrão analisado. Ainda assim, foi observada uma redução dos valores apresentados da fase 2 para a fase 3, justificada pela modificação ocorrida no processo produtivo da empresa. Essa variável não tem nenhum tipo de controle pela legislação vigente.

As substâncias tensoativas foram analisadas nas fases 2 e 3, e compreendem a quantidade de surfactantes presentes no efluente. Na fase 2 as quantidades no afluente foram maiores do que na fase 3 para esta variável, devido à modificação no processo produtivo da empresa. A legislação sugere um limite de lançamento de substâncias tensoativas de até 2 mg/L^{-1} para esta variável; todos os resultados obtidos no efluente apresentaram valores abaixo do limite sugerido.

Zinco e cobre são variáveis analisadas apenas durante os anos de 2011 e 2012, período que compreende parte da fase 2. Ambas as variáveis apresentaram valores baixos de detecção, tanto no afluente quanto no efluente (Tabela 2). A legislação sugere um limite de lançamento de 5 mg/L^{-1} para o zinco e um limite de $1,0 \text{ mg/L}^{-1}$ para o cobre. Nem mesmo no afluente esses valores foram encontrados, comprovando o fundamento da utilização de corantes sem esses metais e, conseqüentemente, a empresa não mais precisou realizar análises para estas duas variáveis.

4 CONCLUSÃO

Os dados analisados do afluente e do efluente da indústria de couros permitem observar como o processo produtivo de uma empresa, neste caso, de um curtume, pode interferir na geração de seu efluente. A modificação no processo produtivo da empresa consistiu em trabalhar na produção de couros por processo completo, desde a recepção do couro cru até seu acabamento final, para a produção a partir do recurtimento, quando a empresa já recebe os couros curtidos e opera apenas o acabamento molhado e o acabamento seco do couro. Essa modificação alterou principalmente a quantidade de matéria orgânica do efluente gerado, o que reforça a ideia de que o processo produtivo empregado altera o efluente.

A fase 2 apresentou uma maior quantidade de dados das análises do efluente, que resultaram em variáveis com valores acima dos padrões propostos pela legislação. Esse fato pode ser justificado pela produção de artigos específicos durante a fase 2 e/ou pela quantidade de couro produzido, e/ou pelo uso de diferentes insumos químicos, já que não houve alterações no processo produtivo da empresa nesse período.

Os tratamentos aplicados precisam ser reavaliados no que diz respeito, principalmente, à remoção de DBO, sólidos suspensos, cor e coliformes termotolerantes, que são as variáveis com maior dificuldade de atingirem os limites normativos. Há que se reavaliar também o esgotamento dos banhos no processo produtivo, uma vez que, mesmo com diminuição da matéria orgânica por meio de mudanças no processo produtivo (produzir apenas a partir do acabamento molhado), a quantidade de matéria orgânica no efluente continuou elevada. Os tratamentos utilizados atualmente ultrapassam os limites normativos impostos pela legislação vigente. Tratamentos terciários, como a utilização de ozonização, poderiam apresentar bons resultados, se testados nesse efluente.

REFERÊNCIAS

- ALEMU, T.; MEKONNEN, A.; LETA, S. Integrated tannery wastewater treatment for effluent reuse for irrigation: encouraging water efficiency and sustainable development in developing countries. **Journal of Water Process Engineering**, New York, 2018. In press.
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430**, de 13 de maio de 2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 10 out. 2017.
- GISI, S.; GALASSO, M.; FEO, G. Treatment of tannery wastewater through the combination of a conventional activated sludge process and reverse osmosis with a plane membrane. **Desalination**, Amsterdam, v. 249, p. 337-342, 2009.
- DURAI, G.; RAJASIMMAN, M. Biological treatment of tannery wastewater: a review. **Journal of Environmental Science and Technology**, Oxford, v. 4, p. 1-17, 2011.
- GOOGLE EARTH. Disponível em: <<https://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>>. Acesso em: 10 out. 2017.
- HAYDAR, S.; AZIZ, J. A. Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT): a case study of Saddiq Leather Works. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, p. 1076-1083, 2009a.
- HAYDAR, S.; AZIZ, J. A. Coagulation-flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 168, p. 1035-1040, 2009b.
- HAYDAR, S.; AZIZ, J. A.; AHMAD, M. S. Biological treatment of tannery wastewater using activated sludge process. **Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences**, Lahone, v. 1, p. 61-66, July 2007.

LEYVA-DÍAZ, J. C. et al. Kinetic study of the combined processes of a membrane bioreactor and a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor with advanced oxidation processes as a post-treatment stage for wastewater treatment. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Lausanne, v. 91, p. 57-66, May 2015.

MINAS GERAIS. **Deliberação Normativa nº 74**, de 9 de setembro de 2004. Estabelece critérios para classificação, segundo o porte e potencial poluidor, de empreendimentos e atividades modificadoras do meio ambiente passíveis de autorização ou de licenciamento ambiental no nível estadual, determina normas para indenização dos custos de análise de pedidos de autorização e de licenciamento ambiental, e dá outras providências. Belo Horizonte, 2004. Disponível em:
<<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=37095>>. Acesso em: 10 out. 2017.

SCHRANK, S. G. et al. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. **Chemosphere**, Oxford, v. 56, p. 411-423, 2004.

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, I. M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, New York, 2018. In press.

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, G. J. Sedimentation of tannery wastewater. **Water Research**, New York, v. 34, n. 7, p. 2171-2176, 2000.

SPERLING, M. von. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. 4. ed. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2014.

TENÓRIO, M. A. R. **Avaliação dos processos oxidativos avançados como tratamento terciário do efluente líquido de uma indústria de pescado**. 2016 81 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

TISLER, T. et al. Toxicity potential of disinfection agent in tannery wastewater. **Water Research**, New York, v. 38, p. 3503-3510, 2004.

ARTIGO 2

CARACTERIZAÇÃO DO LODO PROVENIENTE DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME PARA APLICAÇÃO EM BLOCOS CERÂMICOS

RESUMO

Os diferentes ramos industriais têm enfrentado grandes desafios quanto à gestão de seus resíduos sólidos. Nesse sentido, destacam-se as estações de tratamento de efluentes (ETE) industriais, que são unidades empregadas para o tratamento dos efluentes gerados que, conseqüentemente, produzem lodos como resíduos industriais. Buscando uma alternativa para o não aterramento de resíduos industriais, o lodo de estação de tratamento de efluentes (ETE) de curtume foi caracterizado por meio de análises físico-químicas e microbiológicas. Posteriormente, o resíduo foi incorporado à massa de blocos cerâmicos como alternativa de aproveitamento. Para a caracterização física do solo, foram realizados ensaios de limites de liquidez e plasticidade, massa específica dos grãos, granulometria e compactação. Para o estudo de incorporação do lodo de curtume em blocos cerâmicos foram confeccionados cinco tipos de blocos, levando em consideração a massa seca do solo, sendo o bloco “A” (100% solo), o bloco “B” (90% solo + 10% lodo de ETE), o bloco “C” (70% solo + 10% lodo de ETE + 20% pó de balão), o bloco “D” (65% solo + 15% lodo de ETE + 20% pó de balão) e o bloco “E” (80% solo + 20% pó de balão). Os blocos foram avaliados por meio de testes de resistência mecânica à compressão, planeza, esquadro, abertura dos septos e índice de absorção de água. Posteriormente, foram realizados testes de solubilização e lixiviação dos materiais fabricados. A indústria de cerâmica vermelha se mostra grande adepta do reaproveitamento de resíduos industriais, entretanto, os testes realizados para a resistência mecânica não foram satisfatórios em nenhum dos blocos confeccionados. Já as análises dos extratos lixiviados e solubilizados apresentaram, em sua maioria, altos valores para cromo, elemento característico do resíduo industrial de curtume incorporado, inviabilizando o uso desse resíduo na fabricação de materiais de construção.

Palavras-chave: Resíduos sólidos industriais. Reaproveitamento. Reciclagem. Cromo.

ABSTRACT

Different industrial sectors have faced great challenges regarding the management of their solid waste. In this sense, stands out the industrial effluent treatment plants (ETP), which are units used to treat the generated effluents, which consequently produce sludge as industrial waste. Seeking an alternative for the non-grounding of industrial waste, sludge from tannery effluent treatment plant (ETP) was characterized by physical-chemical and microbiological analyzes. Subsequently, the residue was incorporated into the mass of ceramic blocks as an alternative of recovery. For the soil physical characterization, tests of liquidity and plasticity limits, grain specific mass, grain size and compaction were performed. In order to study the incorporation of tannery sludge into ceramic blocks, five types of blocks were made, taking into account the dry mass of the soil: block "A" (100% soil), block "B" 10% sludge from ETP), block "C" (70% soil + 10% ETP sludge + 20% balloon powder), block "D" (65% soil + 15% ETP sludge + 20% balloon powder) and block "E" (80% soil + 20% balloon powder). The blocks were evaluated through tests of mechanical resistance to compression, flatness, square, septa opening and water absorption index. Subsequently, tests of solubilization and leaching of the fabricated materials were carried out. The red ceramic industry is very adept at the reuse of industrial waste, however, the tests performed for the mechanical resistance were not satisfactory in any of the blocks made. On the other hand, the analysis of leached and solubilized extracts presented, for the most part, high values for chrome, characteristic element of the industrial residue of incorporated tannery, making it impossible to use this residue in the manufacture of building materials.

Keywords: Industrial solid waste. Reuse. Recycling. Chrome.

1 INTRODUÇÃO

Com o surgimento das indústrias no século XVIII, os principais objetivos, naquela época, eram o desenvolvimento e o crescimento da produção industrial. Desse modo, novos processos produtivos foram desenvolvidos e, com isso, ocorreu o aumento da exploração de matéria-prima e de energia que, até então, acreditava-se serem inesgotáveis. Neste cenário, grandes riquezas econômicas foram construídas. Em contrapartida, houve aumento da degradação ambiental, com poluição do ar, solo e água por meio da geração de resíduos (VELHO; BERNARDIN, 2011).

Os resíduos industriais são uma realidade do setor. Indústrias automotivas, metalúrgicas, químicas, petroquímicas, de papelaria, alimentícias, etc. são exemplos da alta variabilidade do setor industrial. Assim, também se apresentam os resíduos industriais, lodos, escórias, vidros e cerâmicas. Vários destes resíduos industriais podem ser tóxicos, o que demanda uma atenção especial quanto ao armazenamento e à destinação desses resíduos (GOMES et al., 2014; VELHO; BERNARDIN, 2011).

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA 375/2006, retificada pela resolução CONAMA 380/2006 (BRASIL, 2006b), trata do uso agrícola do lodo proveniente do tratamento de esgotos sanitários e define esse lodo como uma fonte de poluição do ambiente e como sendo de risco para a saúde pública. O lodo de estação de tratamento de efluentes industriais não é diferente. Compostos de alta toxicidade, pelos produtos químicos utilizados nos processos produtivos, esses resíduos exigem tratamento e/ou disposição final adequados à legislação vigente (BRASIL, 2006a).

Os resíduos gerados por indústrias podem ser reutilizados ou aproveitados como matéria-prima em outros processos industriais, o que gera economia de custos e ampliação do mercado de trabalho, investindo no

desenvolvimento de produtos que buscam um maior equilíbrio entre desenvolvimento industrial e respeito ao meio ambiente (VELHO; BERNARDIN, 2011).

A indústria do couro é uma das principais fontes poluidoras por metais pesados. Isto se deve à grande quantidade de cromo perdido durante o processo produtivo, gerando resíduos líquidos e sólidos ricos em cromo, um metal potencialmente tóxico e poluidor. O tratamento do efluente industrial de curtume gera um lodo de composição complexa, devido aos inúmeros produtos químicos utilizados no processamento da pele em couro (ABREU; TOFFOLI, 2009).

Lodos de curtume podem ser dispostos em aterros industriais, como já ocorre em sua grande maioria. Esses resíduos ainda podem ter outras alternativas de destinação, como a disposição na agricultura para utilização como fertilizante, a disposição no oceano e em rios ou, ainda, serem tratados com lodos ativados, reciclados como matéria-prima, ou passar por processos como incineração, solidificação, remediação e, ainda, serem incorporados em aço inoxidável ou ferros ligas, como também em materiais da indústria cerâmica (ABREU, 2006).

A indústria de cerâmica vermelha é um segmento da indústria cerâmica, no qual, após a queima, o material composto apresenta coloração vermelha, como tijolos maciços, blocos cerâmicos estruturais e de vedação, telhas e manilhas, entre outros (JORDÃO; ZANDONADI, 2002). A imobilização de resíduos e curtumes em solos argilosos tem sido estudada com a finalidade de diminuir o consumo de energia nos fornos, diminuir a utilização da argila como matéria-prima e a aplicação do conceito de desenvolvimento sustentável (ABREU, 2006).

Segundo a indústria de couros, cujo lodo é objeto de estudo nesta pesquisa e que cedeu o lodo para caracterização, a disposição de lodos com resíduos de cromo em aterros industriais custa a curtumes, em média, R\$350,00

por tonelada de resíduo (transporte e disposição final), além do passivo ambiental gerado. A fim de minimizar os altos custos de disposição final e propondo alternativas ambientais viáveis, é necessário estudar formas distintas de aproveitamento de lodos de ETE.

Investigações vêm sendo realizadas a fim de conhecer os resíduos de estações de tratamento de efluente e seu aproveitamento. Os estudos foram realizados testando a incorporação de lodo de curtume em blocos cerâmicos, a incorporação de resíduos sólidos urbanos em blocos cerâmicos em diversos países europeus, o aproveitamento de resíduos de cromo como pigmentos cerâmicos, a incorporação de lodo de ETE de esgoto municipal em blocos cerâmicos e a incorporação de lodo de tratamento de água em blocos cerâmicos (ABREU, 2006; BASEGIO; BERUTTI; BERGMANN, 2001; MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002; OLIVEIRA, 2008; PIRES et al., 2012; RODRIGUES; HOLANDA, 2013).

Neste contexto, no presente trabalho objetivou-se caracterizar o lodo da estação de tratamento de efluente (ETE) de um curtume, confeccionar os blocos cerâmicos com a incorporação do resíduo industrial e analisar o material criado por meio de análise de certificação dos blocos e testes de solubilização e lixiviação do material criado.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostragem dos materiais utilizados na pesquisa

As amostras de lodo de ETE foram coletadas na estação de tratamento de efluentes de um curtume em São Gonçalo do Pará, MG, nas coordenadas geográficas 19°58'50,66"S e 44°51'25,22"O (Figura 1). A coleta do resíduo sólido industrial ocorreu posteriormente à centrifugação do lodo advindo da caixa de armazenamento. Foi realizada apenas uma coleta composta (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004a) (visto que o lodo da ETE não passa por um leito de secagem, não havendo necessidade de coleta diferenciada entre sazonalidade). A quantidade de lodo coletada foi estimada em 500 kg de peso seco, sendo 30 kg de amostra destinados a análises laboratoriais e o restante, para a confecção dos blocos cerâmicos de vedação.

Foram coletados 60 kg de solo do estoque da determinada indústria cerâmica em São Gonçalo do Pará, MG (Figura 1), nas coordenadas geográficas 19°58'39,30"S e 44°51'20,25"O, que foram utilizadas nas análises laboratoriais. Aproximadamente 4.500 kg de solo argiloso foram utilizados para a preparação da massa dos blocos cerâmicos de vedação.

Figura 1 - Localização da indústria de curtume e da indústria cerâmica, no município de São Gonçalo do Pará, MG.



Fonte: Google Earth (2017).

2.2 Estudo dos materiais utilizados na pesquisa

2.2.1 Estudo dos resíduos sólidos gerados na indústria de couros

Foram coletados dados referentes à geração de resíduos sólidos da indústria de couros no ano de 2016. A empresa gera, armazena e, posteriormente, envia os resíduos gerados para destinação final em locais distintos. Os dados foram coletados por planilhas de controle interno da empresa contendo os dados de geração, armazenamento e destinação dos resíduos. Os resíduos analisados foram aparas curtidas (aparas do couro curtidas ao cromo em diversas fases do processo produtivo), serragem da rebaixadeira (proveniente da operação de rebaixamento do couro curtido, conferindo a espessura desejada), cinzas da caldeira (advindas da queima da lenha inserida na caldeira para a geração de vapor), pó da lixadeira (proveniente da operação de lixamento do couro) e lodo de ETE (advindo da estação de tratamento de efluentes).

2.2.2 Análise do lodo de ETE

Para avaliar a composição química do lodo da ETE foram determinados os teores totais de alumínio (Al), cálcio (Ca), cromo (Cr), silício (Si), enxofre (S), titânio (Ti), fósforo (P), ferro (Fe), potássio (K), zinco (Zn), estrôncio (Sr) e cobre (Cu). Essas análises foram realizadas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), determinadas por técnica de espectrometria de fluorescência de raios x. Pesaram-se 100 mg da amostra em uma cubeta de raios X (Spex, mod. 3577), utilizando filme de polipropileno com espessura de 5 micrômetros. As amostras foram analisadas no equipamento de EDXRF, da marca Shimadzu, modelo EDX-720, utilizando tubo de raios X de Rh, sem filtro, operado com 50 kV e corrente autoajustada para um tempo morto máximo no detector de 30 %. A análise foi realizada sob vácuo, com colimador de 3 mm e tempo de aquisição de 300 segundos.

As variáveis sólidos totais, pH, condutividade elétrica, sal e potencial Eh foram analisadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras (UFLA). As análises de pH foram realizadas segundo o método 9045 D, adaptado do *Standards methods for the examination of water and wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA, 1998). As análises de sólidos totais, fixos e voláteis foram feitas de acordo com o método 1684 da EPA. As análises de condutividade elétrica foram realizadas de acordo com a metodologia APHA (1998). Essas análises foram realizadas em triplicata.

Foram realizadas análises de coliformes totais e termotolerantes, no Laboratório de Microbiologia de Alimentos do Departamento de Ciência de Alimentos da UFLA, por meio do método de tubos múltiplos com séries de três tubos, com diluições entre 10^{-2} a 10^{-9} , dependendo da presença elevada ou não de microrganismos, conforme método da APHA (1998). A análise a fim de verificar a quantidade de carbono presente no lodo de ETE foi realizada no Laboratório de Análise de Matéria Orgânica no Departamento de Ciência Solos da UFLA. Para a análise, a amostra foi totalmente seca em estufa, a 70°C , por um período de três dias, macerada e passada em peneira de 60 mesh.

2.2.3 Caracterização do solo

Os ensaios de caracterização do solo foram realizados no Laboratório de Geotecnia da UFLA. As amostras foram preparadas conforme NBR 6457 (ABNT, 1986). Os ensaios realizados foram de limite de liquidez (ABNT, 1984a), limite de plasticidade (ABNT, 1984b) e massa específica dos sólidos (BRASIL, 1994).

2.2.4 Produção dos blocos cerâmicos

Foram desenvolvidos cinco tipos de blocos cerâmicos, a saber:

- a) bloco “A”, constituído de 100% de solo;
- b) bloco “B”, constituído de 90% de solo e 10% de lodo de ETE;
- c) bloco “C”, composto de 70% de solo, 10% de lodo de ETE e 20% de pó de balão;
- d) bloco “D”, constituído de 65% de solo, 15% de lodo de ETE e 20% de pó de balão;
- e) bloco “E”, composto de 80% de solo e 20% de pó de balão, sendo esta a composição comercializada pela empresa.

Os blocos cerâmicos foram confeccionados por uma indústria cerâmica do município de São Gonçalo do Pará, MG. As análises realizadas nos blocos cerâmicos foram realizadas em triplicata, para todas as solicitações especificadas na norma 15270-3 da ABNT como obrigatórias (ABNT, 2005c).

2.2.5 Ensaio de certificação dos blocos cerâmicos

Os ensaios de certificação dos blocos cerâmicos foram realizados conforme a NBR BNT 15270-3 (ABNT, 2005c). O teste de compressão simples nos blocos cerâmicos foi realizado no Laboratório de Mecânica das Estruturas e Materiais da UFLA, conduzidos segundo adaptação dos procedimentos preconizados pela NBR 8.949 (ABNT, 1985). Os testes de medidas geométricas, desvio com relação ao esquadro, planeza e índice de absorção de água foram realizados no Laboratório de Geotecnia da UFLA.

2.2.6 Análise dos extratos lixiviados e solubilizados

Foram realizados ensaios de solubilização e lixiviação dos blocos cerâmicos de vedação com os quais se pretendeu representar o comportamento do bloco submetido a situações críticas de utilização (reforma, demolição), o que pode provocar a contaminação do solo, de corpos d'água e, até mesmo, a contaminação do nível freático, a partir do processo de solubilização e lixiviação de elementos tóxicos incorporados no material, como no caso do resíduo industrial de curtume. As amostras foram preparadas conforme a ABNT NBR 10007:2004 (ABNT, 2004d) e executadas conforme ABNT NBR 10006:2004 (ABNT, 2004c) e ABNT NBR 10005:2004 (ABNT, 2004b) e foram realizadas no Laboratório de Geotecnia da UFLA.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resíduos sólidos de curtume

Os resíduos sólidos gerados pela indústria de couros são aparas curtidas, serragem de rebaixadeira, cinza da caldeira, pó da lixadeira e lodo de ETE. As quantidades geradas no ano de 2016 estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Quantidade de resíduos gerados no ano de 2016 pela indústria de couros.

TIPO DE RESÍDUO	QUANTIDADE GERADA
APARAS CURTIDAS	5,8 T
SERRAGEM DA REBAIXADEIRA	75,86 T
CINZAS DA CALDEIRA	1,7 T
PÓ DA LIXADEIRA	0,77 T
LODO DE ETE	10,2 T
TOTAL	94,33 T

Fonte: Da autora (2017).

É importante evidenciar que, desde meados do ano de 2015, a indústria de couros não opera mais por processo completo, realizando apenas o processamento dos couros a partir da fase de recurtimento. Por isso a não geração de aparas caleadas e carnaça, provenientes do processo produtivo do caleiro. As aparas curtidas são provenientes das aparas realizadas no processo de acabamento seco do couro. A serragem da rebaixadeira, proveniente da operação mecânica da rebaixadeira, rebaixa o couro à espessura solicitada. As cinzas da caldeira são advindas da operação de queima da lenha utilizada na caldeira, o pó da lixadeira proveniente da operação mecânica de lixamento do couro no acabamento seco e o lodo de ETE advindo da estação de tratamento de efluente industrial.

Com exceção das cinzas da caldeira, todos os resíduos apresentados na Tabela 1 são classificados, segundo a ABNT NBR 10004/2004 (ABNT, 2004a), como perigosos (Classe I), por apresentarem cromo total em sua composição. Assim sendo, a sua disposição final atual ocorre em aterros industriais ou reaproveitamentos, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Destinação final de cada resíduo gerado pela indústria de couros.

RESÍDUO	DESTINAÇÃO FINAL
APARAS CURTIDAS	Aterro industrial classe I
SERRAGEM DA REBAIXADEIRA	Reaproveitamento
CINZAS DA CALDEIRA	Reaproveitamento
PÓ DA LIXADEIRA	Aterro industrial classe I
LODO DE ETE	Aterro industrial classe I

Fonte: Da autora (2017).

As cinzas da caldeira são reaproveitadas pela prefeitura para serem misturadas ao solo utilizado no aterramento dos resíduos na vala da Usina de Triagem e Compostagem (UTC) do município. A serragem da rebaixadeira é reaproveitada por uma empresa do estado de São Paulo para a fabricação de palmilhas de calçados, o que demonstra a viabilidade do aproveitamento desses resíduos sólidos industriais. As aparas curtidas, o pó da lixadeira e o lodo de ETE são enviados à cidade de Betim, MG, para aterramento, em Aterro Industrial Classe I.

3.1.1 Lodo de ETE

3.1.1.1 Análises químicas do lodo de ETE

Na Tabela 3 apresenta-se o resultado das análises químicas realizadas no lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de couros. Podem-se

observar, pelos resultados, altas porcentagens dos elementos cromo, alumínio e cálcio. A presença de cromo se deve à utilização deste mineral no processo industrial, inviabilizando a utilização desse resíduo sem tratamento prévio para o aproveitamento na fertilização de solos, como ocorre com lodo de ETE do esgoto doméstico. O valor alto para o elemento alumínio é proveniente do sulfato de alumínio utilizado na fase físico-química do tratamento do efluente para a precipitação do lodo no decantador primário. O alto valor do elemento cálcio está relacionado com a utilização da cal no tanque de homogeneização para a correção do pH do efluente. Os demais elementos apresentaram menores concentrações no resíduo industrial analisado, o que sugere a ausência de contaminação nos extratos lixiviados e solubilizados quando da incorporação do resíduo à massa cerâmica.

Tabela 3 - Concentração de alumínio (Al), cálcio (Ca), cromo (Cr), silício (Si), enxofre (S), titânio (Ti), fósforo (P), ferro (Fe), potássio (K), zinco (Zn), estrôncio (Sr) e cobre (Cu) em lodo de ETE de curtume.

Elemento	Al	Ca	Cr	Si	S	Ti	P	Fe	K	Zn	Sr	Cu
Conc.	7,68%	5,99%	3,69%	1,91%	1,46%	0,408%	0,377%	0,353 %	701	446	180	80
									ppm	ppm	ppm	ppm

Fonte: Da autora (2017).

Análises físicas do lodo de ETE

Na Tabela 4 apresentam-se os resultados das análises como pH, condutividade elétrica, potencial Eh, sólidos totais e sal, para o lodo de ETE de curtume. Por meio das análises físicas, observou-se que o lodo apresenta boa condutividade elétrica. O potencial Eh positivo sugere a presença de organismos aeróbios representados por bactérias como *Pseudomonas* sp., *Acinetobacter* sp., *Moraxella* sp., *Micrococcus* sp., algumas espécies de *Bacillus* sp. e leveduras oxidativas, elevada quantidade de sólidos totais e baixa quantidade de sal (CAMARGO et al., 1999).

Tabela 4 - Parâmetros físicos pH, condutividade elétrica, potencial Eh, sólidos totais e sal analisados para o lodo de ETE de curtume.

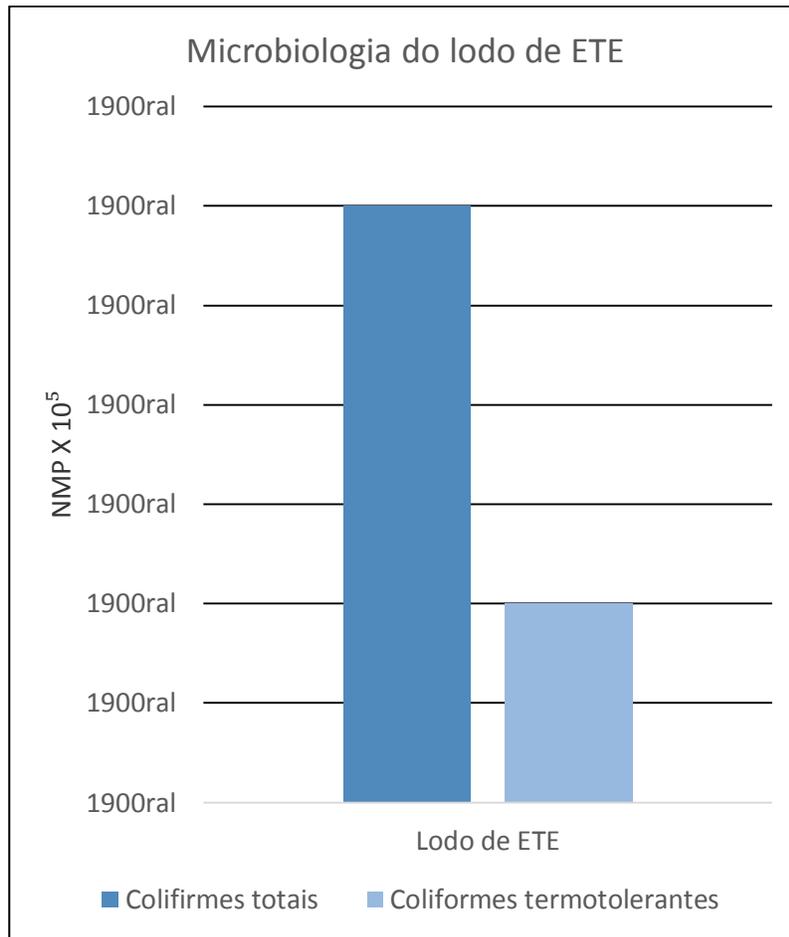
Parâmetro	Resultado
pH	7,7
Condutividade elétrica	981 Ms cm ⁻¹
Potencial Eh	0,2 mV
Sólidos totais	485 mg/kg
Sal	0,54 ppt

Fonte: Da autora (2017).

3.1.2.2 Análises microbiológicas

Os valores de número mais provável (NMP) para coliformes totais foram de $2,8 \times 10^5$ NMP/g⁻¹ (Figura 2). Quanto à análise para coliformes termotolerantes, o resultado foi bastante próximo do obtido para coliformes totais, sendo $1,5 \times 10^5$ NMP/g⁻¹. Segundo a CONAMA 375/06 (BRASIL, 2006a), os valores de coliformes totais em lodos de estações de tratamento de esgoto precisam ser menores que 10^6 NMP/g⁻¹. Os altos valores encontrados nas análises microbiológicas podem ser justificados pelo fato de a estação de tratamento de efluentes da indústria de couros receber efluente proveniente da fossa dos seus banheiros.

Figura 2 - Quantidade de coliformes totais e coliformes termotolerantes no lodo de ETE de curtume.



Fonte: Da autora (2017).

Análise de carbono

A análise para determinar o teor de carbono no lodo da ETE revelou, como média, o valor de 24,05% de carbono. A quantidade de carbono encontrada no lodo de ETE de curtume representa, aproximadamente, $\frac{1}{4}$ da composição do material. Entretanto, como já mencionado anteriormente, a utilização deste resíduo como adubo é inviabilizada, principalmente, pela alta

quantidade de cromo encontrada no material, a menos que seja utilizada uma técnica para a sua remoção do efluente industrial.

3.2 Caracterização física do solo

Apesar de a NBR 15270-3 (ABNT, 2005c) não estipular condições específicas para o solo a ser utilizado na fabricação de blocos cerâmicos, é importante conhecer as características físicas do solo, uma vez que elas influenciam o processo de fabricação dos blocos. A presença de impurezas e argilominerais influencia a plasticidade do solo, a água de moldagem e o comportamento durante o processo de secagem e queima das peças cerâmicas (CALLISTER JUNIOR, 2009).

Na Tabela 6 apresentam-se os resultados da caracterização física do solo argiloso utilizado na produção dos blocos. Na Figura 3 está ilustrada a curva de distribuição granulométrica do solo estudado.

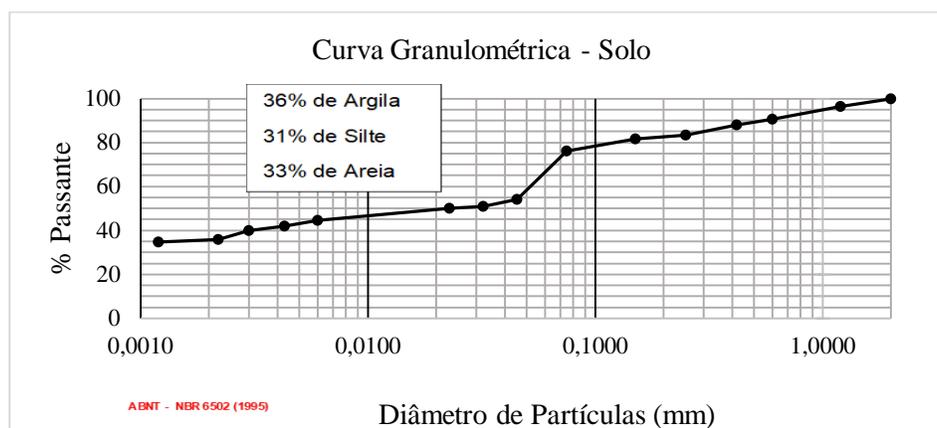
Observa-se, na Tabela 6, que o índice de plasticidade, que avalia a faixa de trabalhabilidade das argilas, apresentou-se alto, ou seja, trata-se de uma argila muito plástica ($IP > 15\%$), o que permite a obtenção de peças geométricas das mais variadas. Essa alta plasticidade pode ser explicada por meio da granulometria do solo (Figura 3), pois se observa que 67% das partículas estão contempladas na parte fina do solo (silte + argila), o que o caracteriza como um solo com alta trabalhabilidade. Para a confecção de blocos cerâmicos é importante que o limite de liquidez do solo esteja entre 30% e 60%, o limite de plasticidade entre 15% e 30% e o índice de plasticidade entre 10% e 30% (MACEDO et al., 2008).

Tabela 6 - Resultados da caracterização física do solo estudado.

Massa específica	Limite de liquidez	Limite de plasticidade	Índice de plasticidade	Umidade ótima
2,634 g/cm ³	53,2%	37,2%	16,1%	25,6 %

Fonte: Da autora (2017).

Figura 3 - Curva granulométrica do solo estudado.



Fonte: Da autora (2017).

3.3 Blocos cerâmicos

3.3.1 Certificação dos blocos cerâmicos

A norma 15270-3 da ABNT (2005c) propõe ensaios a serem realizados nos blocos cerâmicos estruturais e de vedação, a fim de certificá-los para a comercialização. As características geométricas são de caráter obrigatório para a certificação dos blocos cerâmicos. Nota-se que os resultados das medidas geométricas desses blocos são muito parecidos, com pequenas variações, o que se deve ao processo produtivo empregado para a confecção dos blocos cerâmicos de vedação, que foi realizado por meio de extrusora (Tabela 7).

Tabela 7 - Medidas geométricas dos blocos cerâmicos analisados.

	Bloco A	Bloco B	Bloco C	Bloco D	Bloco E
Comprimento (cm)	28,3	28,2	28,5	28,3	28,0
Largura (cm)	13,1	13	13,3	13,3	13,3
Altura (cm)	17,9	17,5	17,8	18	17,4
Paredes externas (mm)	7,16	7,44	7,42	8,0	7,86
Paredes internas (mm)	6,17	7,3	6,68	7,87	7,16

Fonte: Da autora (2017).

O desvio com relação ao esquadro e à planeza das faces está apresentado na Tabela 8. Essas características, além de serem uma exigência da norma brasileira (ABNT, 2005a), são importantes para a etapa de alvenaria das construções, conferindo maior regularidade às paredes e menor gasto de material para o reboco, quando dentro do limite estabelecido, que deve ser menor que 3 mm, para ambos os parâmetros. Das amostras analisadas, todas estão dentro do limite estabelecido, conforme mostrado na Tabela 8.

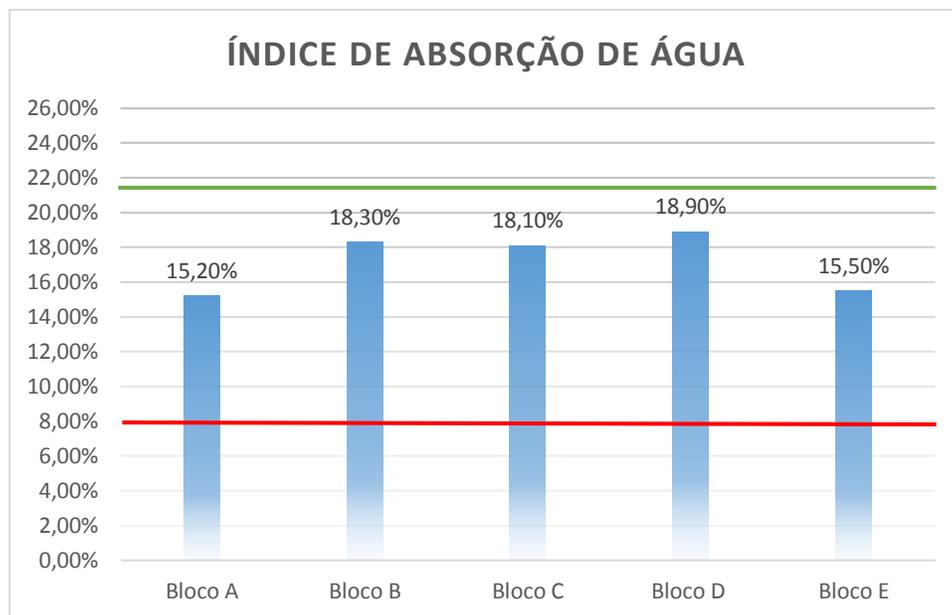
Tabela 8 - Desvio em relação ao esquadro e à planeza dos blocos analisados.

	Bloco A	Bloco B	Bloco C	Bloco D	Bloco E
Desvio em relação ao esquadro (mm)	2,52	2,69	2,75	2,81	2,73
Planeza (mm)	1,53	1,49	1,59	1,55	1,51

Fonte: Da autora (2017).

Na Figura 4 apresentam-se os índices de absorção de água dos blocos analisados, em que a linha vermelha e a verde indicam, respectivamente, o limite mínimo (8%) e o máximo (22%) estabelecidos pela norma. Observa-se que todos os blocos estudados no presente trabalho atenderam aos valores estipulados pela ABNT (2005a).

Figura 4 - Índice de absorção de água dos blocos analisados.



Fonte: Da autora (2017).

Tal comportamento apresentado corrobora o encontrado por Castro et al. (2015), que incorporaram diferentes porcentagens de lodo proveniente de lavanderia têxtil na fabricação de blocos cerâmicos acústicos. O aumento do índice de absorção de água está associado ao aumento da porosidade presente nos blocos, devido à volatilização da grande quantidade de matéria orgânica (aproximadamente 44%) presente no lodo. Logo, foi verificada uma tendência de aumento da absorção de água com o aumento da quantidade de lodo incorporada nos blocos cerâmicos.

A NBR 15270-2 (ABNT, 2005b) exige que os blocos cerâmicos que tenham função de vedação suportem a força de resistência igual ou superior a 1,5 Mpa (ABNT, 2005a). Na Tabela 16 são apresentados os resultados dos ensaios à compressão simples dos blocos cerâmicos analisados. É importante

que a norma seja atendida para que, posteriormente, na construção, as paredes possam suportar a força exercida sobre elas.

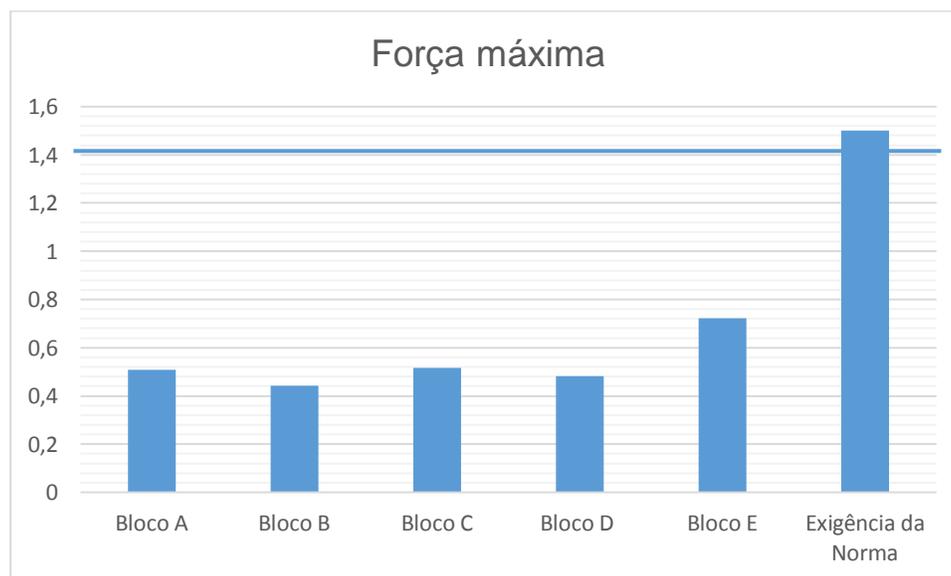
Tabela 9 - Resultados dos testes de resistência mecânica à compressão.

	Bloco A	Bloco B	Bloco C	Bloco D	Bloco E
Força máxima (MPa)	0,51	0,44	0,52	0,48	0,72

Fonte: Da autora (2017).

Verifica-se, na Tabela 9 e na Figura 4, que nenhum dos blocos cerâmicos de vedação analisados atendeu ao valor estipulado pela norma em questão. Dos cinco tipos de blocos analisados, o mais resistente foi o bloco E que, no caso, é o comercializado pela indústria cerâmica. O bloco menos resistente foi o Bloco B, constituído de 90% de solo e 10% de lodo de ETE de curtume.

Figura 4 - Força máxima (MPa) atingida por cada bloco cerâmico confeccionado, e a força exigida pela norma técnica da ABNT.



Fonte: Da autora (2017).

O não enquadramento ao mínimo exigido pela norma indica que paredes construídas com esses blocos podem apresentar problemas, como rachaduras. Observa-se, ainda, que, com o aumento da incorporação de lodo, há redução dos valores de resistência à compressão mecânica dos blocos. Essa associação se deve ao aumento da porosidade formada na queima dos blocos, correspondente à volatilização da matéria orgânica durante este último processo de produção dos blocos cerâmicos (CASTRO et al., 2015).

Os testes realizados nos blocos cerâmicos para planeza, abertura dos septos, esquadro e absorção de água atenderam à norma ABNT NBR 15270-3, não apresentando nenhuma restrição quanto a esses itens de certificação obrigatória. Entretanto, nenhum dos blocos confeccionados atendeu ao requisito da norma ABNT NBR 15270-3/2005, referente à resistência à compressão, nem mesmo o bloco já comercializado pela empresa cerâmica. Pode-se, assim, inferir que o não atendimento deste requisito da norma pode não estar relacionado ao resíduo de lodo de ETE de curtume incorporado à massa cerâmica.

3.4 Ensaios de solubilização e lixiviação

Os ensaios de solubilização e lixiviação foram realizados a fim de estudar as características nos blocos confeccionados. Os ensaios foram realizados logo após os ensaios de resistência à compressão simples. Nas Tabelas 9 e 10 apresentam-se os resultados das análises.

Quadro 1 - Resultado dos testes de solubilização realizados nos blocos cerâmicos.

	Bloco A	Bloco B	Bloco C	Bloco D	Bloco E	Limite máximo permitido
Cromo mg/L⁻¹	0,20	34,90	69,61	75,84	1,66	0,05
Fósforo mg/L⁻¹	300	< LD	100	0,0	29.100	-
Potássio mg/L⁻¹	7.600	17.700	16.000	13.700	19.900	-
Cálcio mg/L⁻¹	2.500	89.300	121.300	99.900	9.100	-
Magnésio mg/L⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
Enxofre mg/L⁻¹	8.000	89.000	109.100	88.100	17.900	-
Silício mg/L⁻¹	29,0	11,3	4,8	4,7	29,7	-
Zinco mg/L⁻¹	0,0	0,1	< LD	< LD	0,1	5,0
Cobre mg/L⁻¹	< LD	2,0				
Ferro mg/L⁻¹	0,2	0,1	0,1	0,1	1,4	0,3
Titânio mg/L⁻¹	0,0	< LD	< LD	< LD	0,3	-

Fonte: Da autora (2017).

A ABNT NBR 10.004/2004 (ABNT, 2004a) prevê, em caráter normativo, análises para o ensaio de solubilização. Dos padrões propostos, a concentração de cobre apresenta-se com o limite máximo no extrato de 2,0 mg/l, cromo com o limite máximo de 0,05 mg/l, ferro com o limite máximo de 0,3 mg/l e zinco com o limite máximo de 5,0 mg/l, como mostrado no Quadro 1. Dos quatro parâmetros mencionados, todas as amostras dos blocos confeccionados tiveram limite de detecção de cromo acima do limite máximo adotado pela referida norma, inclusive para o bloco cerâmico contendo apenas solo. Para a quantificação de ferro, apenas o bloco E está acima do limite máximo estabelecido, o que pode ser explicado pela utilização do pó de balão como único resíduo incorporado à massa cerâmica, já que a composição do material particulado que constitui o pó de balão é, tipicamente, 57% de Fe₂O₃; 12,0% de SiO₂; 2% de Al₂O₃; 0,05% P₂O₅; 3,0% CaO; 0,1% MgO e carvão vegetal 20% (OLIVEIRA; MARTINS, 2003). Os demais parâmetros aqui citados estão dentro do limite estabelecido pela norma.

Quadro 2 - Resultados dos testes de lixiviação realizados nos blocos cerâmicos.

	Bloco A	Bloco B	Bloco C	Bloco D	Bloco E	Limite máximo permitido
Cromo mg/L⁻¹	3,06	83,66	180,93	259,49	4,8	5,0
Fósforo mg/L⁻¹	2,6	3,1	3,8	5,1	5,6	-
Potássio mg/L⁻¹	7,6	9,6	9,2	8,1	12,3	-
Cálcio mg/L⁻¹	1,3	17,1	33,0	20,6	8,9	-
Magnésio mg/L⁻¹	0,9	6,2	9,8	7,4	4,8	-
Enxofre mg/L⁻¹	9,6	31,6	38,1	41,5	18,8	-
Manganês mg/L⁻¹	0,1	0,1	0,1	0,2	0,6	-
Zinco mg/L⁻¹	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	-
Cobre mg/L⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
Ferro mg/L⁻¹	10,5	8,6	1,7	5,7	15,8	-

Fonte: Da autora (2017).

Dos parâmetros analisados para a lixiviação, a NBR 10.004/2004, da ABNT, determina um limite máximo apenas para o elemento cromo, que é de 5,0 mg/L⁻¹. Como observado nos resultados obtidos, os blocos que não receberam o resíduo industrial de curtume (Bloco A e Bloco E) não lixiviaram o elemento cromo em quantidades acima do permitido. Entretanto, os três blocos que tiveram resíduo de ETE de curtume incorporado à massa cerâmica apresentaram níveis muito altos do elemento cromo no extrato lixiviado, o que inviabiliza a comercialização destes blocos sem nenhum tipo de tratamento para redução dos níveis de cromo do resíduo.

As análises dos extratos de solubilização e lixiviação demonstram que o solo amostrado é relativamente rico em teores de cromo, já que o extrato solubilizado do bloco, contendo apenas solo, obteve níveis elevados deste elemento. Entretanto, pôde-se constatar, ainda, que todos os blocos com resíduo de lodo de ETE incorporado à massa cerâmica (bloco B, bloco C, bloco D) tiveram suas concentrações de cromo do extrato solubilizado e lixiviado acima do permitido pelas normas NBR 10006/2004 e NBR 10005/2004, respectivamente. Ainda assim há, em outros trabalhos, o questionamento sobre

os níveis propostos pela norma brasileira vigente a respeito das quantidades de elementos nos extratos, uma vez que existem poucos estudos que relatam a concentração de solubilizado e lixiviado em resíduos oriundos da construção civil (KULAKOWSKI et al., 2015).

4 CONCLUSÕES

Mais estudos acerca da incorporação do lodo de ETE, bem como das quantidades incorporadas nos blocos cerâmicos, devem ser realizados, a fim de avaliar o seu reuso. Os artigos sobre o tema apenas incorporam os resíduos ao solo ou à indústria cerâmica e são estudados os efeitos dessa incorporação e não as características do resíduo antes de sua incorporação.

Sendo assim, com o resultado obtido no presente trabalho, pode-se concluir que a incorporação de lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes de curtume na fabricação de blocos cerâmicos não é recomendada nas quantidades testadas, uma vez que o material, além de não apresentar a resistência mínima exigida pela norma, apresenta altos índices de cromo que, ao serem comercializados sem nenhum tratamento prévio, podem causar um dano ambiental considerável. Consequentemente, mais estudos devem ser realizados acerca da aplicabilidade da incorporação do lodo de ETE de curtume em blocos cerâmicos, buscando promover o aproveitamento do resíduo de forma segura para o ambiente.

REFERÊNCIAS

ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos**. 2006. 169 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ABREU, M. A.; TOFFOLI, S. M. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. **Ceramics International**, Faenza, v. 35, n. 6, p. 2225-2234, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, DC, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6.457**: amostras de solo: preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6.459**: determinação do limite de plasticidade de solos. Rio de Janeiro, 1984a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.180**: determinação do limite de plasticidade: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.949**: paredes de alvenaria estrutural: ensaio à compressão simples. Rio de Janeiro, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.005**: testes de lixiviação. Rio de Janeiro, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.006**: testes de solubilização. Rio de Janeiro, 2004c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.270:** blocos cerâmicos para alvenaria. Rio de Janeiro, 2005a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.270-2:** componentes cerâmicos: parte 2, blocos cerâmicos para alvenaria estrutural: terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.270-3:** componentes cerâmicos: parte 3, blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação: métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2005c.

BASEGIO, T. M.; BERUTTI, F. A.; BERGMANN, C. P. Aspectos ambientais no uso de lodo de curtume como matéria prima para cerâmica vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2001. p. 501-511.

BRASIL. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. **DNER-ME 093/94:** determinação da densidade real. Brasília, DF, 1994.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 375**, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF, 2006a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 6 maio 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 380**, de 31 de outubro de 2006. Retifica a Resolução CONAMA no 375/06 – define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF, 2006b. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=514>>. Acesso em: 3 dez. 2017.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

CAMARGO, F. A. de O.; SANTOS, G. de A.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n. 1, p. 171-180, jan. 1999.

CASTRO, T. M. et al. Caracterização de blocos cerâmicos acústicos produzidos com incorporação de lodo de lavanderia têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, p. 47-54, jan./mar. 2015.

GOMES, P. G. et al. Análise da absorção de resíduos Industriais por cerâmicas vermelhas. In: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 2014, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2014. p. 1-15.

GOOGLE EARTH. Disponível em: <<https://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>>. Acesso em: 10 out. 2017.

JORDÃO, M. A. P.; ZANDONADI, A. R. **Informações técnicas**: anuário brasileiro de cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2002.

KULAKOWSKI, M. P. et al. Monitoring and evaluation of industrial production of fired-clay masonry bricks with 2.5% of phosphatization sludge. **Key Engineering Materials**, Porto Alegre, v. 634, p. 206-213, 2015.

MACEDO, R. S. et al. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, p. 411-417, 2008.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

OLIVEIRA, L. T. **Incorporação de resíduo de curtume em artefatos cerâmicos**: uma alternativa para redução de passivo ambiental. 2008. 103 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais)-Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2008.

OLIVEIRA, M. R. C.; MARTINS, J. Caracterização e classificação do resíduo “pó do balão”, gerado na indústria não-integrada a carvão vegetal: estudo de um caso na região de Sete Lagoas/MG. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 107, jan. 2003.

PIRES, G. T. et al. Adição de lodo de esgoto da E.T.E. do município de Jaguariúna em tijolos cerâmicos: estudo de viabilidade. **Revista Intellectus**, Jaguariúna, ano 8, n. 22, p. 143-159, 2012.

RODRIGUES, L. P.; HOLANDA, J. N. F. Influência da incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades tecnológicas de tijolos solo-cimento. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 350, p. 551-556, jun. 2013.

VELHO, P. L.; BERNARDIN, A. M. Reaproveitamento de lodo de ETE para produção industrial de engobes. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 2, p. 20-23, 2011.

ANEXO

**ANEXO A - Artigo submetido e aceito (*in press*) pela revista GESTA –
Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais**

**A GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS POR CURTUMES E
ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO E REUSO**

**SOLID WASTES GENERATED BY TANNERY AND ALTERNATIVES
FOR TREATMENT AND REUSE**

Gabriella Elisa Silva Nogueira. Aluna de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, Universidade Federal de Lavras
gabriellanogueirasgp@gmail.com

Karina Heck. Pesquisadora Pós-Doutora, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, Universidade Federal de Lavras
kheck_bio@hotmail.com

Adelir Aparecida Saczk. Professor Adjunto, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, Universidade Federal de Lavras
adelir@dqi.ufla.br

André Geraldo Cornelio Ribeiro. Professor Adjunto, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, Universidade Federal de Lavras
andreribeiro@deg.ufla.br

Resumo

As atividades industriais geram resíduos de formas variadas que, predominantemente, apresentam elevado grau de poluição, tendo, na maioria das vezes, os aterros industriais como disposição final. A indústria do couro é grande geradora de resíduos industriais, os quais apresentam volume residual da pele e de cromo, do couro curtido e do tratamento dos efluentes gerados durante a produção. Aterrar resíduos de curtume, além de um potencial risco de contaminação ambiental, gera gastos e resulta em desperdício de material potencialmente reaproveitável. Diante da necessidade de alerta e alternativas ao aterramento desses resíduos, tratamentos para a remoção do cromo, por meio de processos físico-químicos e biológicos, são indicados para o reaproveitamento do material. O objetivo, neste trabalho, foi revisar a literatura científica em busca das informações consagradas sobre as diferentes metodologias aplicadas na recuperação do resíduo. Há uma inclinação pela adoção de técnicas que removem o cromo de efluentes e do lodo de curtume para seu melhor reaproveitamento e incorporação em diversos setores produtivos.

Palavras-chave: Resíduo de Curtume. Lodo de ETE. Cromo

Abstract

Industrial activities produce several kind of waste that may present high pollution degree and are mostly forwarded to industrial landfill. Leather industry is a potent waste producer, presenting a high amount of cattle skin waste generated from tannery and effluent treatment process. Landfill of waste tannery demands industrial costs and promotes the loss of potentially useful materials, in addition to the risks of environmental contaminations. There is an urgency for alternatives screening for organic and chromium wastes removal out of effluent and sludge produced along the tannery process, in order to avoid the waste disposal on landfill. Chemical, physical and biological techniques are known and useful to remove the chromium and organic waste out, in order to reuse the tannery wastes. The aim of this study was to screen solid and recent informations about the methods applied in tannery waste treatment. It is observed a tendency for suitable methods to remove the chromium out of effluent and sludge toward to a best tannery waste useful.

Keywords: Tannery waste. Sludge. Chromium

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial vem exigindo o consumo de recursos naturais e produtos manufaturados em ordem crescente. Esses fatores implicam em um aumento na quantidade de resíduos sólidos gerada. Atualmente, uma porcentagem irrisória dos resíduos gerados é reciclada. Se forem considerados, especificamente, os resíduos industriais, uma parcela menor ainda é reciclada ou reaproveitada, sendo a sua maior parte destinada a aterros sanitários ou abandonada em locais inadequados (RUIZ *et al.*, 2015). Com o surgimento das discussões sobre a importância do desenvolvimento sustentável e, conseqüentemente, da gestão ambiental, as autoridades de fiscalização passaram a pressionar o setor industrial e os consumidores por meio de legislações que protegem os ecossistemas dos poluentes que compõem os resíduos (ALVES; BARBOSA, 2013; SANTOS *et al.*, 2015).

Variações no fluxo e nas características dos resíduos produzidos podem ocorrer em indústrias do mesmo segmento mercantil. Isso acontece devido a diferentes formas de gestão de produção e gestão ambiental (YANG, 1996), indicando que adequados procedimentos possam diminuir a quantidade de resíduos gerados, minimizando os impactos ambientais causados.

Qualquer atividade industrial gera resíduos em maior ou em menor quantidade e escala de poluição, e as crescentes demandas ambientais obrigam os processos produtivos industriais a reutilizar certa parcela de seus resíduos. Além de importante para a preservação do ambiente, a reutilização de resíduos sólidos é também de grande interesse econômico, pois, quanto menor for a quantidade de resíduo ineficiente gerado, menos oneroso será o orçamento em gerenciamento desses resíduos para as indústrias, podendo tornar-se uma solução sustentável para a produção de matéria-prima, energia, combustíveis e produtos químicos (BAUTISTA *et al.*, 2015).

O processo de curtimento consiste em transformar peles cruas de gado em couro, um material não putrescível que pode ou não receber uma variedade de tratamentos adicionais e aplicações finais. Dentre os principais problemas associados à atividade de curtume, o grande volume de resíduos líquidos e sólidos gerados requer atenção especial, já que a forma mais frequente de gestão desses resíduos é o aterramento (FERNÁNDEZ-SEMPERE *et al.*, 1997; SANTOS *et al.*, 2015). O nível de dificuldade de caracterização desses tipos de resíduos deve-se à grande variedade de produtos e processos utilizados na indústria do couro, de acordo com o fluxograma empregado. Lodos de curtumes apresentam alta quantidade de matéria orgânica oriunda da pele tratada, concentrações significativas de micro-organismos potencialmente patogênicos, alto teor de cromo, além de outras substâncias inorgânicas, como enxofre, nitrogênio e fósforo, que são macronutrientes.

A investigação da concentração de cromo no efluente é imprescindível, por ser o agente de curtimento mais utilizado, compreendendo-se que os estados redox cromo III (trivalente) e o cromo VI (hexavalente) estão presentes nos resíduos. O cromo VI é mais tóxico que o cromo III, devido à sua alta taxa de absorção através do epitélio do trato intestinal, especialmente ao homem. Entretanto, o cromo VI pode ser reduzido (processo atômico que envolve ganho de elétrons) a cromo III (estado menos oxidado) no ambiente, o que pode atenuar suas implicações tóxicas (MAKDISI, 1991). O couro é submetido a diversos processos, estando o cromo presente na maioria dos resíduos gerados por curtumes, o que os torna perigosos e/ou tóxicos (FERNÁNDEZ-SEMPERE *et al.*, 1997; ZHOU *et al.*, 2006).

A necessidade de busca por alternativas de tratamentos de natureza física, química ou biológica para a remoção de cromo do efluente de curtume, bem como de metodologias que possibilitem o reaproveitamento do lodo do efluente nos diversos âmbitos da reciclagem de materiais, é imprescindível na

promoção de melhorias no gerenciamento de resíduos dessas indústrias. Assim, o objetivo, no presente trabalho, foi revisar, na literatura, as técnicas comumente utilizadas para a remoção de cromo do efluente contaminado, bem como as possibilidades de reciclagem do lodo produzido após a referida atividade industrial.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada entre fevereiro de 2016 e abril de 2017, por meio de busca, no portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (www.periodicos.capes.gov.br), por publicações científicas e do estado da arte referentes ao assunto, bem como de consulta a resultados de pesquisas e análises divulgadas, como temas de reuniões científicas, dissertações e teses acadêmicas. Foi realizada, portanto, uma varredura em busca de técnicas e metodologias de remoção de cromo dos resíduos da atividade de curtume, em sistemas aquosos e em solos, bem como de reaproveitamento do lodo de curtume.

3 RESULTADOS

Aterrar resíduos de curtume, além de um potencial risco de contaminação ambiental, há bastante tempo, resulta em uma considerável perda de energia e produtos. Estudos realizados na década de 1980 apontaram que a perda de energia estimada nesse processo é de 633 TJ (equivalente a $1,513 \times 10^{11}$ Kcal) por ano, e que a perda de cromo é de, aproximadamente, 8.200 toneladas, isso com taxa de produção de 11 milhões de unidades de peles, por ano, nos Estados Unidos (MURALIDHARA *et al.*, 1982). Atualmente, o curtimento de uma tonelada de peles produz, aproximadamente, 250 kg de couros acabados e uma média de 650 kg de resíduos sólidos, podendo chegar a até 1.000 kg de resíduos sólidos gerados pela atividade. Esses números, atrelados ao alto potencial poluidor de um curtume, podem, até mesmo, inviabilizar as operações industriais (SANTOS *et al.*, 2015). Em escala mundial, a indústria do couro gera cerca de quatro milhões de toneladas de resíduos sólidos por ano (FELA *et al.*, 2011). No Brasil, a indústria de curtumes é um importante segmento econômico que tem crescido nos últimos anos, atingindo a produção de 44 milhões de peças de couro em 2006, representando, na época, 20% do mercado mundial. Em 2007, houve uma expansão de mercado, considerando que 34,6 milhões de peças de couros foram exportados, compreendendo 78% da produção de couro no país para aquele ano. Em 2011, o Brasil ganhou destaque no mercado mundial pela produção de carnes de corte bovinas, ocupando o segundo lugar mundial na produção de carnes, ou seja, atrás apenas dos Estados Unidos (DEPEC – BRADESCO, 2013). Como consequência, naquele mesmo ano, o Brasil se tornou o quinto maior produtor de couros, ficando atrás dos Estados Unidos, da Rússia, da Índia e da Argentina (SANTOS, 2015).

Cromo

O cromo é apresentado, na tabela periódica, como um metal de transição de número atômico 23 e massa atômica 51,996. Os usos mais comuns do cromo são nas indústrias de cromagem, mineração e curtumes, sendo, assim, encontrados em concentrações elevadas e livres no ambiente onde estão instaladas estas indústrias e atividades (FREITAS; MELNIKOV, 2006). Portanto, esse elemento é uma das mais importantes fontes de contaminação ambiental, devido às grandes quantidades de águas residuais produzidas e pela geração de lodo proveniente do tratamento dessas águas (KILIÇ; FONT *et al.*, 2011; KILIÇ; PUIG *et al.*, 2011).

Cerca de 80% a 90% dos curtumes mundiais utilizam sais de cromo III em seus processos de curtimento (KILIÇ; FONT *et al.*, 2011; CELARY; SOBIK-SZOLTYSEK, 2014; MONTAÑÉS *et al.*, 2014). Couros curtidos ao cromo oferecem boa resistência mecânica e melhor resistência hidrostática, em comparação a outros couros curtidos com conservantes vegetais, como o tanino de acácia (único produzido no Brasil), de castanheiro e de quebracho (NASHY *et al.*, 2012; MONTAÑÉS *et al.*, 2014). Os sais de cromo também apresentam alta taxa de penetração nos espaços interfibrilares da pele, o que gera economia de tempo no processo de curtimento, bem como um melhor controle desse processo, além de maior homogeneidade e ocupação da superfície do tecido em tratamento (MONTAÑÉS *et al.*, 2014). Agentes curtentes à base de taninos vegetais são bastante utilizados em curtumes brasileiros, principalmente na etapa de recurtimento do couro, existindo como parte complementar do processo de curtimento do couro ao cromo. Entretanto, com a demanda ambiental imposta pelas legislações, espera-se que os taninos vegetais sejam empregados em maior escala, principalmente em substituição ao cromo, por produzirem produtos de qualidade e gerarem resíduos biodegradáveis e não prejudiciais à saúde pública e ao ambiente (CETESB, 2015).

A descoberta do cromo como agente curtente é atribuída a Knapp, em 1858, na Alemanha, mas somente três décadas depois, em Nova York, houve a produção de couro curtido ao cromo em escala comercial (ABREU; TOFFOLI, 2009). Mais de 90% da produção mundial de couro ocorre por meio do curtimento com sais de cromo, considerando que cada peça de pele gera, em média, 7,5 kg de resíduo com cromo, podendo gerar 330 mil toneladas por ano, somente no Brasil. Isso implica que os processos de curtimento ao cromo causam significativas perdas de materiais, bem como grandes impactos ao meio ambiente (ABREU; TOFFOLI, 2009).

Quando o cromo é utilizado no processo de curtimento tradicional, entre 54% e 57% do cromo utilizado reagem nas peles, e o restante é descartado por meio de resíduos líquidos e sólidos (KILIÇ; FONT *et al.*, 2011; ZOU *et al.*, 2013). Ambas as formas do cromo podem ser solubilizadas e lixiviadas através do solo, comprometendo as características originais do local, os níveis freáticos e os corpos d'água, bem como a saúde ambiental de diferentes ambientes e seres vivos. Da mesma forma que o cromo VI pode ser reduzido a cromo III, em certas substâncias, ele pode ser oxidado a cromo VI (KILIÇ; FONT *et al.*, 2011).

O cromo VI pode ser encontrado por adsorção aniônica, enquanto o cromo III pode ser encontrado no solo ou na água, em reações de adsorção, hidrólise e quelação, e como resultado da redução química de cromo hexavalente (VI) para cromo trivalente (III). No solo, a mobilidade do cromo é complexa. O cromo III é termodinamicamente estável em ambientes oxidados. Geralmente, níveis altos de cromo VI indicam poluição industrial. Tanto o cromo III como o cromo VI são cineticamente inertes e podem ter uma estabilidade aparente para reações redox em condições termodinamicamente estáveis. Porém, na presença de matéria orgânica em soluções ácidas, o cromo VI é prontamente reduzido a cromo III (MAKDISI, 1991).

Em pequenas quantidades, muitos elementos químicos, como o cromo, são chamados micronutrientes, pois são essenciais para o crescimento de plantas, para os micro-organismos e para o bom funcionamento do organismo dos seres humanos e outros animais. Porém, em concentrações elevadas, podem interferir nas atividades bioquímicas dos micro-organismos presentes no ambiente, promovendo, entre eles, a resistência a metais pesados em solos contaminados, prejudicar o crescimento de plantas, inibindo a germinação de sementes e o crescimento de plântulas, e se tornar cumulativo em seres humanos (BRUINS *et al.*, 2000; FREITAS; MELNIKOV, 2006; HAROUN *et al.*, 2007; KILIÇ; FONT *et al.*, 2011; HECK *et al.*, 2015). Sua toxicidade depende, principalmente, de sua forma química. Compostos de cromo III são menos tóxicos do que os de cromo VI; este último é conhecido por ser muito móvel e volátil, perigoso para a saúde humana através de inalação, do contato com a pele e da ingestão, sendo carcinogênico e mutagênico em organismos vivos, alterando a permeabilidade de membrana e de canais iônicos, mesmo em concentrações muito baixas (CHUAN; LIU, 1996; FREITAS; MELNIKOV, 2006; ABREU; TOFFOLI, 2009; JAISHANKAR *et al.*, 2014).

Processo de curtimento

O processamento do couro é uma atividade que surgiu quando o homem começou a caçar animais para alimentação, desenvolvendo uma indústria de um subproduto. O couro é um tecido natural do gado, formado por fibras de colágeno em uma estrutura tridimensional. O colágeno é convertido em couro quando em contato com os agentes curtentes nas condições adequadas. Isso significa que o processo de curtimento é um dos mais importantes no curtume, em que a proteína da pele se torna material estável e resistente à degradação enzimática (NASHY *et al.*, 2012). Assim, a fabricação do couro se mostra

essencial pelas propriedades únicas de seu produto, em termos de resistência, conforto, durabilidade e outras propriedades significativas.

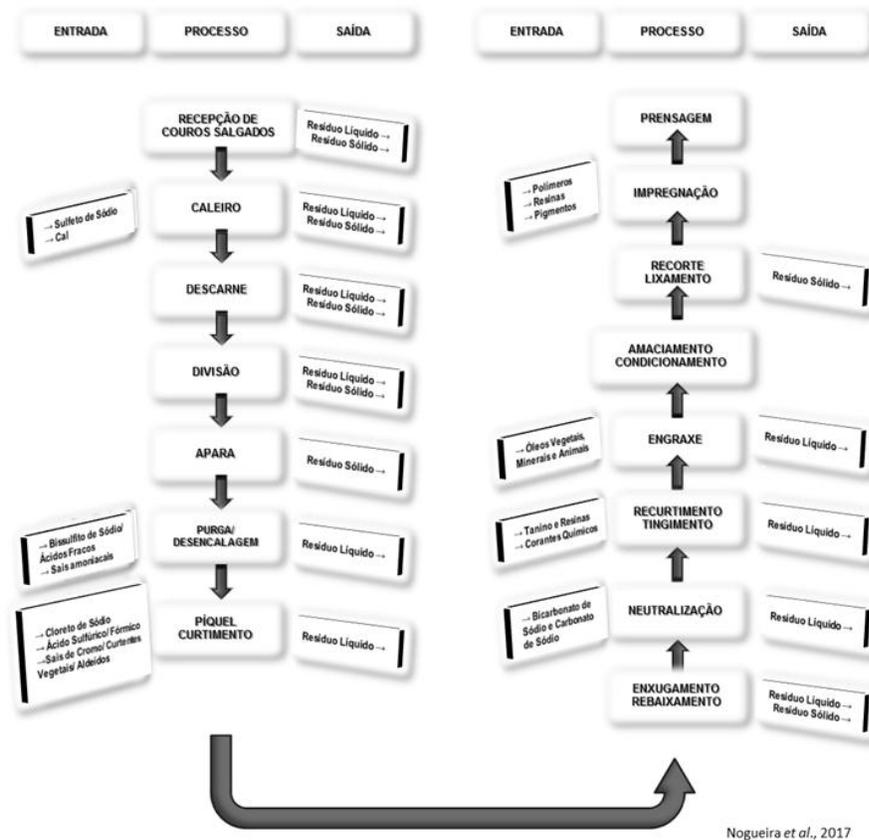
O curtimento é o processo chave que torna a pele natural em material estabilizado e resistente ao calor, à umidade, à degradação enzimática e ao estresse mecânico (ABREU; TOFFOLI, 2009). Entretanto, apenas parte do volume em solução dos sais de cromo utilizado no processo de curtimento produz a reação desejável com as peles. Isso ocorre devido ao acesso limitado aos sítios reativos para as moléculas responsáveis pela reação química de curtimento, ou seja, a penetração homogênea da solução em toda a área do tecido. O restante dos sais é liberado nos efluentes do processo industrial que, quando tratados, geram o lodo da estação de tratamento de efluentes, que são ricos em cromo (CELARY; SOBIK-SZOLTYSEK, 2014), bem como em matéria orgânica, como resíduos celulares, ambos provenientes do processo industrial.

O processamento do couro consiste, portanto, em transformar a pele em couro para comercialização. Trata-se de uma complexa combinação entre processos físicos e químicos. Sua tecnologia de fabricação requer diversas etapas de processamento da transformação, que podem ser agrupadas em ribeira, curtimento, pré-acabamento e acabamento. A ribeira consiste na preparação e na separação dos lotes de couro, por peso, passando por diversos banhos, sendo eles banho de remolho, banho de depilação/caleiro (considerado altamente poluidor por utilizar, em sua composição, cal e sulfeto de sódio), descarne, divisão, pesagem, banho de desengalagem, banho de purga e banho de píquel. Os banhos são realizados em fulões (grandes tambores de madeira ou qualquer outro material resistente, os quais giram em torno de seu próprio eixo). Nesta primeira etapa ocorre a geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos.

Na segunda etapa, no curtimento, são gerados efluentes líquidos. Posteriormente, o couro entra em processo de pré-acabamento que consiste,

inicialmente, no enxugamento e no rebaixamento do tecido. Após essa etapa, em meio aquoso, o material passa pelos banhos de neutralização, lavagem, recurtimento, tingimento e engraxe, gerando resíduos sólidos, líquidos e gasosos, novamente. Finalmente, o couro é levado à secagem e passa por condicionamento, amaciamento, estaqueamento, recorte, lixamento, desempoamento, impregnação, prensagem e medição. São etapas do acabamento que variam de acordo com o artigo fabricado. Nessa última etapa também são gerados resíduos sólidos, líquidos e gasosos (MAKDISI, 1991; YANG, 1996; AMIR *et al.*, 2008; FELA *et al.*, 2011; ALVES; BARBOSA, 2013). O fluxograma do processo de curtimento é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma do processo de curtimento de couro em indústria de curtiembre. Entradas de matéria-prima e saídas de resíduos são mostradas nas etapas da produção.



Fonte: Dos autores.

A problemática dos resíduos

Resíduos de processos industriais podem ser classificados em três tipos, conforme os estados da matéria, sendo resíduos sólidos, resíduos líquidos e resíduos gasosos. Estes últimos, por sua vez, podem ser classificados segundo a sua origem, ou seja, se são provenientes das matérias-primas utilizadas, ou se oriundas das reações que ocorrem ao longo do processo (YANG, 1996). Assim,

muitas características dos resíduos podem ser estimadas a partir de uma compreensão adequada do processo produtivo.

A maioria dos resíduos de couro curtido é inutilizável. O processo produtivo dos curtumes gera grande quantidade de águas residuais, pois a maioria dos processos de curtimento ocorre em meio aquoso. O efluente gerado é contaminado por diversos produtos químicos utilizados e pelas proteínas provenientes das peles, e demanda tratamento. Entretanto, como resultado desse tratamento, são gerados resíduos sólidos, chamados de lodos de estação de tratamento de efluentes (ETE) de curtumes. Tais resíduos precisam ser encaminhados para aterros industriais adequados, devido à sua ação poluente (FELA *et al.*, 2011). Todavia, quando os aterros industriais se localizam em áreas muito distantes da produção desses resíduos, os “lixões” ainda ativos são uma alternativa menos onerosa para essas indústrias, mesmo que este ato seja proibido pela legislação brasileira (BRASIL, 2010; NEPOMUCENO *et al.*, 2016).

O resíduo de curtume contendo cromo deve ser tratado como resíduo perigoso, apesar de ser essencialmente orgânico. Cabe ressaltar que o tratamento e/ou a destinação correta deste resíduo não ocorre, na maioria das vezes, devido ao seu alto ônus orçamentário para a empresa. Como resultado, por vezes, esse resíduo é descartado sem segurança, impondo riscos ao ambiente e desperdiçando materiais que, porventura, possam ser reaproveitados, como no caso da recuperação do cromo, do aproveitamento da porção orgânica dos resíduos (como pelos, gordura, lodos de tratamento biológico), das cinzas (resultantes do aquecimento do combustível utilizado, no caso, lenha) e fuligens das caldeiras (resultantes da combustão incompleta da lenha) (NASHY *et al.*, 2012; VIANA; CRUZ, 2016). Sabendo-se que a indústria do couro é fonte significativa de resíduos sólidos perigosos, alguns de seus resíduos, como as aparas caleadas provenientes do processo anterior ao curtimento, podem ser

facilmente reaproveitados em indústrias que utilizam o colágeno como matéria-prima. A classificação destes resíduos, bem como sua reutilização, reciclagem e eliminação, depende tanto do contexto legal como do mercado disponível para a reciclagem (RIVELA *et al.*, 2004).

A preocupação acerca da contaminação ambiental por metais pesados se estende em âmbito mundial. Para minimizar os impactos e os transtornos ocasionados pela contaminação de solos por altas concentrações desses elementos, órgãos de fiscalização brasileiros, como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), preconizam limites máximos que podem ser depositados por via de incorporação de materiais contaminados, tratados e estabilizados, por meio da Resolução 375/2006 (BRASIL, 2006). Ainda no Brasil, resíduos sólidos de curtume são classificados como perigosos, segundo a Lei Federal nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) considera resíduos que contenham cromo como sendo constituinte perigoso (MONTAÑÉS *et al.*, 2014). Na Índia, resíduos sólidos de curtumes são categorizados como “vermelhos”, o que significa que as atividades da indústria podem causar um alto dano ambiental; nesse caso, é inviabilizada a liberação de licença de operação (FATHIMA *et al.*, 2012).

Já em Marrakech, no Marrocos, indústrias de curtumes são consideradas um grande perigo para o ambiente, pois todos os seus resíduos são descarregados no ambiente, sem nenhum tratamento prévio, já que não há órgãos públicos que fiscalizem o gerenciamento de resíduos por parte das empresas poluentes (AMIR *et al.*, 2008). Em países como a Alemanha, a aprovação de locais de construção de novos aterros é praticamente inviável, devido à problemática de espaços geográficos disponíveis, sendo a liberação de aterros licenciados algo raro. Assim, tecnologias que diminuam o volume de

lodo gerado, bem como que atendam aos regulamentos ambientais, são idealizadas há bastante tempo (SKRYPSKI-MÄNTELE; BRIDLE, 1995). Em Taiwan, desde novembro de 1985, a legislação local prevê que lodos de processos de curtumes, bem como os resíduos sólidos gerados na fabricação do couro, sejam classificados como perigosos, o que demonstra, por fim, que resíduos contaminados com cromo são considerados arriscados desde o século passado (CHUAN; LIU, 1996).

Como exemplo de seu potencial poluidor, pode-se citar o caso de um curtume na Califórnia (EUA) que teve suas atividades encerradas e a área vendida, a fim de dar início a uma ocupação comercial e residencial. Com esse propósito, foi necessário realizar uma análise do solo da área, objetivando investigar a presença de contaminantes. Os resultados apontaram que os principais contaminantes encontrados foram o cromo e óleos sulfonados, ambos utilizados no processo de curtimento do couro. Os óleos sulfonados foram achados em quantidades consideradas não perigosas na Califórnia, porém, o cromo foi encontrado em quantidades de 1.000 a 40.000 mg.kg⁻¹, e a legislação vigente naquele estado permite apenas 2,5 mg.kg⁻¹. Por esse motivo, a área foi submetida a tratamento *ex situ*, que consistiu na retirada de parte do solo por meio de escavação para outra área para processo de remediação. O cromo remanescente no solo remediado não precisou ser retirado devido ao baixo risco para a saúde pública e para possíveis danos ambientais posteriores (MAKDISI, 1991). Esse estudo evidencia os riscos de contaminação ambiental por parte das atividades de curtumes em longo prazo, o que aponta, em muitas ocasiões, em direção a uma emergência de remediação para a remoção de cromo.

Na cidade de Presidente Prudente, SP, Brasil, uma indústria de curtume produz, a cada 3 mil peças de couro, um volume de 19 m³ de resíduos em lodo, e o custo de enviar esse montante para o aterro é em torno de R\$ 1.500,00 (RUIZ *et al.*, 2015). Uma possível alternativa a toda essa quantidade de resíduos

contendo cromo pode ser a utilização apenas de curtentes vegetais (taninos), que contribuem por meio de composição química polifenólica para o processo de industrialização das peles. O curtimento vegetal tende a ser mais demorado que os outros tipos de curtimentos, mas, como alternativa, utilizam-se produtos químicos auxiliares na etapa de pré-curtimento, a fim de se obter um produto de qualidade e menos nocivo ao ambiente (LOPES, 2016).

Alternativas de remoção de cromo, tratamento, reaproveitamento e disposição final de resíduos de curtume

Os lodos e os demais resíduos de curtumes, mesmo quando aterrados adequadamente, geram a perda de cromo como matéria-prima. A recuperação do cromo a partir do lodo de curtume pode minimizar os riscos potenciais à saúde e ao ambiente, dada a aplicação deste lodo em solos para aproveitamento do resíduo como fertilizante, possibilitando utilizar, ainda, parte do valor econômico que se gastaria com cromo como matéria-prima industrial (KILIÇ; FONT *et al.*, 2011). Para ampliar a aplicabilidade e o reuso do efluente ou do lodo, de forma a reduzir os riscos de contaminação no ambiente, tratamentos físicos, químicos e biológicos de remoção do cromo são descritos pela literatura e proporcionam uma gama de alternativas de disposição. Eles são empregados de acordo com a concentração de cromo e outros poluentes inorgânicos presentes em solução, a presença de matéria orgânica e, principalmente, a disponibilidade de recursos de energia e tecnologia (Tabela 1).

Tabela 1 - Principais métodos físicos e químicos de remoção do cromo III e VI de efluente contaminado.

Técnica	Fundamento	Referência
Precipitação	Emprego de agentes precipitantes em solução	Mirbagheri; Hosseini, 2005
Eletrocoagulação	Emprego de agentes coagulantes produzidos em eletrodos. Processo mediado por efeito de flotação do H ₂	Chen, 2004
Nanotubos de carbono	Emprego de microtubos de carbono grafite. Atração eletrostática entre o material e íons metálicos	Rao <i>et al.</i> , 2007
Eletrodiálise	Emprego de membrana de troca iônica em campo elétrico	Lambert <i>et al.</i> , 2006
Flotação de íons	Emprego de surfactantes com afinidade com íons metálicos. Mediação por agentes de flotação	Polat; Erdogan, 2007
Ultrafiltração	Complexação de íons metálicos com polímeros solúveis e filtração por membrana de alta eficiência	Barakat; Schmidt, 2010
Nanofiltração	Filtração por membrana semipermeável de nanoporos	Erikson, 1988
Agentes quelantes	Formação de complexos altamente estáveis com os íons metálicos, utilizando EDTA, ácido acético ou ácido clorídrico	Gitipour <i>et al.</i> , 2016
Agentes oxidantes	Uso de forte poder de oxidação de compostos metálicos	Souza e Silva <i>et al.</i> , 2006

Fonte: Dos autores.

Precipitação – ocorre por aplicação de hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] e hidróxido de sódio (NaOH) no efluente para a remoção do cromo VI. Nesse processo, o cromo VI é reduzido, primeiramente, a cromo III, por uso de sulfato ferroso (FeSO₄), para, então, perfazer a precipitação do cromo III por emprego de Ca(OH)₂. A concentração inicial de cromato, de 30 mg.L⁻¹ de efluente em tratamento, pode ser reduzida a 0,01 mg.L⁻¹ (MIRBAGHERI; HOSSEINI, 2005). Essa metodologia de remoção pode ser otimizada por adição de coagulantes ao sistema. A contrapartida é a ocorrência de solubilização de outros

metais no efluente, de acordo com diferentes faixas de pH empregadas, além de possível inibição da precipitação por agentes complexantes presentes no efluente (FU; WANG, 2011).

Eletrocoagulação – entre os tratamentos químicos pertinentes à separação e ao resgate de cromo de efluente, a eletrocoagulação é alternativa como técnica. Ela promove a geração de coagulantes *in situ*, dissolvendo, por força elétrica, íons alumínio ou férrico a partir dos eletrodos do sistema. Os íons produzidos são captados pelo ânodo, havendo produção de gás hidrogênio (H_2) pelo cátodo. Esse gás auxilia o processo de flotação do floculado produzido a partir da reação de formação dos íons metálicos do sistema (ânodo) com o cromo, com posterior remoção (CHEN, 2004). A proposta, nesse caso, é a redução do cromo VI a cromo III, no cátodo, antes da reação de precipitação do metal na forma de hidróxido (HEIDMANN; CALMANO, 2008).

Nanotubos de carbono – técnica descrita com grande potencial de remoção de metais pesados presentes no efluente, que consiste na passagem da solução contaminada por microtubos em disposição helicoidal, elaborados com carbono grafite (IJIMA, 1991). Seu funcionamento parece estar voltado para os mecanismos de atração eletrostática, sorção e precipitação e interação química entre os íons metálicos presentes na solução, que entram em contato com a estrutura tubular e a nanoscópica superfície do material (RAO *et al.*, 2007). A capacidade de sorção desses materiais é radicalmente aumentada após tratamento oxidativo dos nanotubos com soluções de ácido nítrico (HNO_3), hipoclorito de sódio ($NaClO$) e permanganato de potássio ($KMnO_4$) (FU; WANG, 2011).

Eletrodíálise – procedimento mediado por passagem da solução contaminada por membrana polarizada (membrana de troca iônica), que induz a passagem de íons entre diferentes sistemas de soluções aquosas, através de campo elétrico. É amplamente utilizado para a remoção de sais, em processo de

dessalinização, de resíduos de metais pesados de efluentes e outros líquidos (SADRZADEHA *et al.*, 2009), bem como de cromo III e cromo VI (LAMBERT *et al.*, 2006; NATARAJ *et al.*, 2007).

Flotação de íons – essa técnica visa à aglutinação, em micelas, de íons metálicos presentes em efluentes hidrofóbicos, com o auxílio de surfactantes e posterior remoção com auxílio de ar insuflado no sistema (POLAT; ERDOGAN, 2007). Os autores utilizaram duodecil sulfato de sódio (SDS) e hexadeciltrimetil brometo de amônio como agentes surfactantes, e etanol e metil-isobutil-carbinol como agente de flotação, alcançando eficiência de 80% na remoção de cromo III, em condições controladas, em faixa de pH alcalino.

Ultrafiltração – técnica mediada por baixa pressão transmembrana para a remoção de metais pesados em soluções e coloides. Para que íons metálicos, na forma de hidretos e complexos de baixo peso molecular, passem facilmente pelos poros da membrana filtrante, algumas adaptações se fazem necessárias. O emprego de polímeros solúveis em água promove sua complexação com metais pesados, formando moléculas de peso molecular maior que o limite de tamanho dos poros da membrana, promovendo a retenção do complexo polímero-metal, oferecendo, ainda, a vantagem de recuperação dos resíduos metálicos e reutilização do polímero (FU; WANG, 2011). A eficiência de remoção de cromo varia com o tipo de polímero utilizado, o tipo de membrana filtrante empregada, a faixa de pH da solução, a razão de concentração do metal e do polímero, além da presença de outros elementos que podem estar presentes no efluente e que, porventura, possam influenciar o processo. A membrana de polietersulfona, juntamente empregada com polímero de carboximetilcelulose, utilizados em tratamento de efluente com pH 7, alcançou eficiência de 99% na remoção de cromo III (BARAKAT;SCHMIDT, 2010), enquanto a membrana AMICON 8400, juntamente com polietileneimina e poliacrilato de sódio, em pH na faixa

de 6, mostrou eficiência de 82% a 100% na remoção de cromo III e cromo VI (KORUS; LOSKA, 2009).

Nanofiltração – técnica que também envolve permeabilidade de membrana, mas com propriedade inferior à técnica de ultrafiltração. Apresenta as vantagens de facilidade de operação, consumo reduzido de energia, aplicabilidade e alta eficiência de remoção de metais (ERIKSON, 1988), além de viável alternativa para a remoção de cromo VI no tratamento de efluente contaminado, no que tange à economia de gastos e, portanto, menos onerosa (MUTHUKRISHNAN; GUHA, 2008).

Metodologias que utilizam materiais adsorventes e membranas filtrantes são as principais alternativas para remover metais pesados de efluentes contaminados, embora tenha de se considerar que sistemas os quais utilizam fotocatalise, que consomem fótons na faixa de luz ultravioleta (UV), sejam mais promissores em um futuro. Em termos de custo e economia, a técnica de precipitação é uma das mais eficientes para a remoção de metais pesados e que está presente em altas concentrações, como é o caso de águas de atividades de mineração e efluentes industriais de curtume. A melhor alternativa deve envolver a aplicabilidade da metodologia, bem como o baixo custo e a eficiência do processo (BARAKAT, 2011).

Substâncias quelantes também são amplamente utilizadas para a remoção de metais pesados no tratamento de efluente industrial e lodo. O ácido etilendiaminotetracético (EDTA) apresenta ótima capacidade quelante para metais pesados catiônicos e é empregado na recuperação de diferentes tipos de solos e remediação *in situ*. A principal característica desse composto orgânico é a formação de complexos metálicos altamente estáveis (SUN *et al.*, 2001; LIM *et al.*, 2005). Outras duas substâncias que são empregadas na quelação de cromo são o ácido acético ($C_2H_4O_2$) e o ácido clorídrico (HCl). Esses três produtos foram comparados na remoção de cromo em lodo oriundo de refinaria de óleo

(GITIPOUR *et al.*, 2016), e os ensaios indicaram alta eficiência no uso de 0,3M HCl, com mais de 82% de remoção do cromo, seguindo com eficiência superior a 72% no uso de 0,1M EDTA e, por fim, 47% de eficiência na remoção de cromo utilizando 3M $C_2H_4O_2$, apontando para um sucesso de remoção de cromo por ácido clorídrico.

A recuperação de cromo a partir dos resíduos sólidos de curtume mostram um bom desempenho por meio do emprego de agentes oxidantes. Erdem (2006) recuperou o cromo contido em aparas curtidas por incineração do resíduo à temperatura de 850 °C, removendo toda a fração orgânica presente no resíduo e utilizando, posteriormente, uma solução de peróxido de sódio (Na_2O_2) como agente oxidante. Obteve êxito ao recuperar cerca de 99% do cromo contido na parte inorgânica do resíduo. Macchi *et al.* (1991) avaliaram a separação de cromo III pela oxidação a cromo VI, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) como agente oxidante, objetivando recuperar o cromo hexavalente. Ainda, Souza e Silva *et al.* (2006) extraíram 92% de cromo contido em lodos de galvanoplastia utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à temperatura de 60 °C, confirmando a performance desse produto como agente oxidante. Os resultados mostram que técnicas que utilizam soluções com agentes oxidantes para mediar a remoção do cromo para posterior reutilização do metal são avaliadas com bom rendimento. Contudo, o auxílio da técnica pelo uso de altas temperaturas pode encarecer o processo e tornar o tratamento oneroso.

O potencial biotecnológico do emprego de biomassa na remoção de metais pesados tem sido amplamente explorado nas duas últimas décadas, principalmente em virtude do seu baixo custo, comparado a tratamentos químicos (Tabela 2). A bioissorção, que trata da retenção de metais pesados e outros elementos tóxicos por meio de constituintes celulares de plantas, algas e micro-organismos vivos ou mortos, e a biotransformação, que é a conversão química de compostos mediada por enzimas e metabólitos, e que geram produtos

diferentes do original (formas menos tóxicas), são duas das estratégias biológicas mais utilizadas para a remediação de ambientes contaminados (IYER *et al.*, 2004).

Os exopolissacarídeos (EPS) são carboidratos produzidos majoritariamente por bactérias e plantas, e são produzidos pela célula e excretados. Podem integrar a parede celular, ou formar um biopolímero extracelular, com diversas funções fisiológicas envolvidas na proteção contra desidratação e sobrevivência, bem como estocagem de nutrientes. Os EPS de células bacterianas são comumente empregados na remediação de metais pesados de efluentes cloacais e industriais (LAKZIAN, 2008). Uma gama de monômeros, como glicose, frutose, ácido glicurônico e N-acetilglicosamina, pode constituir a secreção de EPS por diversos grupos bacterianos e, biotecnologicamente, ser aplicada de forma biossortiva, seja por meio da exploração de células vivas ou mortas, em consórcios de diferentes gêneros (KILIÇ *et al.*, 2015), de forma imobilizada e, também, modificada quimicamente. A sorção ocorre pela interação entre a carga positiva dos íons metálicos e a carga negativa do biopolímero (GUPTA; DIWAN, 2017). EPS de células bacterianas são capazes de sorver a forma mais tóxica de cromo VI (IYER *et al.*, 2004; SULTAN *et al.*, 2012), e linhagens de cianobactérias dos gêneros *Nostoc sp.* e *Gloeocapsa sp.* já foram relatadas para sequestro de cromo em ambiente aquático contaminado (SHARMA *et al.*, 2008).

Em razão de sua alta taxa de divisão celular e versatilidade metabólica, as bactérias são alvo de investigação e exploração das habilidades de biorremediação de ambientes contaminados com metais pesados. Linhagens de bactérias isoladas, bem como comunidades de bactérias indígenas de ambientes e efluentes contaminados, e que são conhecidas por seus mecanismos de sobrevivência, resistência e adaptação a altas concentrações de cromo, podem auxiliar no processo de remoção ou redução do cromo VI a cromo III (HECK *et*

al., 2015; CARLOS *et al.*, 2016). A técnica de bioaumentação, ou seja, a adição de nutrientes como carbono, nitrogênio e fósforo ao ambiente contaminado onde bactérias resistentes se desenvolvem ou onde receberá os isolados resistentes, favorece seu crescimento e acelera o processo de biorremediação, otimizando a redução do cromo (CARLOS *et al.*, 2016). O emprego da bioaumentação em ambientes contaminados pode fornecer ótimos resultados ao se inocular linhagens bacterianas conhecidas e selecionadas pelo seu desempenho na remoção do metal pesado, fazendo aumentar as populações especializadas e a diversidade no local (BENTO *et al.*, 2005).

Tabela 2 - Técnicas com atividades biológicas na remoção de cromo III e VI de efluentes, resíduos e ambientes contaminados.

Técnica	Fundamento	Referência
Biossorção	Adsorção de metais pesados em exopolissacarídeos produzidos por organismos. Atração de cargas positivas (metais) e negativas (EPS)	Gupta; Diwan, 2017
Biotransformação	Transformação metabólica de compostos tóxicos a formas menos ou não tóxicas	Iyer <i>et al.</i> , 2004
Biorremediação	Emprego de micro-organismos adaptados a altas concentrações e metais pesados	Bento <i>et al.</i> , 2005
Biossurfactantes	Emprego de moléculas anfipáticas, com formação e micelas e efeito emulsificante	Gnanamani <i>et al.</i> , 2010
Fitorremediação	Acúmulo de metais pesados em tecidos de plantas e algas	Saha <i>et al.</i> , 2017
Probióticos	Terapia com uso de bactérias com efeitos benéficos e detoxicantes	Monachese <i>et al.</i> , 2012

Fonte: Dos autores.

Biossurfactantes são moléculas anfifílicas produzidas por bactérias. Suas duas porções hidrofílica e hidrofóbica aumentam a área de contato de

substâncias hidrofóbicas em solução aquosa e reduzem a tensão superficial, aumentando a biodisponibilidade por meio da emulsão por formação de micelas (DESAI; BANAT, 1997). Biossurfactantes apresentam a propriedade de mobilização e remoção de metais pesados em solos contaminados (JUWARKAR *et al.*, 2008), cuja confirmação foi alcançada pela identificação da atividade de di-ramnolipídeo produzido por uma linhagem estudada de *Pseudomonas aeruginosa*, inclusive, diagnosticando a eficiência na remoção de cromo. O cromo VI também foi biorremediado por uma linhagem de bactéria de ambiente marinho (*Bacillus* sp. 5514), por meio de redução a cromo III, por ação da enzima cromato redutase, e posterior sequestro do cromo trivalente por ação de biossurfactante (GNANAMANI *et al.*, 2010).

Plantas e algas também são utilizadas como ferramentas de fitorremediação. Trata-se do acúmulo de metais pesados nos tecidos do organismo, seja por mecanismo de pressão osmótica durante a absorção de água pelas raízes, ou por proteção e defesa, o que garante sobrevivência em ambientes inóspitos. Há registro de análises de tecidos de plantas acumuladoras encontradas em regiões de mineração inativas, nas quais foram encontradas altas concentrações de cromo nas raízes, entre outros metais que estavam acima dos limites recomendados pela Organização Mundial da Saúde (BOECHAT *et al.*, 2016). A contrapartida da fitorremediação é o risco para a saúde humana ao se consumir uma planta bioacumuladora, bem como o destino de disposição do vegetal após sua remoção do local contaminado (KILIÇ; FONT *et al.*, 2011). Efluentes oriundos de mina extrativista contaminados com cromo VI foram fitorremediados com *Eichhornia crassipes*, uma planta aquática que removeu 99,5% do resíduo de cromo em curto tempo (15 dias) (SAHA *et al.*, 2017). As algas também são abundantes em águas litorâneas e continentais, e apresentam como atrativo sua capacidade de absorver íons metálicos, além de ter baixo custo de manutenção em virtude da propriedade fotossintética (APIRATIKUL;

PAVASANT, 2008). Um exemplo é *Ulva lactuca* e sua capacidade de absorção de cromo presente em efluente (EL-SIKAILY *et al.*, 2007).

Por fim e, ainda, sobre as alternativas em tratamentos biológicos para remoção de cromo ou redução de cromo VI a cromo III, os lactobacilos são bactérias probióticas que apresentam propriedades de redução de estresse oxidativo ocasionado pela toxicidade promovida pela ingestão de metais pesados por meio de água e alimentos contaminados. A exposição de lactobacilos ao cromo pode gerar, com o passar do tempo, o desenvolvimento de linhagens resistentes ao metal pesado (UPRETI *et al.*, 2011). Assim, essas bactérias são de suma importância na biorremediação de ambientes contaminados e, ao mesmo tempo, como bioindicadores de segurança alimentar, o que reflete, também, na promoção da tolerância a metais pesados no trato digestivo humano (MONACHESE *et al.*, 2012).

O lodo de curtume, embora rico em cromo, apresenta quantidades significativas de matéria orgânica, como carbono, nitrogênio e fósforo, o que favorece os estudos para a utilização de lodos de curtume como fertilizantes em solos a partir da recuperação do cromo presente, além da elaboração de materiais inertes (Tabela 3). A fonte de nitrogênio destes resíduos é proveniente dos pelos das peles tratadas, do colágeno e outras proteínas (HAROUN *et al.*, 2007; OLIVEIRA, 2007; CASTRO, 2011; VIANA; CRUZ, 2016).

Estudos têm sido realizados no intuito de avaliar os impactos do reaproveitamento de lodos e sua disposição em culturas diversas. Durante três anos, Gianello *et al.* (2011) realizaram experimentos com aplicação de resíduos sólidos de curtumes (lodos de estação de tratamento de efluente, aparas curtidas ao cromo e serragem de rebaixadeira) em três tipos de solos direcionados para o cultivo de sorgo (*Sorghum graniferum*) e rabanete (*Raphanus sativus*). Foi constatado, durante esse experimento, que a quantidade de cromo não afetou o crescimento das plantas, quando realizadas calagem e adubação mineral, e a

quantidade de cromo nas partes comestíveis das plantas também não excedeu os teores recomendados para o consumo.

Em outro estudo, realizado em Eldorado do Sul, RS, Brasil, foi levado em consideração um cultivo de soja (*Glycine max* L. Merrill) e milho (*Zea mays* L.) utilizando três tipos de resíduos de curtume que são: a) adição ao solo de lodo de curtume, resíduo carbonífero, fosfato e potássio; b) tratamento com adubação mineral completa (N/P/K) e serragem de couro; c) cromo mineral e lodo de curtume com adubação de potássio e fosfato. Os resultados mostraram que a adição de lodo de curtume promoveu aumento do pH do solo, bem como o seu teor de cálcio trocável. O único metal que apresentou aumento significativo de sua concentração no solo foi o cromo. A adição de lodo de curtume proporcionou resultados semelhantes à adição de fertilizante nitrogenado no milho e na soja. A serragem de couro que foi adicionada não influenciou nas culturas de milho e soja (FERREIRA *et al.*, 2003).

Tabela 3 - Métodos de reaproveitamento dos resíduos produzidos em atividade de curtume em solos e culturas e na fabricação e materiais.

Técnica	Fundamento	Referência
Incorporação de resíduo em culturas e solos	Incorporação de lodo, aparas e serragem do couro em solo de cultivo de sorgo e rabanete. Sem efeitos prejudiciais ao crescimento dos vegetais. Sem riscos de toxicidade pelos vegetais.	Gianello <i>et al.</i> , 2011
	Incorporação de lodo de curtume em solo e cultivo de soja e milho. Efeito semelhante à adição de fertilizante nitrogenado. Sem influência no crescimento das plantas.	Ferreira <i>et al.</i> , 2003
	Incorporação de aparas e serragens de couro curtido; colágeno da pele. Efeito positivo ao crescimento de capim-elefante; baixas concentrações de cromo em folhas e eucalipto.	Oliveira, 2007; Castro, 2011
	Compostagem de lodo de curtume. Sanitização do lodo e biodegradação aeróbia e estabilização por atividade microbiana.	Haroun <i>et al.</i> , 2007
Incorporação do resíduo na elaboração de materiais	Serragem do couro curtido. Misturado à borracha natural e fuligem e carvão, é utilizado para a fabricação de pisos antiestáticos.	Ruiz <i>et al.</i> , 2015
	Semicondutores orgânicos	Nashy <i>et al.</i> , 2012
	Extração de cromo por tratamento. Produção de pigmentos em cerâmicas.	Abreu; Toffoli, 2009
	Lodo de curtume. Emprego na construção civil – incorporação em tijolos e cerâmica, em baixos percentuais de mistura.	Basegio <i>et al.</i> , 2001
	Serragem de resíduo do couro. Emprego na construção civil - mistura na produção de argamassa.	Tachard, 2006
	Resíduos do couro. Emprego na construção de móveis – estofamento e automóveis, móveis, isolamento térmico e acústico.	Callister, 2015.

Fonte: Dos autores.

Numa segunda avaliação sobre os efeitos da incorporação de resíduos sólidos gerados por curtumes em culturas, as aparas e as serragens de couros curtidos e tratados para a retirada de cromo e, posteriormente, o colágeno contido nas peles foram utilizados em dois processos, sendo como adsorvente de contaminantes orgânicos e como fonte de nitrogênio para plantas. Esse reaproveitamento mostrou resultados positivos para o cultivo de capim-elefante (OLIVEIRA, 2007). Outro estudo de aproveitamento de resíduos de couro contendo cromo mostrou resultado produtivo para a silvicultura. Após a extração do cromo do resíduo, ele foi utilizado em cultivos de eucalipto para que o colágeno, ainda presente no resíduo, liberasse nitrogênio para a planta. O resultado foi satisfatório, em termos de quantidade de nitrogênio disponibilizado, bem como a baixa concentração de cromo apresentada nas partes aéreas (folhas) do eucalipto desenvolvido (CASTRO, 2011).

A compostagem tem sido um método econômica e ambientalmente viável para estabilizar o resíduo de lodo de estação de tratamento de efluentes de curtume para a fertilização dos solos (FERREIRA *et al.*, 2003; ZHOU *et al.*, 2006; AMIR *et al.*, 2008; HAROUN *et al.*, 2009; GIANELLO *et al.*, 2011; HECK *et al.*, 2013). A técnica consiste na degradação de fontes de moléculas orgânicas para a obtenção de energia, com consumo de oxigênio, sendo realizado especialmente por micro-organismos, como bactérias, actinobactérias e fungos (PALMISANO; BARLAZ, 1996). Os resíduos são dispostos em pilhas compactadas, com monitoramento periódico, incluindo aeração e controle da umidade. No entanto, como os micro-organismos não são capazes de metabolizar os metais pesados, eles tendem ao acúmulo à medida que o processo avança em direção à maturação do composto, podendo selecionar bactérias resistentes a metais pesados, as quais seriam posteriormente lançadas ao solo (HECK *et al.*, 2015). Além disso, materiais tratados e utilizados como fertilizantes, que contêm altas concentrações de metais pesados, podem ser

nocivos à microbiota do solo que irá receber o insumo (VELA-CANO *et al.*, 2014). Tendo em vista esse viés da compostagem do lodo de curtume, é sugerido que as concentrações de cromo presente no material sejam reduzidas e monitoradas (BRASIL, 2006).

Resíduos sólidos, como a serragem do couro curtido, foram incorporados para a fabricação de pisos antiestáticos com sucesso e mostraram viabilidade para serem utilizados como material de enchimento inerte na produção de compostos poliméricos que têm a borracha natural da seringueira como matriz. Mais especificamente, a invenção utiliza os resíduos provenientes do couro (serragem de rebaixadeira) como base para o compósito com propriedades antiestáticas. O resíduo de couro, misturado com borracha natural e negro de fumo (fuligem de carvão), promove a obtenção de um material que pode ser utilizado no revestimento de superfícies e que anula a carga estática. Oferece utilidade na composição de pisos e revestimentos na construção civil, projetos especiais de engenharia, indústrias produtoras de gases e/ou solventes explosivos e inflamáveis, indústrias de circuitos eletrônicos, placas eletrônicas e outros (RUIZ *et al.*, 2015).

O aproveitamento de resíduos sólidos de curtume pode ocorrer, também, no processo de fabricação de semicondutores orgânicos (NASHY *et al.*, 2012). A extração de cromo de lodo de curtume para aproveitamento em pigmentos para azulejos de cerâmica e vidros é também vista como uma alternativa viável (ABREU; TOFFOLI, 2009). Outras vias seriam a imobilização do cromo em materiais adsorventes, o que já foi testado com casca de camarão (FABBRICINO *et al.*, 2013), e, também, na decomposição térmica do lodo por pirólise (MURALIDHARA *et al.*, 1982; CABALLERO *et al.*, 1998). O lodo também é apresentado como proposta para a geração de energia (SKRYPISKI-MÄNTELE; BRIDLE, 1995) e a possibilidade de sua aplicação na construção civil, pela incorporação do resíduo em tijolos de cerâmica vermelha, foi avaliada

por meio de testes mecânicos, de lixiviação e solubilização, bem como por análise das emissões gasosas desses tijolos. Os testes foram satisfatórios para incorporação de 10% de lodo de curtume misturado a outros materiais (BASEGIO *et.al.*, 2001). Resíduos de couro podem também ser utilizados como compósitos expandidos na constituição de almofadas para automóveis e móveis, na construção civil para vedar estruturas, bem como para isolamento térmico e isolamento acústico no fechamento de paredes (CALLISTER, 2015).

A serragem de rebaixadeira, que vem a ser o resíduo do couro, foi testada para mistura à argamassa de cimento, após a inertização do cromo III presente no resíduo. A inertização do cromo impediu a capacidade de lixiviação do metal pesado e garantiu a resistência mecânica da mistura por meio de teste de compressão (TACHARD, 2006). Em outro estudo, o cromo foi removido de resíduos de curtume para possibilitar sua utilização, já que o material é rico em colágeno e outros nutrientes, na alimentação de ruminantes. Entretanto, a quantidade de cromo a ser retirada de tal resíduo deve ser da ordem mínima de 99% de eficiência, para que este metal não acarrete em danos à nutrição animal (SILVA, 2007).

Tendo em vista a crescente geração de resíduos provenientes de lodo de curtumes, no âmbito mundial, sua gestão e métodos novos de tratamento e reutilização se tornam essenciais. Segundo Fathima *et al.* (2012), existem várias formas de tratamentos e de disposição final de resíduos sólidos, como reutilização, tratamento, armazenamento e disposição final. Assim, diversos subprodutos de atividades industriais, que seriam tradicionalmente tratados como resíduos, têm sido agora vistos como novas fontes de matéria-prima, como os nutrientes (principalmente o nitrogênio) presentes nos resíduos industriais de curtumes.

CONCLUSÃO

A atividade industrial de curtumes gera grandes quantidades de resíduos sólidos perigosos, principalmente devido aos riscos ocasionados pelo uso do cromo como principal agente curtente. É possível e necessária a adoção de tratamentos que contemplem o reaproveitamento, em detrimento do aterramento de resíduos sólidos de curtumes. Técnicas que empregam métodos físicos e químicos para a remoção de cromo trivalente, bem como a redução de cromo hexavalente e posterior remoção, seguida por técnicas de incorporação e reaproveitamento do lodo oriundo do tratamento do efluente, amenizam a sobrevida dos aterros receptores, ao mesmo tempo em que previnem a contaminação de solos e mananciais. A precipitação de íons cromo, fazendo uso de agentes quelantes ou precipitantes, bem como o emprego de agentes oxidantes, é adequada para a remoção do metal presente em elevadas concentrações em solução no efluente. Incorporação do lodo na fabricação de materiais de alvenaria é uma alternativa econômica e rentável, no entanto, futuras investigações são necessárias para inferência sobre a inércia da matéria orgânica e do cromo. Após redução das concentrações ou remoção de cromo, o lodo pode ser aplicado em solos para o aproveitamento das propriedades da matéria orgânica, e o monitoramento da área deve ser constante.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M.A.; TOFFOLI, S.M. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. **Ceramics International**, v. 35, n. 6, p. 2225-2234, 2009.
- ALVES, V.C.; BARBOSA A.S. Práticas de gestão ambiental das indústrias coureiras de Franca-SP. **Gestão & Produção**, v. 20, n. 4, p. 883-898, 2013.
- AMIR, S.; BENLBOUKHT, F.; CANCIAN, N.; WINTERTON, P.; HAFIDI, M. Physico-chemical analysis of tannery solid waste and structural characterization of its isolated humic acids after composting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2-3, p. 448-455, 2008.
- APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2766-2777, 2008.
- BARAKAT, M.A.; SCHMIDT, E. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. **Desalination**, v. 256, p. 90-93, 2010.
- _____. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361-377, 2011.
- BASEGIO, T.M.; BERUTTI, F.A.; BERGMANN, C.P. Aspectos ambientais no uso de lodo de curtume como matéria-prima para cerâmica vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis:Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.
- BAUTISTA, M.E.; PÉREZ, L.; GARCÍA, M.T.; CUADROS, S.; MARSAL, A. Valorization of tannery wastes: Lipoamino acid surfactant mixtures from the protein fraction of process wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 399-408, 2015.
- BENTO, F.M.; CARMARGO, F.A.O.; OKEKE, B.C.; FRANKENBERGER, W.T. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. **Bioresource Technology**, v. 9, n. 96, p. 1049-1055, 2005.

BOECHAT, C.L.; CARLOS, F.S.; GIANELLO, C.; CAMARGO, F.A.O. Heavy metals and nutrients uptake by medicinal plants cultivated on multi-metal contaminated soil samples from an abandoned gold ore processing site. **Water Air and Soil Pollution**, v, 227, p. 392, 2016.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº 375/2006** - "Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências". - Data da legislação: 29/08/2006 - Publicação DOU nº 167, de 30/08/2006, pág. 141-146. Disponível em: <<http://www.w.mma.gov.br/port/conama/legiano/>> Acesso em: 15 jan. 2017.

BRASIL. Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos Lei nº 12.395 de 2 de Agosto de 2010 - Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei 9.605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2 ago. 2010. Disponível em: <www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/.../lei/112305.htm> Acesso em: 15 jan. 2017.

BRUINS, M.R.; KAPIL, S.; OEHME, F.W. Microbial resistance to metals in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 45, p. 198-207, 2000.

CABALLERO, J.A.; FONT, R.; ESPERANZA, M.M. Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 47, n. 2, p. 165-181, 1998.

CALLISTER, J.W.D. **Ciência e engenharia de materiais**. Uma introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

CARLOS, F.S.; GIOVANELLA, P.; BAVARESCO, J.; BORGES, C.S.; CAMARGO, F.A.O. A comparison of microbial bioaugmentation and biostimulation for hexavalent chromium removal from wastewater. **Water Air and Soil Pollution**, v. 227, p. 175, 2016.

CASTRO, I.A. **Resíduo de couro "wet blue" após a extração do cromo: uso como fertilizante nitrogenado em plantação de eucalipto**. 2011. 93 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2011.

CELARY, P.; SOBIK-SZOLTYSEK, J. Vitrification as an alternative to landfilling of tannery sewage sludge. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2520-2527, 2014.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia Técnico Ambiental de Curtumes**. 2. ed. São Paulo, 2015.

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

CHUAN, M.C.; LIU, J. . Release behavior of chromium from tannery sludge. **Water Research**, v. 30, n. 4, p. 932-938,1996.

DEPARTAMENTO DE PESQUISAS E ESTUDOS ECONÔMICOS – Bradesco (2013). Carne bovina. Disponível em: <http://www.economiaemdia.com.br/static_files/EconomiaEmDia/Arquivos/infset_carne_bovina.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2017).

DESAI, J.D.; BANAT, I.M. Microbial production of surfactants and their commercial potential. **Microbiology and Molecular Biology Research**, v. 61, n. 1, p. 47-64, 1997.

EL-SIKAILY, A.; NEMR, A.E.; KHALED, A.; ABDELWEHAB, O. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 216-228, 2007.

ERDEM, M. Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process, **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 143-146, 2006.

ERIKSON, P. Nanofiltration extends the range of membrane filtration. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 7, p. 58-61, 1988.

FABBRICINO, M.; NAVIGLIO, B.; TORTORA, G.; d'ANTONIO, L. An environmental friendly cycle for Cr(III) removal and recovery from tannery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 117, p. 1-6, 2013.

FATHIMA, N.; RAO, J.R.; NAIR, B.U. Tannery solid waste to treat toxic liquid wastes: A new holistic paradigm. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 6, p. 363-372, 2012.

- FELA, K.; CIUROWA, K.W.; KONOPKA, M.; WOŹNY, Z. Present and prospective leather industry waste disposal. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 13, n. 3, p. 53-55, 2011.
- FERNÁNDEZ-SEMPERE, J.; BARRUESO-MARTÍNEZ, M.L.; FONT-MONTESINOS, R.; SABATER-LILLO, M.C. Characterization of tannery wastes comparison of three leachability tests. **Journal of Hazardous Materials**, v. 54, n. 1-2, p. 31-45, 1997.
- FERREIRA, A.D.S.; CAMARGO, F.A.O.; TEDESCO, M.J.; BIASSINI, C.A. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 4, p. 755-763, 2003.
- FREITAS, T.C.M.; MELNIKOV, P. O uso e os impactos da reciclagem de cromo em indústrias de curtume em Mato Grosso do Sul, Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 305-310, 2006.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.
- GIANELLO, C.; DOMASZAK, S.C.; BORTOLON, L.; KRAY, C.H.; MARTINS, V. Viabilidade do uso de resíduos da agroindústria coureiro-calçadista no solo. **Ciência Rural**, v. 41, n. 2, p. 242-245, 2011.
- GITIPOUR, S.; AHMADI, S.; MADADIAN, E.; ARDESTANI, M. Soil washing of chromium and cadmium contaminated sludge using acids and ethylenediaminetetra acetic acid chelating agent. **Environmental Technology**, v. 37, n. 1, p. 145-151, 2016.
- GNANAMANI, A.; KAVITHA, V.; RADHAKRISHNAN, N.; RAJAKUMAR, G.S.; SEKARAN, G.; MANDAL, A.B. Microbial products (biosurfactant and extracellular chromate reductase) of marine microorganism are the potential agents reduce the oxidative stress induced by toxic heavy metals. **Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces**, v. 79, n. 2, p. 334-339, 2010.
- GUPTA, P; DIWAN, B. Bacterial Exopolysaccharide mediated heavy metal removal: A Review on biosynthesis, mechanism and remediation strategies. **Biotechnology Reports**, v. 13p. 58-71, 2017.

HAROUN, M.; IDRIS, A.; OMAR, S. R. S. A study of heavy metals and their fate in the composting of tannery sludge. **Waste Management**, v. 27, n. 11, p. 1541-1550, 2007.

HAROUN, M.; IDRIS, A.; OMAR, S. R. S. Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 111-119, 2009.

HECK K.; DE MARCO, E.G.; HAHN, A.B.B.; KLUGE, M.; SPILKI, F.R.; VAN DER SAND, S.T. Avaliação da temperatura de degradação em processo de compostagem e a qualidade microbiológica do composto final. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p. 54-59, 2013.

HECK, K.; DE MARCO, E.G.; DUARTE, M.W.; SALAMONI, S.P.; VAN DER SAND, S.T. Pattern of multiresistant to antimicrobials and heavy metal tolerance in bacteria isolated from sewage sludge samples from a composting process at a recycling plant in southern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 328, p. 1-11, 2015.

HEIDMANN, I., CALMANO, W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p.934-941, 2008.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

IYER, A.; MODY, K.; JHA, B. Accumulation of hexavalent chromium by an exopolysaccharide producing marine *Enterobacter cloacae*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 11-12, p. 974-977, 2004.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B.B.; BEEREGOWDA, K.N. Toxicity: mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60-72, 2014.

JUWARKAR, A.A.; DUBEY, K.V.; NAIR, A.; SINGH, S.K. Bioremediation of multi-metal contaminated soil using biosurfactant – a novel approach. **Indian Journal of Microbiology**, v. 48, p. 142-146, 2008.

KILIÇ, E.; FONT, J.; PUIG, R.; ÇOLAK, S.; ÇELİK, D. Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 456-462, 2011.

KILIÇ, E.; PUIG, R.; BAQUERO, G.; FONT, J.; ÇOLAK, S.; GÜRLER, D. Environmental optimization of chromium recovery from tannery sludge using a life cycle assessment approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 393-401, 2011.

KILIÇ, N.; KÜRKÇÜ, G.; KUMRUOĞLU, D.; DÖNMEZ, G. EPS production and bioremoval of heavy metals by mixed and pure bacterial cultures isolated from Ankara Stream. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 9, p. 1488-1494, 2015.

KORUS, I.; LOSKA, K. Removal of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration. **Desalination**, v. 247, p. 390-395, 2009.

LAKZIAN, A. Adsorption capability of lead: nickel and zinc by Exopolysaccharide and dried cell of *Ensifer meliloti*. **Asian Journal of Chemistry**, v. 20, p.6075-6080, 2008.

LAMBERT, J.; AVILA-RODRIGUEZ, M.; DURAND, G.; RAKIB, M. Separation of sodium ions from trivalent chromium by electro dialysis using monovalent cation selective membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, p. 219-225, 2006.

LIM, T.T.; CHUI, P.C.; GOH, K.H. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. **Chemosphere**, v. 58, p. 1031-1040, 2005.

LOPES, G.S.M. Influência do pré-curtimento da pele para curtimento vegetal. 2016. 57 p. TCC (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2016.

MACCHI, G.; PAGANO, M.; PETTINE, M.; SANTORI, M.; TIRAVANTI, G. A bench study on chromium recovery from tannery sludge. **Water Research**, v. 25, n. 8, p. 1019-1026, 1991.

MAKDISI, R.S. Tannery wastes definition, risk assessment and cleanup options, Berkeley, California. **Journal of Hazardous Materials**, v. 29, n. 1, p. 79-96, 1991.

MIRBAGHERI, S.A.; HOSSEINI, S.N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. **Desalination**, v. 171, p. 85-93, 2005.

MONACHESE, M.; BURTON, J. P.; RELD, G. Bioremediation and tolerance of humans to heavy metals through microbial processes: a potential role for probiotics? **Applied and Environmental Microbiology**, v. 78, n.18, p. 6397-6404, 2012.

MONTAÑÉS, M.T.; SÁNCHEZ-TOVAR, R.; ROUX, M.S. The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium. **Journal of Environmental Management**, v. 143, p. 71-79, 2014.

MURALIDHARA, H.S.; MAGGIN, B.; PHIPPS JR, H. Conversion of tannery waste to useful products. **Resources and Conservation**, v. 8, n. 1, p. 43-59, 1982.

MUTHUKRISHNAN, M.; GUHA, B.K. Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. **Desalination**, v. 219, p. 171-178, 2008.

NASHY, E.S.H.A.; AL-ASHKAR, E.; MOEZ, A.A. Optical and spectroscopic studies on tannery wastes as a possible source of organic semiconductors. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 86, p. 33-38, 2012.

NATARAJ, S.K.; HOSAMANI, K.M.; AMINABHAVI, T.M. Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. **Desalination**, v, 217, p. 181-190, 2007.

NEPOMUCENO, N.A.S.; SOBRINHO, M.S.; PEREIRA, A.L.F.F.; SALES, J.M.S. Diagnóstico do gerenciamento dos resíduos sólidos nos curtumes do Ceará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 7., 2016, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande, PB: IBEAS, 2016.

OLIVEIRA, D.Q.L. **Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro**: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura. 2007. 73 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2007.

PALMISANO, A.C.; BARLAZ, M A. **Microbiology of solid waste**. Boca Raton: CRC Press,1996.

POLAT, H., ERDOGAN, D. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 267-273, 2007.

RAO, G.P., LU, C., SU, F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 224-231, 2007.

RIVELA, B.; MÉNDEZ, R.; BORNHARDT, C.; VIDAL, G. Towards a cleaner production in developing countries: a case study in a Chilean tannery. **Waste Management & Research**, v. 22, n. 3, p. 131-141, 2004.

RUIZ, M.R.; BUDEMBERG, E.R.; CUNHA, G.P.; BELLUCCI, F.S.; CUNHA, H.N.; JOB, A.E. An innovative material based on natural rubber and leather tannery waste to be applied as antistatic flooring. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 3, p. 1-11, 2015.

SADRZADEHA, M.; MOHAMMADI, T.; IVAKPOUR, J.; KASIRI, N. Neural network modeling of Pb²⁺ removal from wastewater using electro dialysis. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, n. 8, p. 1371-1381, 2009.

SAHA, P.; SHINDE, O.; SARKAR, S. Phytoremediation of industrial mines wastewater using water hyacinth. **International Journal of Phytoremediation**, v. 19, n. 1, p. 87-96, 2017.

SANTOS, G.S.; PAETZOLD, L.J.; SEHNEM, S.; DIAS, T. Análise do nível de sustentabilidade de um curtume a partir do estudo do sistema de gestão ambiental - SGA. **Sistemas & Gestão**, v. 10, p. 216-339, 2015.

SHARMA, M.; KAUSHIK, A.; BALA, K.; KAMRA, A. Sequestration of chromium by exopolysaccharides of *Nostoc* and *Gloeocapsa* from dilute aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p.315-318,2008.

SILVA, R.C. **Utilização de rejeito de couro wet blue na alimentação de ruminantes**: potencialidades nutricionais e patológicas. 2007. 69p. Dissertação (Mestrado em ciências Veterinárias) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2007.

SKRYPSKI-MÄNTELE, S.; BRIDLE, T.R. Environmentally sound disposal of tannery sludge. **Water Research**, v. 29, n. 4, p. 1033-1039, 1995.

SOUZA E SILVA, P.T.; MELLO, N.T.; DUARTE, M.M.M.; MONTENEGRO, M.C.; ARAÚJO, A.N.; BARROS NETO, B.; SILVA, V.L. Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 1, p. 39-43, 2006.

SULTAN, S.; MUBASHAR, K.; FAISAL, M. Uptake of toxic Cr (VI) by biomass of exopolysaccharides producing bacterial strains. **African Journal of Microbiology Research**, v. 6, p.3329-3336, 2012.

SUN, B.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E.; MCGRATH, S.P. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. **Environmental Pollution**, v. 113, p. 111-120, 2001.

TACHARD, A.L.R.S.; RIBEIRO, D.V.; MORELLI, M.R. Avaliação da resistência mecânica de argamassas de cimento Portland contendo serragem de couro tratado em meio ácido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMat, 17., 2006, Foz do Iguaçu. Anais do 17º CBECIMat Foz do Iguaçu: Associação Brasileira de Cerâmica,,2006.

UPRETI, R.K.; SINHA, V.; MISHRA, R.; KANNAN, A. In vitro development of resistance to arsenite and chromium-VI in lactobacilli strains as perspective attenuation of gastrointestinal disorder. **Journal of Environmental Biology**, v. 32, n. 3, p. 325-332, 2011.

VELA-CANO, M.; CASTELLANO-HINOJOSA, A.; VIVAS, A.F.; TOLEDO, M.V.M. Effect of heavy metals on the growth of bacteria isolated from sewage sludge compost tea. **Advances in Microbiology**, v. 4, p. 644-655, 2014.

VIANA, L.G.; CRUZ, P.S. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais. In: CONGRESSO BAIANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - COBESA,4., 2016, Cruz das Almas. **Anais do IV COBESA**, Cruz das Almas: Universidade Federal do Recôncavo Baiano, 2016.

YANG, B.S. Industrial processes and waste characterization. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 16, n. 1-4, p. 93-112, 1996.

ZHOU, S.G.; ZHOU, L.X.; WANG, S.M.; FANG, D. Removal of Cr from tannery sludge by bioleaching method. **Journal of Environmental Sciences**, v. 18, n. 5, p. 885-890, 2006.

ZOU, D.; CHI, Y.; DONG, J.; FU, C.; WANG, F.; NI, M. Supercritical water oxidation of tannery sludge: Stabilization of chromium and destruction of organics. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1413-1418, 2013.