



TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DA INDÚSTRIA CURTIDORA, EMPREGANDO ACELERADOR DE ELÉTRONS

Anderson Luís de Souza ¹

Nathalia Fonseca Boiani ²

Sueli Ivone Borrely ³

Química Ambiental

RESUMO

A indústria produtora de couros (também conhecida como curtume) coloca o país entre os maiores produtores do setor. O Brasil tem o maior rebanho comercial do mundo, exporta mais de 2 bilhões de dólares ao ano para 80 países e emprega mais de 40 mil pessoas. A indústria curtidora brasileira busca, estação após estação, produtos cada vez mais eficientes e ligados à sustentabilidade para os mais exigentes mercados nacionais e internacionais. A produção industrial mais limpa vem induzindo o desenvolvimento de tecnologias que permitam otimizar o uso das matérias primas, além da água. No que concerne ao efluente, composto de várias substâncias, como: óleos (animal, mineral, vegetal e sintético), gorduras, proteínas, corantes, agentes curtentes (cromo, titânio e tanino vegetal), resinas, amaciantes, depilantes (sulfeto de sódio), ainda é uma limitação que pode ser adequada com uso da tecnologia. Técnicas modernas como: separação por troca iônica, eletrodialise, ultrafiltração, osmose reversa têm sido aplicadas para tratamento de efluentes industriais. Outras como o Processo de Oxidação Avançada, POA, utilizando aceleradores de feixe de elétrons. O efluente bruto foi irradiado com doses de 20 kGy, 30 kGy, 40 kGy e 50 kGy. A eficiência deste processo foi avaliada pela caracterização da matéria orgânica (DBO e DQO), e ensaio de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*. A radiação ionizante mostrou-se eficiente na degradação da matéria orgânica e na redução da toxicidade dos efluentes em estudo.

Palavras Chave: *D.similis*; efluente de curtumes; irradiação; toxicidade.

¹ Aluno do Curso de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP), Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), alsouza@usp.br.

² Aluna do Curso de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP), Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), naty_boiani@hotmail.com.

³ Prof^a. Dr^a. Sueli Ivone Borrely, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP), Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), sborrely@ipen.br.



INTRODUÇÃO

A disponibilidade de água para os mais diversos fins é decrescente e o uso industrial da água deve ser otimizado a fim de atender não somente a demanda mas também os requisitos ambientais e legais.

O Brasil é um dos maiores produtores de couro do mundo, com forte inserção nos segmentos moveleiro, calçadista e automotivo. Atualmente, o Brasil conta com 310 plantas curtidoras, 2.800 indústrias de componentes para couro e calçados e 120 fábricas de máquinas e equipamentos. Trata-se de um panorama muito profissional, pautado pela gestão responsável, em que os mais modernos meios tecnológicos são empregados para a otimização industrial, aprimoramento das condições de trabalho e redução de impactos ambientais (CICB, 2018).

A operação de fabricação do couro consiste em converter a pele, um material altamente putrescível, em couro, um material estável, que pode ser usado na fabricação de uma ampla gama de produtos. Todo o processo envolve uma sequência de reações químicas complexas e processos mecânicos (EUROPEAN IPPC BUREAU, 2013).

Pode-se considerar um consumo médio de 500 litros água/pele salgada para os curtumes nacionais. Assim, um curtume integrado de processo convencional que processe 3.000 peles salgadas por dia (de porte médio), consumiria, em média, aproximadamente 1.500 m³ de água por dia, equivalente ao consumo diário de uma população de cerca de 8.300 habitantes, considerando-se um consumo médio de 180 litros de água/habitante/dia (Ferrari, 2004).

De acordo com Hassemer e Sens (2002), os efluentes industriais normalmente são tratados por processos físico-químicos como a coagulação e precipitação e biológicos como o sistema de lodos ativados, que apresentam redução carbonácea significativa. Entretanto, produzem grande quantidade de lodo que necessita de áreas extensas para sua disposição e tratamento.



Segundo Franco (2010), o processo de coagulação e floculação ainda apresenta baixa eficiência na remoção de corantes solúveis, sendo utilizados somente como pré-tratamento para outras técnicas subsequentes.

Dentre as tecnologias alternativas de tratamento de efluentes, têm-se os Processos de Oxidação Avançada (POA), que se caracterizam por gerar radical hidroxila em quantidade suficiente para oxidar substâncias químicas presentes em efluentes. Esses processos são eficazes em efluentes diversos, pois os radicais formados não são seletivos em sua oxidação (Giroto, 2007).

A radiação ionizante é uma das tecnologias mais eficientes na geração de radicais [OH] e importante desenvolvimento tem sido realizado para tornar essa aplicação viável para a área ambiental. Trata-se de uma tecnologia consolidada para aplicações industriais, modificação de polímeros, esterilização e produtos médicos-cirúrgicos, entre outras (Gehring e col., 1993).

No desenvolvimento das aplicações das radiações para o tratamento de efluentes, diferentes objetivos têm sido considerados, pelo potencial das radiações em degradar compostos orgânicos, eliminar microrganismos, auxiliar o processo de desidratação de lodos residuais, promovendo sempre a redução dos contaminantes (Borrely e col., 1998).

Objetiva-se com o trabalho avaliar a eficiência da radiação ionizante (feixe de elétrons) para a redução de compostos orgânicos e toxicidade de efluentes oriundos da indústria curtidora.

METODOLOGIA

Coleta: O efluente bruto foi coletado, de acordo com a norma técnica ABNT NBR 9897:1987 (Planejamento de amostragem de corpos líquidos e receptores), na estação de tratamento de efluentes de um curtume localizado na região de Franca – SP, com produção de média de 4 (quatro) mil peles salgadas por dia, gerando um consumo diário de aproximadamente 2.000 m³ de água. O efluente coletado, teve o pH corrigido, com



ácido sulfúrico, para 7,32, acondicionado em frasco de polietileno e encaminhado para irradiação no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). No mesmo dia foi realizada uma coleta do efluente final do tratamento convencional da indústria para comparação dos resultados.

Irradiação: As amostras do efluente bruto foram irradiadas em Acelerador Industrial de Eletrons, no Centro de Tecnologia das Radiações, no IPEN. Após a homogeneização o efluente foi distribuído em 4 (quatro) bandejas de vidro borossilicato, e irradiado com doses de 20 kGy, 30 kGy, 40 kGy e 50 kGy.

Preservação: As amostras dos efluentes, antes e após a irradiação, foram preservadas conforme recomendação do Standard Methods SMEWW 23rd - Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017), considerando o tipo de frasco para cada parâmetro, volume necessário para análise, reagente e prazo para a realização da análise de cada parâmetro. A preservação para o ensaio de toxicidade foi realizada conforme a norma ABNT NBR 15469:2007, Ecotoxicologia aquática - Preservação e preparo de amostras.

Ensaio de DBO e DQO: estas análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio Químicos, Físicos e Biomecânicos, da escola SENAI “Márcio Bagueira Leal” em Franca-SP, acreditado junto ao INMETRO (CRL 0197), de acordo com as metodologias da 23ª edição do Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater.

Ensaio de Toxicidade: O ensaio de toxicidade aguda com o microcústáceo *D. similis* foi realizado com base na norma ABNT NBR nº 12713/2016, no Laboratório de Ensaio Biológicos e Ambientais (LEBA), localizado no CTR/IPEN. A partir de um cultivo do próprio laboratório foram obtidos organismos jovens de *Daphnia similis* (idade entre 6 a 24h) para a devida exposição às amostras de efluente têxtil. A metodologia de ensaio seguiu a ABNT, com exposição de 48 horas, a 20°C, na ausência de luz e de alimentação. A água utilizada na diluição do efluente foi a mesma empregada no cultivo dos organismos-teste (água de reservatório com ajuste de dureza para $44 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCo}_3$). Trimmed Spearman Karber foi o teste estatístico aplicado



para o cálculo da CE50 (concentração efetiva mediana que resultou na imobilidade de 50% dos organismos). Essa análise foi realizada em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Piveli (2005) a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) é o parâmetro fundamental para o controle de poluição das águas por matéria orgânica. No campo do tratamento de esgotos, a DBO é importante no controle da eficiência das estações, tanto de tratamento biológicos aeróbios e anaeróbios, bem como físico-químicos.

Os resultados para o ensaio de DBO foram apresentados na Tabela 1, podendo ser observada uma eficiência de remoção média de 41,24 % nos efluentes irradiados.

Tabela 1: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Descrição	DBO	Eficiência de Remoção
Efluente bruto	4.140 mg/L	-
Efluente tratamento convencional	820 mg/L	80,19 %
Efluente irradiado – 20 kGy	2.430 mg/L	41,30 %
Efluente irradiado – 30 kGy	2.580 mg/L	37,68 %
Efluente irradiado – 40 kGy	2.470 mg/L	40,34 %
Efluente irradiado – 50 kGy	2.250 mg/L	45,65 %

A DQO (Demanda Química de Oxigênio) é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de efluentes sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO, para observar o nível de biodegradabilidade dos despejos. Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do em relação a degradação por microrganismos (DBO), exceto raríssimos casos como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Desta forma, os resultados da DQO de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais facilmente biodegradável será o efluente. A DQO tem se mostrado um



parâmetro bastante eficiente no controle de sistemas de tratamento anaeróbio de esgotos sanitários e efluentes industriais (Piveli, 2005).

Na Tabela 2 foram apresentados os resultados de DQO. Ao analisar os resultados pode-se observar que houve uma eficiência de remoção de média de 28,09 % nas amostras irradiadas.

Tabela 2: Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Descrição	DQO	Eficiência de Remoção
Efluente bruto	9.700 mg/L	-
Efluente tratamento convencional	1.380 mg/L	85,77 %
Efluente irradiado – 20 kGy	6.840 mg/L	29,48 %
Efluente irradiado – 30 kGy	6.920 mg/L	28,66 %
Efluente irradiado – 40 kGy	7.100 mg/L	26,80 %
Efluente irradiado – 50 kGy	7.040 mg/L	27,42 %

Os resultados dos ensaios de toxicidade foram organizados na Tabela 3, podendo ser observada elevada toxicidade da amostra quando a concentração de 1,44% resultou em 50% de imobilidade dos organismos expostos. A amostra pode ser considerada como muito tóxica para *D. similis*, expostas por 48 horas ao efluente estudado.

Tabela 3. Toxicidade aguda empregando *Daphnia similis*

	CE50 (%) + intervalo de confiança
	1,44* (1,22-1,69)
<i>Daphnia similis</i>	13,40** (10,15-17,69)
	10,15*** (8,97-11,49)

Média das CE50 com respectivos intervalos de confiança

*Efluente bruto; **Efluente tratamento convencional; ***Efluente irradiado (dose 50kGy).
CE50 concentração da amostra que causou imobilidade a 50% das *D.similis* expostas por 48h.

Considerando que quanto menor o valor de CE-50, mais elevada é a toxicidade do efluente, os resultados permitem observar a elevada toxicidade do efluente antes dos tratamentos (CE50 = 1,44%) sendo reduzida substancialmente quando tratada tanto pelo



sistema convencional quanto pela irradiação, muito embora ainda continue sendo considerada como muito tóxica. O estudo tem continuidade o que permitirá otimizar os resultados e os tratamentos.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos até o momento permitem concluir que o efluente bruto apresenta elevada toxicidade para dafnídios bem como elevada quantidade de matéria orgânica. Apesar do tratamento convencional apresentar resultados melhores, quando comparado com o tratamento por irradiação é necessário otimizar os tratamentos. Foi possível verificar uma redução significativa da matéria orgânica e da toxicidade nas amostras irradiadas.

REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9897:1987. Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – Procedimento.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10741:1989. Água - Determinação de carbono orgânico total - Método da combustão-infravermelho.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12713:2016. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera).
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15469:2007. Ecotoxicologia aquática - Preservação e preparo de amostras.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23 ed. Washington, DC. APWA, AWWA, WPCF, 2017.
- BORRELY, S. I., M. H. O. SAMPA, M. UEMI, N. L. Del MASTRO, C. G. SILVEIRA. Domestic Effluent: Disinfection and Organic Matter Removal of Ionizing Radiation. Environ. Appl. Of Ionizing Rad. 1998.
- CICB – Centro das Indústrias de Curtume do Brasil. Disponível no endereço eletrônico: <http://www.cicb.org.br/cicb/sobre-couro>. Acesso em 29 de julho de 2018.



EUROPEAN IPPC BUREAU – Best available techniques (BAT) reference document for the tanning of hides and skins. Europe, 2013, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control) – Joint Research Centre: Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit.

FERRARI, W. A. Reúso de efluentes líquidos industriais tratados em operações auxiliares do processo produtivo de curtumes. Franca, 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Franca.

FRANCO, M. S. Estudo da otimização do processo H₂O₂/UV para o descolorimento de um efluente de indústria têxtil. São Paulo, 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo.

GEHRINGER, P.; ESCHEWEILER, H; SZINOVATZ, W.; FIEDLER, R.; STEINER, R.; SONNECK, G. Radiation-induced OH radical generation and use for groundwater remediation. Rad. Phys. Chem. 1993.

GIROTO, J. P. Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona. São Paulo, 2007. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. Engenharia Sanitária Ambiental, Rio de Janeiro, v. 7. 2002.

PIVELI, ROQUE PASSOS; KATO, MARIO TAKAYUKI. Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos. São Paulo: ABES, 2005.