

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL
ENGENHARIA AMBIENTAL

LEONARDO PIZZAIA PRETTI

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DO
EFLUENTE BRUTO DE UMA INDÚSTRIA DE CURTIÇÃO DE COUROS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

LEONARDO PIZZAIA PRETTI

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DO
EFLUENTE BRUTO DE UMA INDÚSTRIA DE CURTIÇÃO DE COUROS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina.

Orientadora: Profa. Dra. Joseane Debora Peruço Theodoro

LONDRINA

2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DO
EFLUENTE BRUTO DE UMA INDÚSTRIA DE CURTIÇÃO DE COUROS**

por

LEONARDO PIZZAIA PRETTI

Monografia apresentada no dia 04 de Dezembro de 2019 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Rafael Montanhini Soares Oliveira

Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi

Profª. Dra. Joseane Debora Peruço Theodoro

Profª. Dra. Edilaine Regina Pereira
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por todo suporte e apoio durante a trajetória acadêmica, em especial aos meus pais que sempre proporcionaram as melhores condições possíveis para que eu pudesse cursar e concluir minha graduação.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de graduação por todos os momentos inesquecíveis que vivemos durante o curso, em especial ao Paulo Rodrigo, Arthur Liberatti e Edgar Aliberti.

Agradeço a minha orientadora Joseane Debora Peruço Theodoro por toda a atenção, suporte e ensinamentos do início até o final deste trabalho.

Agradeço ao Arthur Janoni por todo o auxílio e pelos ensinamentos a respeito do tema tratado na monografia.

Agradeço ao Higgor Goes e ao Thiago Moreschi pelo auxílio e pela orientação durante as análises no laboratório.

Agradeço ao corpo docente na UTFPR – Londrina por todo o aprendizado que me proporcionaram durante toda a graduação.

Agradeço ao meu supervisor de estágio Alexandre Martin Martines, por todos os ensinamentos e pela oportunidade de poder realizar a coleta e o estudo do efluente do curtume.

Agradeço a todos os colaboradores do curtume que me auxiliaram durante as coletas do efluente.

Agradeço aos companheiros da SEMA Londrina que me apoiaram durante os dias de realização dos ensaios.

RESUMO

Os processos de transformação de peles em couros demandam uma elevada quantidade de água e insumos químicos, gerando um grande volume de efluente com alta carga poluidora e exigindo um tratamento eficiente a fim de se reduzir os impactos ambientais decorrentes de seu lançamento nos corpos hídricos. O tratamento convencional adotado nos curtumes é constituído pelas etapas de tratamento preliminar, tratamento primário ou físico-químico, tratamento secundário ou biológico e quando necessário o tratamento terciário. A proposta deste trabalho foi avaliar a possibilidade da utilização da técnica de eletrocoagulação no tratamento primário do efluente bruto sem cromo de uma indústria processadora de peles. Para isso, foram realizados experimentos em escala laboratorial utilizando um reator eletrolítico composto por um recipiente de acrílico, um sistema de eletrodos monopolares constituído por quatro placas de alumínio dispostas em paralelo, um agitador magnético e uma fonte externa de corrente contínua. Para determinação do número de ensaios foi utilizado o planejamento estatístico do tipo fatorial, levando em consideração duas variáveis: pH e tempo de eletrólise. O efluente utilizado no estudo foi coletado em um curtume localizado na região norte do Paraná. Os experimentos foram realizados utilizando 2 L de efluente, com faixas de pH de 6,22, 8,22 e 10,22 e com tempos de eletrólise de 25, 30 e 35 minutos. Todos os ensaios foram feitos em duplicata. Os parâmetros analisados foram: temperatura, pH, condutividade elétrica, intensidade da corrente, cor aparente, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos dissolvidos totais e desgaste dos eletrodos. A remoção de DQO obtida pela empresa que cedeu o efluente foi de 35% no dia em que a coleta foi feita. As maiores eficiências obtidas nos ensaios foram utilizando o pH ácido, onde foram observadas remoções de até 69% para DQO, 95% para cor aparente e 97% para turbidez. Os ensaios utilizando o pH normal do efluente também demonstraram resultados significativos, com remoções de até 67 % para DQO, 82 % para cor aparente e 87% para turbidez. As piores eficiências de remoção foram encontradas nos ensaios utilizando pH de 10,22, com remoções máximas de 56 % para DQO e 42% para cor aparente, enquanto o parâmetro turbidez aumentou em todos os ensaios, comportamento justificado pela menor estabilidade dos hidróxidos de alumínio formados em faixas elevadas de pH, reduzindo a eficiência do processo de coagulação. A aplicação da eletrocoagulação não alterou significativamente o pH do efluente, sendo observada uma tendência de neutralização do pH após os ensaios, caracterizando-se como uma vantagem da aplicação desta técnica. O consumo elétrico variou entre 1,60 kW.h/m³ e 2,63 kW.h/m³ e os custos operacionais variaram entre 1,29 R\$/m e 2,13 R\$/m³, sendo o tempo de eletrólise o fator que mais influenciou nesses valores. Um maior tempo de eletrólise não representou maiores eficiências de remoção para os principais parâmetros analisados neste estudo. Em 25 minutos de eletrocoagulação já foram obtidos resultados significativos, e a postergação desse tempo pôde ser considerado um desperdício do material do eletrodo e de energia. Considerando que as remoções de DQO obtidas em todos os ensaios deste estudo foram significativamente maiores que a remoção obtida no tratamento primário adotado na empresa e que os custos operacionais encontrados foram relativamente baixos, foi possível verificar que a aplicação da eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio possui grande potencial para o tratamento do efluente bruto sem cromo de indústrias processadoras de pele.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes. Eletrocoagulação. Eletroflotação.

ABSTRACT

The processes of transformation of hides into hides demand a high amount of water and chemical inputs, generating a large volume of effluent with a high polluting load and requiring efficient treatment in order to reduce the environmental impacts resulting from its release into water bodies. The conventional treatment adopted in tanneries consists of the preliminary treatment steps, primary or physical-chemical treatment, secondary or biological treatment and when necessary or tertiary treatment. The purpose of this work was to evaluate the possibility of using the electrocoagulation technique in the primary treatment of chromium free raw effluent of a fur processing industry. For this, laboratory scale experiments were performed using an electrolytic reactor composed of an acrylic container, a monopoly electrode system consisting of four aluminum plates arranged in parallel, a magnetic stirrer and an external direct current source. For the determination of the number of assays the statistical design of the factorial type was used, taking into consideration two variables: pH and electrolysis time. The effluent used in the study was collected in a tannery located in northern Paraná. The experiments were performed using 2 L of effluent, with pH ranges of 6.22, 8.22 and 10.22 and with electrolysis times of 25, 30 and 35 minutes. All assays were done in duplicate. The parameters analyzed were: temperature, pH, electrical conductivity, current intensity, apparent color, turbidity, chemical oxygen demand (COD), total dissolved solids and electrode wear. The removal of COD obtained by the company that gave the effluent was 35% on the day the collection was made. The highest efficiencies obtained in the tests were using acid pH, where removals of up to 69% for COD, 95% for apparent color and 97% for turbidity were observed. Tests using normal effluent pH also showed significant results, with removals of up to 67% for COD, 82% for apparent color and 87% for turbidity. The worst removal efficiencies were found in the tests using pH 10.22, with maximum removals of 56% for COD and 42% for apparent color, while the turbidity parameter increased in all tests, behavior justified by the lower stability of aluminum hydroxides formed in high pH ranges, reducing the efficiency of the coagulation process. The application of electrocoagulation did not significantly alter the effluent pH, being observed a tendency of pH neutralization after the tests, being characterized as an advantage of the application of this technique. Electric consumption ranged from 1.60 kW.h/m³ to 2.63 kW.h/m³ and operating costs ranged from 1.29 R\$/m to 2.13 R\$/m³, with electrolysis time being the factor most influenced these values. A longer electrolysis time did not represent higher removal efficiencies for the main parameters analyzed in this study. Significant results have already been achieved within 25 minutes of electrocoagulation, and delaying this time could be considered a waste of electrode material and energy. Considering that the COD removals obtained in all tests of this study were significantly higher than the removal obtained in the primary treatment adopted in the company and the operating costs found were relatively low, it was possible to verify that the application of electrocoagulation using aluminum electrodes has great potential for primary treatment of chromium free raw effluent from skin processing industries.

Keywords: Effluent treatment. Electrocoagulation. Electroflotation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma esquemático dos processos ocorridos nas etapas de ribeira, curtimento e acabamento molhado.....	19
Figura 2: Fluxograma esquemático dos processos ocorridos nas etapas de pré-acabamento e acabamento final.....	19
Figura 3: Representação da dupla camada elétrica (DCE).....	29
Figura 4: Interações ocorridas durante a eletrocoagulação.....	33
Figura 5: Hidrólise do alumínio em função do pH.....	34
Figura 6: Modelo de reator de bancada com eletrodos conectados em paralelo.....	37
Figura 7: Localização da empresa que cedeu o efluente.....	42
Figura 8: Fluxograma simplificado do tratamento aplicado ao efluente da ribeira e ponto de coleta.....	42
Figuras 9 e 10: Reator de eletrocoagulação em nível de bancada. A) Sistema de eletrodos; B) Recipiente de acrílico; C) Agitador magnético; D) Fonte de corrente elétrica; E) Ponto de coleta.....	44
Figura 11 - Aspecto do efluente bruto coletado.....	51
Figura 12 - Gráfico contendo porcentagens de remoção dos parâmetros cor aparente e turbidez em cada ensaio.....	53
Figura 13: Amostra do efluente bruto e amostras pós ensaio aplicando eletrocoagulação no efluente com o pH ácido.....	54
Figura 14: Amostra do efluente bruto e amostras pós ensaio aplicando eletrocoagulação no efluente com o pH normal.....	55
Figura 15: Amostra do efluente bruto e amostras pós ensaio aplicando eletrocoagulação no efluente com o pH alcalino.....	56
Figura 16: Gráfico contendo valores de condutividade elétrica encontrados em cada ensaio.....	57
Figura 17: Gráfico contendo valores de Sólidos dissolvidos encontrados em cada ensaio.....	58
Figura 18: Remoção de sólidos dissolvidos totais em cada ensaio.....	58
Figura 19: Gráfico contendo as porcentagens de remoção de DQO obtidas nos ensaios de eletrocoagulação.....	60
Figura 20: Gráfico ilustrando a variação do pH do efluente após aplicação da eletrocoagulação.....	61
Figura 21: Gráfico contendo a temperatura do efluente bruto e as temperaturas obtidas após aplicação da eletrocoagulação.....	63

Figura 22: Aspecto do efluente nos primeiros instantes da eletrocoagulação	65
Figura 23: Aspecto do efluente durante a eletrocoagulação	66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Planejamento estatístico utilizado para realização dos ensaios de eletrocoagulação...	45
Quadro 2: Parâmetros, equipamentos e metodologias	46
Quadro 3: Parâmetros de resposta.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização das águas residuais das etapas de ribeira (pré-remolho até purga), píquel e curtimento.....	24
Tabela 2: Parâmetros físico químicos do efluente bruto.....	51
Tabela 3: Valores de cor aparente, turbidez e as respectivas porcentagens de remoção obtidas após ensaios de eletrocoagulação.....	53
Tabela 4: Valores de Condutividade elétrica, Sólidos Dissolvidos Totais(TDS) e suas porcentagens de remoção obtidas após ensaios de eletrocoagulação.....	56
Tabela 5: Concentração de DQO e porcentagens de remoção obtidas após ensaios de eletrocoagulação.....	59
Tabela 6: Variação de pH do efluente após aplicação da eletrocoagulação.....	61
Tabela 7: Temperatura do efluente após ensaios de eletrocoagulação.....	62
Tabela 8: Intensidade de corrente, consumo e custo energético observado em cada ensaio.....	64
Tabela 9: Massa de alumínio perdida durante os ensaios e seu respectivo custo.....	67
Tabela 10: Custo operacional total estimado para cada ensaio.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampére
Al	Alumínio
A.m ⁻²	Ampére por metro quadrado
Cm	Centímetros
°C	Graus Celsius
DBO	Demanda Bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de tratamento de efluentes
Fe	Ferro
g	Gramas
g.L ⁻¹	Gramas por Litro
h	Horas
H ₂	Gás hidrogênio
Kg	Quilograma
kWh	Quilowatt-hora
L	Litro
m ³	Metro cúbico
mm	Milímetro
min	Minuto
mg	Miligrama
mg.L ⁻¹	Miligrama por Litro
mL	Mililitro
mgPtCo/L	Miligramas de Platina-Cobalto por Litro
mS	Milisiemens
mA.cm ⁻²	Miliampere por centímetro quadrado
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
O ₂	Gás oxigênio
ppm	Parte por milhão
R\$.m ⁻³	Reais por metro cúbico
R\$.kWh ⁻¹	Reais por quilowatt-hora

R\$.kg Al ⁻¹	Reais por quilograma de Alumínio
t	Tempo
TDS	Sólidos dissolvidos totais
V	Volts
Wh.m ⁻³	Watt-hora por metro cúbico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 PROCESSAMENTO DO COURO.....	18
3.1.1 Conservação e Armazenamento das Peles	20
3.1.2 Ribeira.....	20
3.1.3 Píquel.....	21
3.1.4 Curtimento.....	22
3.1.5 Acabamento Molhado	22
3.1.6 Pré-Acabamento	23
3.1.7 Acabamento Final	23
3.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS EFLUENTES DE CURTUMES	23
3.3 MÉTODO DE TRATAMENTO	25
3.3.1 Tratamento Preliminar.....	25
3.3.2 Tratamento Primário	26
3.3.2.1 Interações entre as partículas coloidais	27
3.3.2.2 Mecanismos de coagulação.....	29
3.3.2.3 Coagulantes e floculantes.....	31
3.3.2.4 Decantação primária.....	31
3.3.3 Tratamentos Secundários	32
3.3.4 Tratamentos Terciários.....	32
3.4 ELETROCOAGULAÇÃO	32
3.4.1 Reações Químicas Envolvidas	33
3.4.2 Eletroflotação	35
3.4.3 Oxidação dos poluentes.....	36
3.4.4 Reatores de Eletrocoagulação	36
3.4.5 Parâmetros Associados à Eletrocoagulação	37
3.4.5.1 Influência do pH.....	37
3.4.5.2 Condutividade	37
3.4.5.3 Temperatura	38

3.4.5.4 Distância entre os eletrodos.....	38
3.4.5.5 Densidade de corrente	38
3.4.5.6 Consumo dos eletrodos	39
3.4.5.7 Tensão aplicada.....	39
3.4.5.8 Consumo de energia.....	39
3.4.6 Vantagens e Desvantagens da Eletrocoagulação.....	40
3.4.7 Trabalhos Já Realizados	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 AMOSTRAGEM	42
4.2 REATOR DE ELETROCOAGULAÇÃO.....	43
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	44
4.4 ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	46
4.5 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO	48
4.6 CÁLCULO DO DESGASTE DOS ELETRODOS.....	48
4.7 CONSUMO E CUSTO DE ENERGIA ELÉTRICA	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA COLETADA	51
5.2 PARÂMETROS DE RESPOSTA	52
5.3 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS PARÂMETROS COR APARENTE E TURBIDEZ	53
5.4 SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	56
5.5 DQO	59
5.6 PH	61
5.7 TEMPERATURA	62
5.8 INTENSIDADE DA CORRENTE E CONSUMO ENERGÉTICO	63
5.9 DESGASTE DOS ELETRODOS E CUSTO OPERACIONAL.....	66
6 CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

A indústria processadora de couro se apresenta como um importante segmento na economia brasileira, visto que a produção de couros e peles movimentam cerca de 4 bilhões de dólares anualmente. O Brasil possui o maior rebanho comercial bovino do mundo, tendo aproximadamente 310 curtumes e estando entre os países com maior produção de couro, sendo que em 2012 havia produzido cerca de 39 bilhões de couros bovinos, 11,2% da produção mundial (IEMI, 2013).

O processo de transformação das peles em couros envolve uma série de procedimentos que demandam uma elevada quantidade de água e insumos químicos. Considerando um processo produtivo convencional para couro bovino salgado, com curtimento ao cromo, são utilizados em média 25m³ de água por tonelada de pele. A quantidade de água varia muito entre os curtumes, principalmente se o seu uso ocorrer de maneira ineficiente, podendo até ultrapassar 50m³ por tonelada (COLLET; MAIA, 2002).

A alta quantidade de água utilizada nos processos de curtimento de couro é explicada pela sua utilização como solvente nos diversos banhos de tratamento e na lavagem das peles e dos couros. Cada etapa do processo que utiliza esse importante insumo vai gerar uma quantidade significativa de efluente, que pode ter seu volume alterado em função de práticas de reúso e reciclo das águas residuais, diminuindo o consumo de água e do efluente gerado para o tratamento (FERRARI, 2004).

Os efluentes da indústria de curtimento são caracterizados pela elevada carga de matéria orgânica e inorgânica, expressadas pelos altos valores de DQO e DBO, elevado teor de sólidos totais, nitrogênio, cromo, surfactantes, sulfetos, sais, óleos e graxas. Devido à alta carga poluidora desses efluentes, são necessárias estações de tratamento eficientes que possuam a capacidade de reduzir os parâmetros físico-químicos a níveis seguros para que possam ser lançados a um corpo hídrico. O tratamento convencional envolve as etapas de tratamento preliminar, tratamento primário ou físico-químico, tratamento secundário ou biológico e quando necessário o tratamento terciário (PARANÁ, 1997).

O avanço tecnológico no processamento das peles permitiu a segregação dos efluentes para o tratamento. Em curtumes mais modernos o efluente das etapas de ribeira é tratado separadamente do efluente das etapas de curtimento e pós curtimento. Dessa forma, o lodo proveniente do efluente da ribeira pode ser usado na agricultura por não apresentar concentrações elevadas de Cromo (KONRAD; CASTILHOS, 2002).

O tratamento primário é responsável pela remoção de grande parte do elevado teor de matéria orgânica e sólidos presentes no efluente, demandando uma alta quantidade de produtos químicos, como coagulantes e floculantes. Quando adicionados ao efluente, a ação desses produtos levam a formação de espécies químicas que quando lançadas ao corpo hídrico, podem alterar o equilíbrio do ambiente, prejudicando a biota do corpo receptor (THEODORO, 2010).

Uma alternativa que têm sido muito estudada para o tratamento de águas residuais é a eletrocoagulação, técnica baseada em processos eletroquímicos que consiste na utilização de um reator com eletrodos onde é aplicado uma diferença de potencial, gerando agentes coagulantes através da dissolução eletrolítica de um ânodo, geralmente composto de ferro ou alumínio. Essas espécies formadas desestabilizam os coloides presentes no efluente, anulando as forças de repulsão e propiciando formação de flocos e a quebra de emulsões (CHEN, 2004).

As principais vantagens do tratamento eletroquímico são a facilidade de operação, menor necessidade de espaço e o fato de dispensar ou reduzir a utilização de produtos químicos, como coagulantes e floculantes, diminuindo também a concentração de espécies xenobióticas lançadas no ambiente (LIN et al., 2005).

Nesse contexto, esse trabalho teve como objetivo propor um método alternativo para o tratamento primário do efluente bruto de uma indústria de curtição de couros, analisando a possibilidade da utilização da técnica de eletrocoagulação e comparando seu desempenho ao tratamento convencional.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a possibilidade de utilização da técnica de eletrocoagulação no tratamento do efluente bruto sem cromo de uma indústria de curtição de couros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência de remoção dos parâmetros cor aparente, turbidez, sólidos dissolvidos totais e DQO;
- Monitorar os parâmetros pH, temperatura e condutividade elétrica antes e depois da aplicação da técnica;
- Comparar a remoção de DQO obtida na indústria com as remoções obtidas nos ensaios;
- Analisar o desempenho da eletrocoagulação através da estimativa de custo e eficiência de tratamento obtida no ensaio.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PROCESSAMENTO DO COURO

A indústria de curtição de couros tem uma imensa importância na economia nacional, o que pode ser evidenciado pelo fato de o Brasil estar entre os cinco países com maior produção de couros bovinos no mundo. O couro é utilizado em diversas indústrias, como a moveleira, automotiva, de calçados, roupas, decoração, acessórios, entre outras. Durante seu processamento, são gerados diversos subprodutos que podem ser reutilizados e comercializados, como as aparas de pele, que podem ser utilizadas na fabricação de colas ou gelatinas de uso farmacêutico e alimentar; o lodo de carnaça, originado durante a etapa de descarte, que pode ser destinado para fabricação de sebo, sabão e ração; e o lodo do decantador primário e do caleiro, que podem ser utilizados na produção de adubo (CICB, 2015).

Além dos resíduos, a indústria de curtimento gera uma elevada quantidade de efluente, já que muitos processos utilizam água, tanto para lavagem das peles quanto na preparação dos banhos aos quais as peles são submetidas. Conhecer cada um desses processos, incluindo as técnicas e os produtos químicos utilizados ajudam a entender a caracterização do efluente produzido e fornece diretrizes para realização do tratamento de forma adequada.

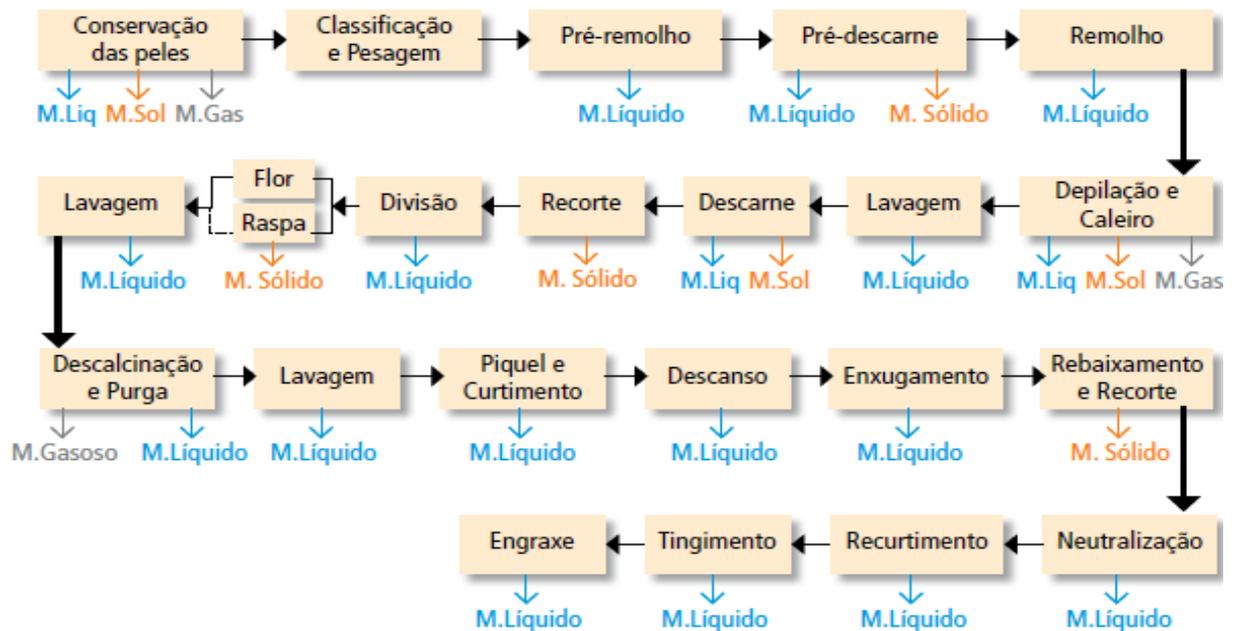
O processo de transformação de peles em couros é dividido nas seguintes etapas: conservação e armazenamento das peles, ribeira, curtimento e acabamento. A etapa da ribeira tem como objetivo realizar a limpeza e preparação das peles para as etapas posteriores. No curtimento ocorre a transformação das peles em couros através da estabilização máxima do colágeno que constitui as peles, tornando-as resistentes à degradação microbiana. O acabamento, usualmente dividido em acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final, refere-se ao conjunto de etapas que confere ao couro apresentação e aspecto definitivo. A qualidade do couro produzido vai depender da qualidade da pele, da tecnologia aplicada e da eficiência de todas os processos, desde a conservação das peles até o acabamento final (CLAAS; MAIA, 1994).

Os curtumes são classificados de acordo com a realização total ou parcial das etapas de ribeira, curtimento e acabamento. O curtume integrado abrange desde o recebimento do couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado. No curtume wet-blue, a pele é processada apenas até a etapa de curtimento, descanso e enxugamento, produzindo o couro wet-blue. O curtume de semi-acabado atua utilizando o couro wet-blue para transformá-lo em couro

semi-acabado. O de acabamento transforma o couro semi-acabado em acabado (CLAAS; MAIA ,1994).

Os processos ocorridos nas etapas da ribeira, curtimento e acabamento molhado podem ser observados no fluxograma da Figura 1, enquanto o fluxograma das etapas de pré-acabamento e acabamento final é demonstrado na Figura 2.

Figura 1: Fluxograma esquemático dos processos ocorridos nas etapas de ribeira, curtimento e acabamento molhado (M=material gerado no processo)



Fonte: Claas e Maia (1994)

Figura 2: Fluxograma esquemático dos processos ocorridos nas etapas de pré-acabamento e acabamento final (M=material gerado no processo)



Fonte: Claas e Maia (1994)

3.1.1 Conservação e Armazenamento das Peles

Etapa que tem como objetivo interromper a decomposição da pele desde o abatimento até o início do processamento. A conservação ocorre pela desidratação da pele, geralmente utilizando cloreto de sódio (NaCl), que inibe o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática. É utilizada uma elevada quantidade de cloreto de sódio, cerca de 500 kg por tonelada de pele, que necessita ser eliminado durante o processamento, gerando um efluente com elevada concentração de sódio. Além do sal, alguns fornecedores de couros utilizam biocidas para afastar insetos durante estoque e transporte das peles, auxiliando na sua conservação (CLAAS; MAIA, 1994).

3.1.2 Ribeira

De acordo com Claas e Maia (1994) a etapa de ribeira compreende os seguintes processos:

Pré-remolho

Processo que visa a remoção do sal que cobre a pele e a reposição parcial do teor de água perdido durante a conservação. São utilizados em média 2000 L de água por tonelada de pele.

Pré-descarne

Nessa etapa, os restos de gordura e músculos aderidos às peles são retirados, podendo posteriormente ser utilizados para produção de sebo.

Remolho

Visa a reidratação da pele, eliminação de impurezas, e remoção de materiais interfibrilares, proteínas e carboidratos solúveis. O volume de água chega a 3000 L por tonelada de pele. Os produtos químicos usualmente utilizados são hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, tensoativos não iônicos, bactericidas e enzimas proteolíticas.

Depilação e Caleiro

Nesse processo há a remoção dos pelos e do sistema epidérmico, além do intumescimento da estrutura fibrosa das peles, visando prepará-las para o curtimento. O sistema mais utilizado nessa etapa é o chamado cal-sulfeto, onde são utilizados cal hidratada ($Ca(OH)_2$) e sulfeto de sódio (Na_2S). O Volume de água usado pode chegar a 3000 L por tonelada de pele e um dos principais problemas relacionados à utilização desse sistema é o alto teor de sulfeto de hidrogênio (H_2S) encontrado no efluente. O lodo gerado nessa etapa recebe o nome de lodo do caleiro.

Descarne e divisão

Etapa que tem como objetivo remover materiais aderidos ao tecido subcutâneo e adiposo. São feitos recortes na pele visando aparar e remover apêndices. Após esse processo, a pele é dividida em duas partes, camada superficial também conhecida como “flor”, a parte mais nobre do couro, e a parte inferior. Os resíduos gerados nessa etapa são denominados lodo de carnaça.

Desencalagem

Nessa etapa as substâncias alcalinas depositadas nas peles são removidas através da utilização de sais amoniacais, como cloreto de amônio, e sais ácidos como o bissulfito de sódio.

Purga

Etapa onde ocorre a limpeza, com a remoção de restos de epiderme e materiais queratinosos já degradados, e desentumescimento das estruturas fibrosas da pele através da utilização de enzimas proteolíticas.

3.1.3 Píquel

Processo onde as fibras de colágeno são preparadas a fim de facilitar a penetração dos produtos químicos empregados no curtimento. As substâncias mais utilizadas no píquel são ácido sulfúrico, ácido fórmico, cloreto de sódio e sais de alumínio. O volume de água usado na etapa é cerca de 1000 L por tonelada de pele (CLAAS; MAIA, 1994).

Em curtumes mais modernos, a fase de píquel ocorre no mesmo tambor rotativo, ou fulão, que o curtimento e nesse caso o efluente desses dois processos serão tratados juntos, separados do efluente dos processos da ribeira. Isso ocorre quando a indústria de curtição de couros segrega os efluentes para o tratamento em função da presença de Cromo (FERRARI, 2004).

3.1.4 Curtimento

Etapa onde ocorre a estabilidade máxima do colágeno, tornando a pele resistente à degradação biológica. Podem ser utilizadas substâncias de origem orgânica, como taninos vegetais, ou inorgânica, como sais de cromo, alumínio e ferro. Dentre os inorgânicos, os mais utilizados são os sais de cromo trivalente, que possui toxicidade menor quando comparado ao cromo hexavalente. Durante o processo, a pele é submetida primeiramente a uma solução ácida, visando facilitar a penetração dos sais de cromo, e posteriormente há o aumento da alcalinidade e da temperatura do meio, visando a fixação dos sais na pele (curtimento). O couro obtido apresenta uma cor azulada e um aspecto úmido, recebendo o nome de “wet-blue” (CLAAS; MAIA, 1994).

Em curtumes mais modernos, o efluente gerado, contendo elevada concentração de cromo, pode ser reciclado e reutilizado no curtimento de outras peles. O excedente é encaminhado para ETE onde comumente é tratado separadamente através de precipitação em meio alcalino, gerando um lodo rico em cromo, que pode ser adensado em filtros-prensa, gerando um resíduo classe 1 (perigoso), conforme estabelecido na norma ABNT NBR 10004 de 2004, destinado para aterro específico. Dessa maneira, a concentração de cromo trivalente presente no efluente é reduzida a níveis seguros (FERRARI, 2004).

3.1.5 Acabamento Molhado

Essa etapa possui uma série de processos que ocorrem após o curtimento do couro, como descanso, enxugamento, rebaixamento, recorte, tingimento e engraxe. Esses processos tem como objetivo complementar o curtimento e conferir ao couro características como cor, resistência a tração, maciez, elasticidade, impermeabilidade e flexibilidade. O efluente proveniente dessas etapa também possui cromo e é tratado junto com o efluente do curtimento (CLAAS; MAIA, 1994).

3.1.6 Pré-Acabamento

Nessa fase ocorre diversas operações físico-mecânicas que visam propiciar propriedades físicas finais aos couros. Compreende as etapas de cavaletes, estiramento, secagem até impregnação, onde são aplicados produtos, como polímeros termoplásticos, na superfícies dos couros (CLAAS; MAIA, 1994).

3.1.7 Acabamento Final

Nessa etapa, são feitas as operações que conferem ao couro o aspecto definitivo, como acabamento, prensagem e medição, antecedendo a expedição ou estoque (CLAAS; MAIA, 1994).

3.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS EFLUENTES DE CURTUMES

Na indústria de curtição as peles são submetidas a uma série de tratamentos físicos e químicos objetivando produzir couros com características específicas de acordo com sua utilização. As operações químicas ocorrem em meios aquosos, onde são adicionados bases, ácidos, sais, curtentes, tensoativos, engraxantes, corantes, recurtentes, entre outros produtos, que vão sendo aplicados de acordo com a etapa do processamento (GUTTERRES, 2008).

Cada etapa do processo de curtimento do couro vai gerar um efluente com características distintas. O efluente dos processos da ribeira, que compreende a fase de pré-remolho até purga, apresenta elevada alcalinidade e aspecto esbranquiçado (devido à elevada quantidade de cal), possui sebo, tecido muscular, pelos, proteínas, sangue, ânions como sulfeto, sulfato e cloreto, cátions como sódio, cálcio e amônio, tensoativos, microorganismos, aminas, biocidas e outros produtos orgânicos. Essas substâncias conferem ao efluente valores elevados de matéria orgânica, tanto biodegradável quanto não biodegradável, pH, nitrogênio orgânico, sólidos suspensos, turbidez e condutividade (BRAILE; CAVALVANTI, 1979).

O efluente proveniente das etapas de píquel e curtimento apresenta elevados valores de cloreto de sódio, ácidos minerais como o ácido sulfúrico e clorídrico, ácidos orgânicos como o ácido láctico e fórmico, cromo ou tanino, proteínas e enzimas. Apresenta um aspecto azul escuro, quando o curtimento é feito com cromo, e castanho quando feito com tanino e tem um pH ácido. As concentrações de DBO e DQO são relativamente altas, porém menores quando comparadas aos valores obtidos no efluente da ribeira (BRAILE; CAVALVANTI, 1979).

As águas residuais decorrente dos processos de pós curtimento e de acabamento apresentam cromo, proveniente das etapas de enxugamento e recurtimento, sais, corantes, graxas e temperatura mais elevada.

Os valores das concentrações de determinados parâmetros físicos e químicos no efluente de alguns processos de uma indústria de curtimento podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização das águas residuais das etapas de ribeira (pré-remolho até purga), píquel e curtimento

Etapa de processamento	Condutividade (mS/cm)	pH	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)	Sólidos Totais (g/L)	NTK (g/L)	DBO ₅ (mg/L)
Pré-remolho	78	7,74	87	1264	132	1,69	5533
Remolho	65	9,1	306	10146	69	1,48	
Caleiro/Depilação	36	12,33	>1000	57182	80	7,37	2515
Desenclagem	53	8,9	102	8608	47	10,82	
Purga	9	8,9	59	1087	4	6,1	1459
Píquel	44	3,16	82	1201	70	4,57	
Curtimento	42	4,01	26	6649	94	1,02	800

Fonte: Guterres et al.(2005)

Esses parâmetros vão variar de acordo com cada curtume, dependendo de aspectos como matéria prima, procedimentos operacionais, produtos químicos utilizados, entre outros. A etapa da ribeira, que compreende as operações de pré-remolho até purga, é responsável por gerar cerca de 70% do volume total de efluente produzido em curtumes integrados, contendo valores expressivos de matéria orgânica, identificados pelas concentrações de DQO e DBO₅, Nitrogênio orgânico e N amônia cal (que referem-se ao NTK) e de outras cargas poluentes, como o sulfeto, que apresenta maior toxicidade que o cromo trivalente, utilizado no curtimento (GUTTERRES, 2008).

Todas as indústrias de curtimento de peles geram efluentes com alto potencial poluidor, exigindo um tratamento adequado a fim de se reduzir os impactos ambientais decorrentes de seu lançamento nos corpos hídricos.

3.3 MÉTODO DE TRATAMENTO

Para que o efluente de qualquer tipo de indústria possa ser lançado a um corpo hídrico é necessário que ele apresente características físicas, químicas e biológicas baseadas nos parâmetros limites estabelecidos pela Resolução n° 430 do CONAMA (BRASIL, 2011).

Dessa forma, os empreendimentos industriais que geram efluentes, necessitam de estações de tratamento de efluentes (ETE), também denominadas sistemas de tratamento de águas residuais (STAR), onde ocorrem uma série de processos e operações com o objetivo de adequar os parâmetros dos efluentes aos limites estabelecidos pela legislação vigente.

As operações realizadas nas estações de tratamento dos curtumes vão variar em função de aspectos como vazão, características do efluente e principalmente se o efluente que contém cromo é tratado separadamente do efluente sem o metal pesado (GUTTERRES, 2008).

O tratamento convencional dos efluentes de uma indústria de curtimento engloba as etapas de tratamento preliminar, com processos como gradeamento, remoção de gordura e oxidação de sulfetos, tratamento primário ou físico-químico, onde ocorre a equalização e o ajuste do pH do efluente possibilitando uma maior eficiência dos processos de coagulação, floculação e decantação, tratamento secundário ou biológico, que compreende as lagoas anóxicas, aeradas ou facultativas, com a utilização do decantador secundário e lodos ativados, e tratamentos terciários, visando principalmente a remoção do cromo (PARANÁ, 1997).

3.3.1 Tratamento Preliminar

O tratamento preliminar dos efluentes das indústrias de curtimento começa com o gradeamento onde são retidos sólidos grosseiros como carnaças, serragens, raspas e pedaços de pele. Esse procedimento pode ser feito por meio da instalação de grades de barras, peneiras estáticas, vibratórias e rotativas (FERRARI, 2004).

A remoção de gorduras é feita apenas para o efluente proveniente das etapas de ribeira, devido à sua elevada concentração de óleos e gorduras. A operação ocorre por meio de tanques de retenção, conhecidos como caixas de gordura, onde os materiais lipídicos flutam pela sua menor densidade e são retidos. Além de diminuir a carga orgânica do efluente, esse material retido pode ser aproveitado para outros fins (DI BERNARDO, 1993).

Outra importante etapa do tratamento preliminar é a remoção de sulfetos, encontrados em alta concentração no efluente da ribeira, devido à etapa de caleiro, onde são removidos os pelos e outras partículas fibrosas da pele através da utilização de sulfeto de sódio. Os sulfetos

possuem propriedades redutoras, consumindo muito oxigênio das águas em que estão presente. Desse modo, os corpos hídricos que recebem efluentes ricos em sulfeto apresentam uma redução na sua concentração de oxigênio dissolvido, ocasionando diversos impactos aos organismos aquáticos (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

Outro problema relacionado aos sulfetos é o desprendimento do gás sulfídrico (H_2S) pela ação de microrganismos. Esse gás apresenta elevada toxicidade, é incolor, pode causar corrosão nas tubulações e equipamentos, possui um odor muito forte e dependendo da concentração pode ocasionar irritações na pele e nos olhos, perda do olfato, dores na cabeça, tontura, inconsciência e até morte (COLLET; MAIA, 2002).

A remoção de sulfetos dos efluentes é realizada comumente pelos processos de oxidação química, utilizando-se cloreto férrico, peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso, ou por precipitação (PARANÁ, 1997).

3.3.2 Tratamento Primário

O tratamento primário ou também chamado de físico-químico compreende os processos de homogeneização, correção de pH, coagulação, floculação e decantação.

A homogeneização dos efluentes ocorre em tanques chamados equalizadores, onde as águas residuais ficam em constante movimento através de agitadores ou misturadores, permitindo que haja a regularização das vazões e uniformização dos parâmetros físicos, químicos e biológicos dos efluentes, já que os diversos processos que ocorrem no processamento das peles geram efluentes com diferentes vazões e características distintas. Os equalizadores evitam a sobrecarga da estação de tratamento e facilitam as etapas subsequentes. Os curtumes que segregam os efluentes que contém cromo possuem um equalizador para o efluente das etapas da ribeira e outro para os efluentes das etapas de curtimento e pós curtimento (SÃO PAULO, 1989).

A correção do pH dos efluentes é normalmente realizada nos próprios equalizadores através da adição substâncias alcalinas como a cal virgem (CaO), cal hidratada ($Ca(OH)_2$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). É uma etapa muito importante pois o pH do efluente influencia na eficiência dos processos de coagulação e floculação e pode trazer impactos negativos ao tratamento biológico (DI BERNARDO et al., 2002).

Após os processos de equalização e correção de pH, o efluente passa pela etapa de coagulação que consiste no agrupamento de coloides, partículas com dimensões menores que 10^{-6} mm, através da desestabilização das cargas elétricas dessas partículas em suspensão no

efluente, anulando a força de repulsão entre elas e levando a formação de pequenos flocos. Esse procedimento ocorre por meio da adição de compostos químicos que formam espécies com cargas positivas como sais de ferro, sais de alumínio e polímeros (SANTOS et al., 2007).

O processo de coagulação, que ocorre sob rápida agitação do efluente, é complementado pela floculação, etapa que consiste na aglomeração dos coloides sem as cargas repulsivas, acarretando no aumento do tamanho, da densidade e da resistência dos flocos formados, facilitando o processo de sedimentação e aumentando a eficiência do tratamento primário. A floculação ocorre sob lenta agitação, a fim de se evitar a ruptura dos flocos formados, e dentre os produtos químicos utilizados para melhorar sua eficiência destacam-se os polieletrólitos, polímeros de elevado peso molecular como a poliacrilamida, que funcionam como “pontes” entre sua cadeia e as partículas, facilitando o agrupamento e aumentando ainda mais seu tamanho e consistência (BAE et al., 2007).

Os coloides apresentam baixa velocidade de sedimentação, fazendo com que os processos de coagulação e floculação sejam essenciais no tratamento dos efluentes, onde é almejado a redução do material suspenso e dissolvido. Um importante parâmetro utilizado para analisar a estabilidade dos sistemas coloidais através do dimensionamento das forças repulsivas entre os coloides é o Potencial Zeta, ou potencial eletrocinético, que refere-se à carga superficial das partículas presentes no efluente (PAVANELLI, 2001).

As partículas coloidais, microrganismos e substâncias húmicas possuem carga negativa na água, fazendo com que haja forças de repulsão entre elas. Dessa forma, é preciso alterar a força iônica do meio, através da adição de sais de alumínio, sais de ferro, polímeros sintéticos ou taninos, para que haja o fenômeno de coagulação. A eficiência do processo depende de uma série de aspectos, como o pH do efluente e valência dos íons provenientes das substâncias químicas adicionadas, de forma que quanto maior a valência do íon, maior será a desestabilização dos coloides e maior será a capacidade de coagulação, justificando o comum uso de coagulantes a base de Alumínio (Al^{3+}) e Ferro (Fe^{3+}) (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

3.3.2.1 Interações entre as partículas coloidais

Em uma solução onde existe uma grande concentração de partículas coloidais há frequentes choques entre essas partículas devido ao seu movimento contínuo e desordenado, denominado movimento browniano. Esses choques permitem uma interação entre as camadas difusas, ocorrendo o processo de atração devido às forças de Van der Waals e repulsão devido

à força eletrostática ou da dupla camada elétrica, mantendo a estabilidade do sistema (RICHTER, 2009).

Forças de Van der Waals

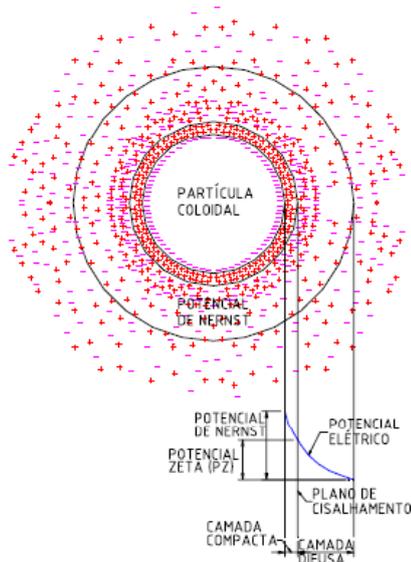
As forças de Van der Waals são forças atrativas entre as partículas e surgem das interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e de dispersão, estando associadas às flutuações na densidade eletrônica dos átomos. Essas forças dependem da estrutura química e topologia das superfícies de interação, sendo inversamente proporcionais às distâncias entre os átomos (CRESPILO; REZENDE, 2004).

Dupla camada elétrica (DCE)

Os coloides presentes no efluente possuem carga negativa em sua superfície e quando presentes em solução adsorvem as partículas de carga oposta(positiva), provenientes da adição de coagulantes que formaram espécies catiônicas. Devido às dimensões da superfície das partículas negativas há um número limitado de íons positivos que são adsorvidos, sendo que estes ficam dispostos de maneira rígida na superfície do coloide formando a camada compacta ou camada de Stern. Com a superfície repleta de íons positivos, os coloides passam a atrair íons negativos que trazem consigo outros íons positivos adsorvidos, resultando na formação da camada difusa (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A junção da camada compacta e da camada difusa formam a dupla camada elétrica, conforme pode ser observado na Figura 3.

Figura 3: Representação da dupla camada elétrica (DCE)



Fonte: Crespilho e Rezende (2004)

3.3.2.2 Mecanismos de coagulação

O processo de coagulação compreende os seguintes mecanismos: compressão da camada dupla elétrica, adsorção e neutralização, varredura, adsorção e formação de pontes.

Compressão da camada dupla elétrica

A adição de eletrólitos em um sistema coloidal acarreta no aumento da densidade de carga na camada difusa em função da grande concentração de íons, ocasionando a diminuição da área de influência dos colóides por compressão da dupla camada elétrica fazendo com que ocorra a coagulação. Nesse processo há a redução do potencial elétrico, ou potencial Zeta, e a predominância da força de Van der Waals (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Nesse mecanismo de coagulação o número de eletrólitos independe da concentração de colóides contidas no efluente. Feita a adição dos eletrólitos é impossível causar a reversão de carga dos colóides (SPINELLI, 2001).

Adsorção e neutralização de carga

Nos efluentes, os colóides, por possuírem cargas superficiais negativas, não se agrupam devido às forças de repulsão. Na adição de coagulantes e consequente liberação de espécies com carga positiva, ocorre o processo de adsorção, onde as partículas positivas se depositam na superfície das partículas negativas acarretando na eliminação das forças de repulsão e por

consequente levando à desestabilização dos coloides. Esta desestabilização necessita de dosagens de coagulante significativamente menores que às do mecanismo da dupla camada (MENDES, 1989).

Nesse mecanismo, há uma relação estequiométrica entre a concentração dos coloides e o número de espécies necessárias para ocorrer a desestabilização por adsorção. Sua utilização é recomendada em estações de tratamento que realizam a técnica de filtração direta após a coagulação, pois as partículas desestabilizadas ficam retidas no meio granular dos filtros (DI BERNARDO, 1993).

Varredura

No momento em que o coagulante é adicionado no efluente pode ocorrer a formação de precipitados do tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dependendo do tipo de coagulante utilizado e do pH da solução. Essas espécies apresentam caráter positivo e ligam-se às partículas coloidais, originando flocos maiores e por conseguinte facilitando os processos de sedimentação ou flotação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Adsorção e formação de pontes

Esse mecanismo ocorre por meio da utilização de polímeros, compostos orgânicos sintéticos ou naturais que apresentam sítios ionizáveis ao longo de suas extensas cadeias, funcionando como ponte entre a superfície ao qual estão aderidos e outras partículas. Podem ser classificados de acordo com sua carga: quando positiva, catiônico, quando negativa, aniônico e quando não possui carga, é caracterizado como não iônico. Os polímeros ou polieletrólitos podem ser usados como coagulantes, desestabilizando os coloides e originando os flocos, e também como floculantes, visando o aumento do tamanho, consistência e resistência dos flocos (METCALF; EDDY, 2003).

No tratamento de efluentes, os polímeros são comumente usados como floculadores ou auxiliares de coagulação, apresentando uma série de vantagens como menor consumo do coagulante primário, melhoria na qualidade de água decantada e geração de menor volume de lodo no decantador primário (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

3.3.2.3 Coagulantes e floculantes

Os processos convencionais de estações de tratamento de efluentes industriais utilizam os mecanismos de coagulação e floculação. Os principais coagulantes utilizados são Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico, Hidroxicloreto de Alumínio (PAC) e polímeros catiônicos (poliaminas e o polidialildimetilamônio - poliDADMAC). Quanto aos floculantes, destacam-se os polímeros ou polieletrólitos aniônicos, principalmente a poliacrilamida, um composto com alto peso molecular que é solúvel em água (BAE et al., 2007).

3.3.2.4 Decantação primária

Após os processos de coagulação e floculação onde as partículas são agrupadas originando flocos de maior tamanho e consistência, o efluente é destinado para um decantador ou flotador, onde ocorre a sedimentação ou flotação desses flocos levando à formação do lodo primário. A eficiência da sedimentação vai depender de aspectos como a eficiência dos processos de coagulação e floculação, taxa de escoamento superficial e tempo de detenção hidráulica. Quando os efluentes da indústria de curtição com e sem cromo são tratados juntos, a decantação primária pode remover até 80 % do cromo presente no efluente, gerando um lodo classe 1 (resíduo perigoso), conforme estabelecido na norma ABNT NBR 10004 de 2004, não podendo ser destinado para produção de adubo (SÃO PAULO, 1989).

No caso dos curtumes cujas estações de tratamento segregam os efluentes para o tratamento, o efluente dos processos da ribeira, sem cromo, geram um lodo no decantador primário que pode ser utilizado para produzir adubo após passar pelo processo de deságue, feito na centrífuga decanter. O clarificado pode voltar ao início do tratamento, sendo misturado ao efluente bruno no equalizador para corrigir o pH, podendo substituir o uso de Cal. Já o efluente dos processos de píquel, curtimento e pós curtimento, que contêm cromo, vão para outros decantadores sendo que o lodo vai para uma máquina chamada filtro-prensa, onde ocorre seu adensamento, produzindo placas com altas concentrações de cromo, que são destinadas para aterro específico. O clarificado dos decantadores e do filtro-prensa pode seguir para tratamento biológico, pois possuem concentrações muito baixas de cromo (IEMI, 2013).

Como os efluentes possuem características bem distintas, são utilizadas quantidades diferentes de coagulantes e floculantes no tratamento primário desses efluentes, podendo inclusive haver a variação dos produtos químicos que são aplicados.

3.3.3 Tratamentos Secundários

Os tratamentos secundários referem-se aos tratamentos biológicos, através de lagoas aeradas, facultativas, anóxicas, valos de oxidação ou lodos ativados, aonde são desenvolvidas culturas de microrganismos, visando aproveitar seus processos metabólicos, principalmente na degradação da matéria orgânica e remoção do nitrogênio pelos processos de nitrificação e desnitrificação (PARANÁ, 1997).

Após passar pelas lagoas, o efluente pode ser direcionado para um decantador secundário, onde o lodo pode ser recirculado como lodo ativado e o clarificado vai para o tratamento terciário quando necessário, ou é diretamente despejado no corpo hídrico.

3.3.4 Tratamentos Terciários

O tratamento terciário, também denominado polimento final, é necessário quando o efluente ainda possui parâmetros físicos, químicos e biológicos acima dos permitidos pela legislação vigente mesmo após todas as etapas anteriores de tratamento. Pode compreender processos e operações como adsorção utilizando carvão ativado, filtração ou troca iônica.

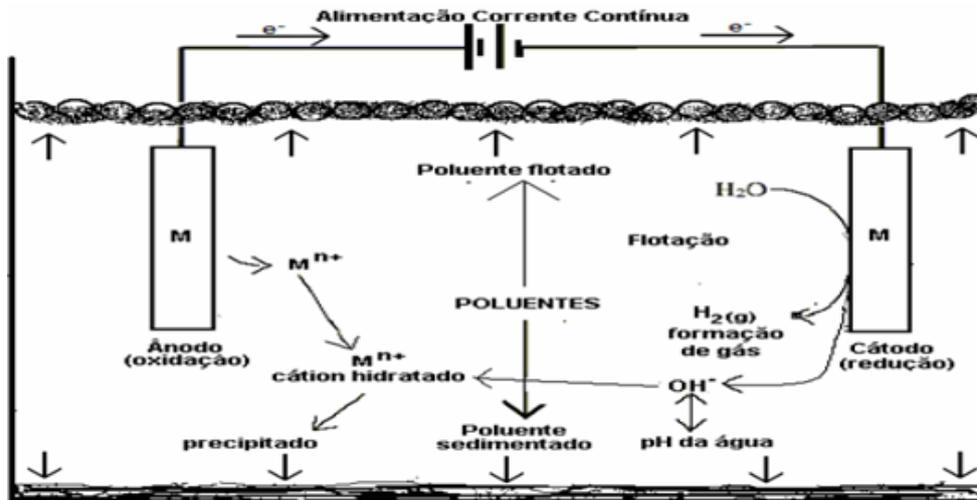
3.4 ELETROCOAGULAÇÃO

A técnica de eletrocoagulação compreende os processos de oxidação e redução, obtenção de hidróxidos metálicos, coagulação, flotação e adsorção de poluentes por bolhas de gás hidrogênio e oxigênio formados a partir da hidrólise da água. As microbolhas de hidrogênio, formadas no cátodo, e as de oxigênio, formadas no ânodo, podem fazer com que haja a flotação dos coloides, sendo levados até a superfície da solução (ZHANG et al., 2009).

O processo de eletrocoagulação consiste na utilização de eletrodos emergidos no efluente onde é aplicado uma diferença de potencial entre eles, gerando espécies coagulantes através da dissolução eletrolítica de um ânodo, geralmente composto de ferro ou alumínio. Essas espécies formadas desestabilizam os coloides presentes no efluente, anulando as forças de repulsão e propiciando formação de flocos e a quebra de emulsões (CHEN, 2004).

A série de processos que ocorrem na aplicação da eletrocoagulação podem ser observados na Figura 4.

Figura 4: Interações ocorridas durante a eletrocoagulação



Fonte: Mollah et al. (2004)

3.4.1 Reações Químicas Envolvidas

A utilização de ânodos compostos de ferro e alumínio é explicada pelo baixo custo desses materiais, elevada disponibilidade, e alta valência dos íons formados, aumentando a eficiência do processo de coagulação. Também podem ser utilizados eletrodos inertes, que não se desgastam durante a passagem da corrente elétrica, sendo constituídos por materiais como platina, titânio e grafite. O alto custo desses materiais dificultam sua utilização (CHEN,2004).

Utilizando eletrodos de ferro, o efluente durante e após tratamento, fica com uma cor residual amarelada, proveniente dos íons Fe^{3+} gerados no tratamento eletrolítico. Utilizando eletrodos de alumínio o efluente não apresenta coloração residual (SILVA, 2002). Devido a esse aspecto, optou-se pela utilização dos eletrodos de alumínio neste trabalho.

As reações químicas ocorridas utilizando eletrodos de alumínio são demonstradas pelas Equações 1 a 4 (CHEN,2004):

Oxidação do Al sólido (reação anódica)



Solvatação do cátion formado



Formação do agente coagulante



Reações secundárias

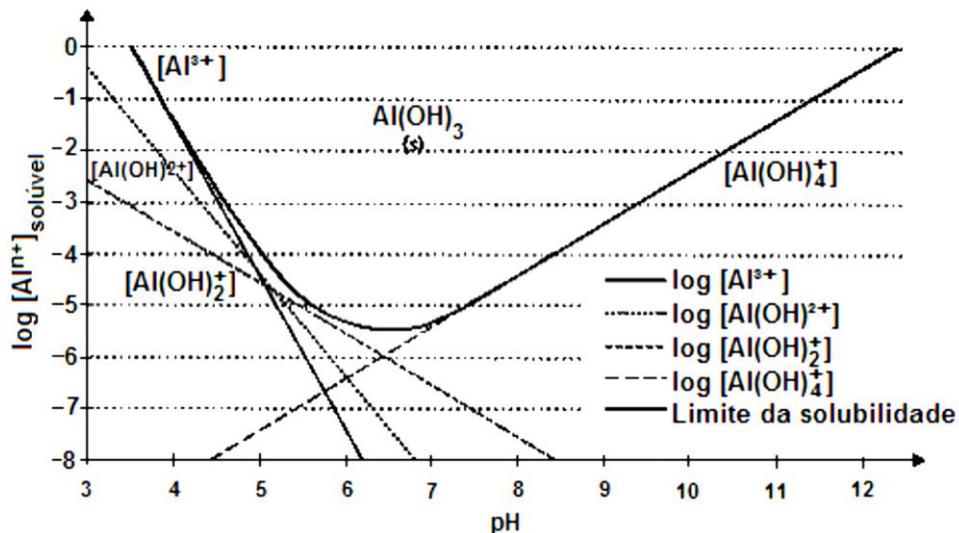


O processo de coagulação ocorre pela desestabilização ou neutralização das cargas dos colóides presentes no efluente. Essa desestabilização pode ser obtida pela adsorção das espécies catiônicas liberadas da dissolução eletrolítica do ânodo ou através da precipitação do hidróxido do metal sobre a superfície dos colóides (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

As reações de oxidação de ferro e alumínio culminam na geração de cátions que reagem com os íons hidroxila, formados principalmente nas reações de eletrólise da água, levando a formação de diversos complexos de ferro ou alumínio, como os hidróxidos $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$. Essas espécies atuam como agentes coagulantes, que tem o potencial de desestabilizar os colóides, pois ao precipitarem aglutinam as partículas em seu interior em um mecanismo conhecido como varredura (SILVA, 2002).

A estabilidade dos complexos de alumínio está relacionada com o pH do meio, conforme pode ser observado na Figura 5.

Figura 5: Hidrólise do alumínio em função do pH



Fonte: Crespilho e Rezende (2004).

Em casos onde o efluente não se encontre na faixa de pH entre 6 a 7 outros compostos iônicos podem se formar, como o $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^+$. Esses compostos

apresentam maior solubilidade e menor estabilidade, comprometendo a eficiência do processo de coagulação. Para que haja o controle da geração eletroquímica do agente coagulante há vários aspectos a serem considerados, como a condutividade da solução, a resistividade do meio, o potencial aplicado entre os eletrodos e a corrente obtida (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

3.4.2 Eletroflotação

Durante a eletrocoagulação ocorre a liberação de gases na forma de microbolhas em decorrência principalmente das reações de hidrólise da água. No cátodo ocorre a liberação de hidrogênio, enquanto no ânodo é liberado oxigênio, conforme pode ser observado nas reações demonstradas nas Equações 5 e 6 (CHEN,2004):

Reação de evolução de hidrogênio (REH) no cátodo:



Reação de evolução de oxigênio (REO) no ânodo:



Essas microbolhas adquirem um movimento ascendente devido à menor densidade dos gases, e durante esse percurso alguns flocos se aderem à superfícies das bolhas, acarretando no processo de flotação. O material concentrado na superfície da solução pode ser removido pelos processos de raspagem ou sucção (CHEN, 2004).

A eficiência do processo de flotação está relacionado com o tamanho das bolhas e a concentração de gases produzidos, que vão depender de fatores como material do eletrodo, pH do meio, densidade de corrente, temperatura e curvatura da superfície do eletrodo (HOSNY, 1996).

O principal fator que vai determinar se a maior remoção de contaminantes ocorrerá por sedimentação ou flotação é a densidade de corrente aplicada no reator. Uma corrente elevada produz uma alta densidade de bolhas favorecendo o fluxo ascendente e prevalecendo a flotação. Reduzindo a corrente, a densidade de bolhas diminui, favorecendo a sedimentação (HOLT et al., 2005).

3.4.3 Oxidação dos poluentes

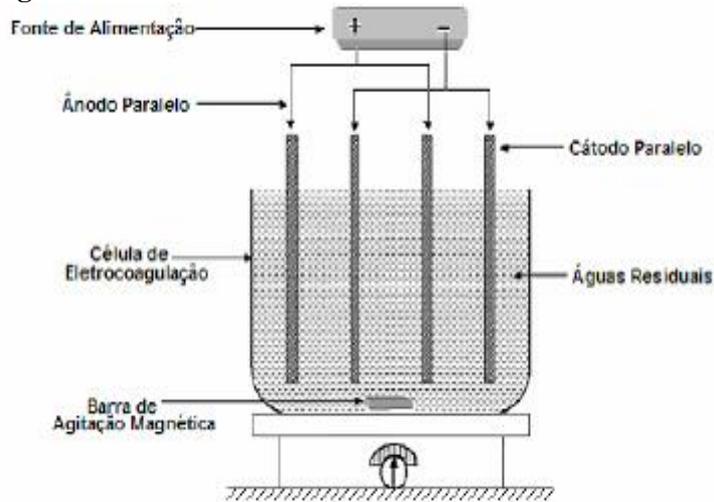
Durante a eletrocoagulação os poluentes presentes no efluente podem sofrer oxidação de forma direta ou indireta. Na oxidação direta, os poluentes são oxidados quando em contato com a superfície do ânodo pelo mecanismo de adsorção, podendo haver seletividade, já que não haverá oxidação de substâncias que não se adsorver ao material do ânodo. Na oxidação indireta, os poluentes sofrem oxidação pela ação de agentes oxidantes produzidos nos eletrodos, geralmente o ânodo, sendo um mecanismo mais frequente no caso de ânodos de metais não nobres. Como os agentes oxidantes atuam sobre qualquer espécie oxidável presente na amostra, esse mecanismo não possui seletividade na remoção de substâncias específicas. Um exemplo de oxidação indireta é a formação de Cloro a partir da oxidação do cloreto presente no efluente (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998).

3.4.4 Reatores de Eletrocoagulação

Um reator de eletrocoagulação, também chamado de eletrolisador, funciona como uma pilha eletroquímica, sendo constituído por uma célula eletrolítica composta por um ânodo e um cátodo. Quando aplicado uma diferença de potencial por uma fonte externa de energia, o cátodo reduz, recebendo elétrons e o ânodo perde elétrons, oxidando, sofrendo dissociação e liberando os agentes coagulantes. Nessa forma simplificada, com apenas um cátodo e um ânodo, seria necessário o uso de eletrodos com grandes áreas superficiais. Para melhorar o desempenho da aplicação da técnica é sugerido a utilização de células de eletrocoagulação com eletrodos monopolares, que podem ser dispostos em série ou paralelo (MOLLAH et al., 2004).

A Figura 6 apresenta um desenho esquemático de um reator de eletrocoagulação em escala de bancada com eletrodos monopolares conectados em paralelo.

Figura 6: Modelo de reator de bancada com eletrodos conectados em paralelo



Fonte: Mollah et al. (2004).

3.4.5 Parâmetros Associados à Eletrocoagulação

A viabilização da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes está relacionada com diversos aspectos como remoção de poluentes, consumo de energia e desgaste dos eletrodos. Para que o método seja aplicado de forma eficiente é necessário conhecer quais parâmetros podem influenciar sua eficácia. Dentre esses parâmetros destacam-se densidade de corrente, pH, tempo de processo, temperatura, condutividade, material e disposição dos eletrodos (CHEN, 2004).

3.4.5.1 Influência do pH

O pH do efluente vai ter relação com a eficiência da corrente, com o estado das espécies em solução e com a solubilização dos hidróxidos metálicos (agentes coagulantes). Estudos demonstraram que utilizando ânodo de alumínio em uma solução com pH neutro foi obtido uma maior eficiência de corrente, porém um maior consumo de energia, devido à variação da condutividade. Para experimentos com o ânodo de ferro foram encontrados melhores resultados modelando o pH na faixa alcalina. (CHEN, 2004).

3.4.5.2 Condutividade

A condutividade da amostra está diretamente ligada a concentração de íon condutores presentes, já que estes são responsáveis pela condução da corrente elétrica, sendo que em águas residuárias de baixa condutividade pode ser utilizado Cloreto de Sódio (NaCl) para aumentar a

condutividade da solução, principalmente pelo seu baixo custo. A maior condutividade possibilita a redução de consumo energético e maior remoção de poluentes. O valor de corrente utilizado vai influenciar na quantidade de material que sofrerá dissolução eletrolítica no ânodo. Elevadas correntes podem representar perda de potência através de dissipação de energia térmica pela solução (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

3.4.5.3 Temperatura

Com o aumento da temperatura os íons tendem a apresentar uma maior movimentação, resultando em um maior número de interações com o coagulante, aumentando a eficiência na remoção de partículas. Além disso, a condutividade aumenta com a elevação da temperatura, diminuindo o consumo de energia elétrica (CHEN, 2004).

3.4.5.4 Distância entre os eletrodos

Outro fator que influencia no desempenho da eletrocoagulação é a disposição dos eletrodos no reator. Quanto maior a distância entre eles maior será a diferença de potencial necessária, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. Em efluentes com elevada condutividade a distância entre os eletrodos pode ser maior (CRESPILHO; REZENDE 2004).

3.4.5.5 Densidade de corrente

Refere-se à intensidade da corrente por unidade de área. Quanto maior a densidade de corrente aplicada no reator, mais elevada será a taxa de reação nos eletrodos, onde ocorrerá a oxidação no ânodo e a redução no cátodo, gerando uma maior quantidade de agentes coagulantes e gases hidrogênio e oxigênio. Em consequência disso, mais partículas serão desestabilizadas, mais flocos serão formados, e mais eficiente serão os processos de flotação ou sedimentação. No entanto altos valores de densidade de corrente podem provocar desperdícios e diminuir a eficiência do processo, exigindo uma série de análises para sua determinação (CHEN, 2004).

3.4.5.6 Consumo dos eletrodos

Durante a aplicação da eletrocoagulação os eletrodos metálicos sofrem contínuas reações de oxidação e redução, e nessas reações a massa desses eletrodos é perdida, levando à formação dos agentes coagulantes. A massa consumida vai depender das condições de operação da célula do ensaio, como por exemplo, tensão e intensidade aplicada (MOLLAH et al., 2004).

3.4.5.7 Tensão aplicada

A tensão, voltagem ou diferença de potencial aplicada nos eletrodos está diretamente relacionada com a densidade de corrente, a distância entre os eletrodos e a condutividade do efluente, conforme demonstrado na Equação 7:

$$U = \frac{j \cdot d}{K} \quad (7)$$

Sendo:

U = Tensão aplicada (V)

j = Densidade de corrente ($A \cdot m^{-2}$)

d = Distância entre os eletrodos (m)

K = Condutividade do efluente ($S \cdot m^{-1}$)

3.4.5.8 Consumo de energia

De acordo com Crespilho e Rezende (2004), o consumo de energia durante o processo de eletrocoagulação está relacionado com a tensão aplicada, o espaçamento entre os eletrodos, a intensidade de corrente na solução e o tempo de tratamento, sendo um importante parâmetro na análise da viabilidade da aplicação do método eletroquímico, já que grande parte do gasto da utilização da técnica é devido ao consumo de energia elétrica.

3.4.6 Vantagens e Desvantagens da Eletrocoagulação

Segundo Mollah et al., (2004), a utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes apresenta uma série de vantagens, como:

- Fácil operação
- Demanda menos espaço
- Dispensa ou diminui a utilização de produtos químicos, como coagulantes e floculantes, reduzindo a concentração de espécies xenobióticas lançadas no ambiente
- Maior remoção de partículas coloidais menores
- Formação de flocos mais estáveis, facilitando sua sedimentação
- Há maior controle na liberação do agente coagulante

Dentre as desvantagens da utilização da eletrocoagulação destacam-se, segundo Crespilho e Rezende (2004):

- Os eletrodos necessitam ser substituídos regularmente, caso sofram passivação, processo onde ocorre a formação de um filme fino de óxido na superfície do eletrodo metálico, levando a redução de eficiência da eletrocoagulação, já que esse filme reduz a corrosão do eletrodo e conseqüentemente diminui a concentração de agentes coagulantes formados
- Consumo de energia elétrica
- O efluente deve apresentar elevada condutividade para que o processo ocorra de forma eficiente

3.4.7 Trabalhos Já Realizados

A aplicação da técnica de eletrocoagulação tem sido muito estudada, tanto no tratamento de água como de efluentes industriais, devido à simplicidade de operação e elevada eficiência. Destacam-se Poon (1997), analisando águas subterrâneas, Crespilho e Rezende (2004) efluente de indústria de alimentos, Mostefa e Tir (2004) indústria de óleo, Akbal e Camci (2011) indústria metalúrgica, Droguet et al., (2008) efluente de agroindústria, entre outros.

No tratamento de efluentes de curtumes Muruganathan et al., (2004) realizaram análises utilizando eletrodos de ferro, alumínio, grafite e titânio. Utilizando os eletrodos

solúveis (ferro e alumínio) foram obtidas remoções de acima de 95% para sólidos suspensos, cromo e sulfetos. Além disso foram obtidas eficiências 20% superiores para remoção de DQO e DBO em comparação aos processos convencionais de coagulação e sedimentação. No caso de bactérias patogênicas, a remoção foi próxima de 100%.

Fornari (2007) realizou experimentos utilizando ferro e alumínio como material dos eletrodos, obtendo altas eficiências na remoção de turbidez e cromo trivalente (98%). Houve uma variação de redução de sólidos fixos de 11 % (com pH = 9) a 48% (pH =6,5), sendo que os demais valores de pH apresentaram reduções menores que 20%. Quanto aos sólidos voláteis, foram obtidas reduções em torno de 80% na maioria das faixas de pH estudadas. Foi observado que os valores de pH do efluente tratado eram sempre maiores quando comparados aos valores do efluente bruto.

Feng et al., (2007) analisara a eletrocoagulação em baixa corrente com eletrodos de aço e alumínio, tendo uma remoção de sulfetos superior a 90% com os eletrodos de aço, e com alumínio obtiveram uma eficiência inferior a 12%. No mesmo trabalho, foi criado um sistema onde o efluente passou por um reator com eletrodos de aço, foi filtrado e posteriormente foi para um reator com eletrodos de alumínio obtendo remoções de 68% para DQO, 43,1% para Amônia, 55,1% para carbono orgânico total(COT), 96,7% para sulfeto e 84,3% para cor.

Utilizando eletrodos de aço, Sengil et al., (2009) obtiveram eficiências de remoção de 82% para DQO, 90% para sulfetos e 96% para óleos e graxas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

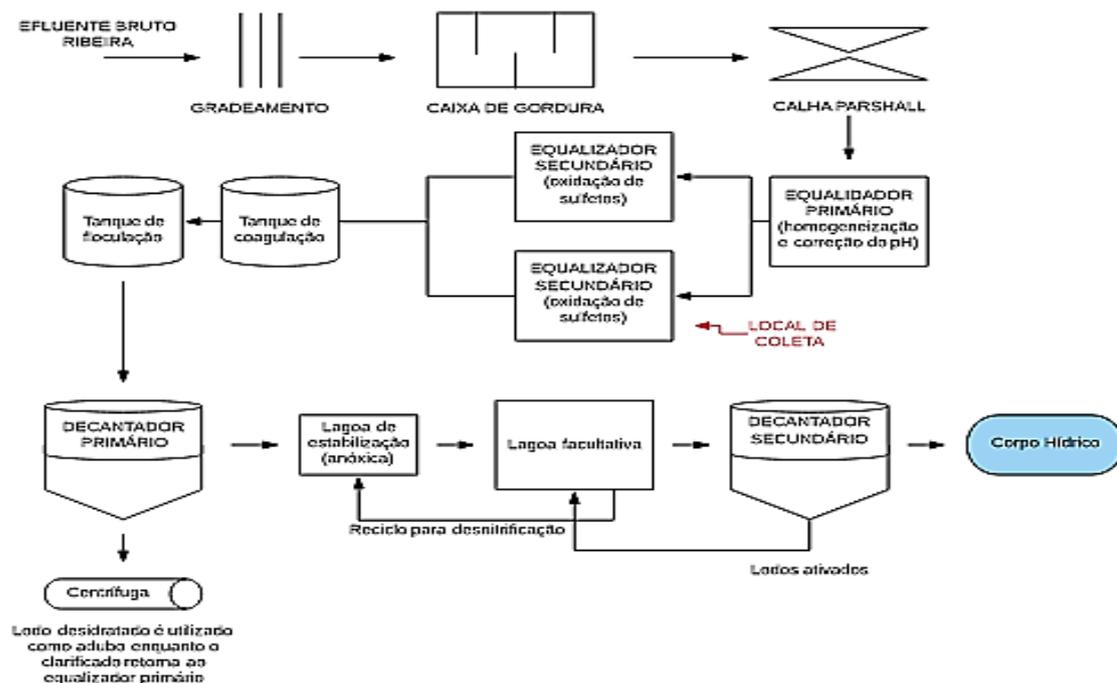
A coleta das amostras foi feita no tanque equalizador secundário da estação de tratamento de efluentes de um curtume de semi-acabado localizado na mesorregião central norte do Paraná. A localização do curtume e o local de coleta na estação de tratamento de efluentes podem ser observados nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

Figura 7: Localização da empresa que cedeu o efluente



Fonte: Abreu (2006)

Figura 8: Fluxograma simplificado do tratamento aplicado ao efluente da ribeira e ponto de coleta



Fonte: O próprio autor (2019)

A indústria realiza a separação do efluente que possui cromo do que não contém o elemento-traço, visando maior eficiência no tratamento, aproveitamento do lodo gerado do efluente sem cromo como adubo e menor gasto com destinação do lodo que possui cromo. O efluente analisado corresponde ao efluente PÓS TRATAMENTO PRELIMINAR, da etapa de Ribeira, que compreende todas as etapas de processamento da pele que antecedem o curtimento. Antes de chegar ao tanque equalizador secundário, onde ocorre a oxidação dos sulfetos, o efluente passa por um tratamento preliminar através de gradeamento, caixas de gordura e homogeneização em um equalizador primário.

Foram realizadas duas amostragens, a primeira ocorrida em setembro para um pré-ensaio, onde foi utilizado um recipiente plástico de 5 L, e outra em outubro para o ensaio final, onde foram coletados 50 L, utilizando-se uma bombona de 40 L e 2 recipientes plásticos de 5 L cada. Os recipientes foram aclimatados antes da coleta. O pré-ensaio foi realizado imediatamente após a coleta, enquanto os ensaios definitivos foram feitos durante três dias após a coleta.

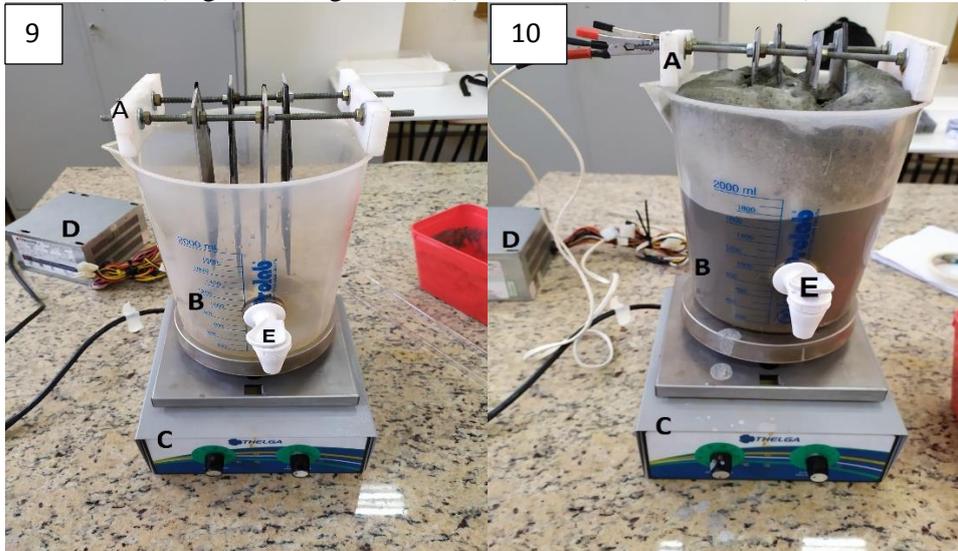
A indústria de curtição de couros que cedeu o efluente monitora diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos semanalmente, através das análises do efluente bruto, do efluente que sai do decantador primário e do efluente que é lançado no corpo hídrico após passar pelo decantador secundário.

As análises de DQO do efluente bruto e do efluente pós tratamento primário foram disponibilizadas pela empresa. A coleta da amostra para o ensaio definitivo ocorreu no mesmo dia, horário e exatamente no mesmo local do tanque equalizador secundário que a empresa realizou a amostragem, possibilitando a utilização desses dados fornecidos para analisar a eficiência de remoção de DQO e estabelecer a comparação do desempenho da técnica de eletrocoagulação com o tratamento convencional adotado na indústria.

4.2 REATOR DE ELETROCOAGULAÇÃO

A montagem do reator de eletrocoagulação foi baseado no modelo utilizado por Theodoro (2010), sendo formado por um recipiente de acrílico com capacidade para 2 L, um sistema de eletrodos monopolares composto por 4 placas de alumínio, um agitador magnético e uma fonte externa de corrente contínua. As Figuras 9 e 10 demonstram o modelo do aparato que foi utilizado no experimento.

Figuras 9 e 10: Reator de eletrocoagulação em nível de bancada. A) Sistema de eletrodos; B) Recipiente de acrílico; C) Agitador magnético; D) Fonte de corrente elétrica; E) Ponto de coleta



Fonte: O próprio autor (2019)

As quatro placas de alumínio foram conectadas em paralelo, resultando em dois pares de eletrodos, dispostos de forma equidistante, com 1,5 cm entre elas. As placas possuem 16 cm de altura, 4 cm de comprimento, 3 mm de espessura, e foram fixadas por parafusos de PVC (policloreto de polivinila). Para interligar as placas de mesma polaridade foram utilizados conectores fixados com fio de cobre de 4 mm e parafuso metálico.

A fonte externa de alimentação que foi utilizada no experimento é da marca Satellite e tem capacidade de fornecer uma tensão de até 12 V. O sistema de agitação magnética foi realizado com um agitador da marca Thelga e uma bala magnética (pulga). A constante agitação durante a aplicação da eletrocoagulação permite a maior distribuição dos agentes coagulantes formados, acarretando na desestabilização de mais colóides e na formação de mais flocos.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente foi realizado um pré-ensaio objetivando encontrar o melhor tempo de reação para os ensaios definitivos. Foi observado que em cerca de 30 minutos houve uma clarificação significativa do efluente, sendo este o tempo adotado como base para as análises.

Para o ensaio definitivo foi aplicado o planejamento estatístico do tipo fatorial levando em consideração duas variáveis: potencial hidrogeniônico (pH) e tempo de eletrólise. O número de ensaios foi definido utilizando a Equação 8.

$$\text{Número de ensaios} = (3^n) * 2 \text{ (duplicata)} \quad (8)$$

Onde:

n = número de variáveis.

Dessa forma, o número total de ensaios foi de $(3^2) * 2 = 18$.

O valor base para a variável tempo de reação foi de 30 minutos, definido no pré ensaio, enquanto o valor base de pH foi estipulado através de medição do pH do efluente bruto coletado, utilizando-se um pHmetro de bancada da marca Ion Phb 500. O Planejamento estatístico pode ser observado no Quadro 1.

Quadro 1: Planejamento estatístico utilizado para realização dos ensaios de eletrocoagulação

Planejamento Estatístico			Resposta							
Ensaio	pH	Tempo (minutos)	pH	T(°C)	Intensidade de corrente (A)	Cor aparente (mgPtCo/L)	Turbidez (NTU)	TDS (PPM)	Condutividade Elétrica (mS)	DQO (mg/L)
4	0(8,22)	-1(25)								
18	1(10,22)	1(35)								
8	1(10,22)	0(30)								
15	0(8,22)	1(35)								
17	1(10,22)	0(30)								
7	1(10,22)	-1(25)								
1	-1(6,22)	-1(25)								
3	-1(6,22)	1(35)								
14	0(8,22)	0(30)								
12	-1(6,22)	1(35)								
2	-1(6,22)	0(30)								
10	-1(6,22)	-1(25)								
11	-1(6,22)	0(30)								
16	1(10,22)	-1(25)								
9	1(10,22)	1(35)								
13	0(8,22)	-1(25)								
5	0(8,22)	0(30)								
6	0(8,22)	1(35)								

Fonte: O próprio autor (2019)

Primeiramente foram realizados os 6 ensaios com o efluente com o pH neutro(8,22). Depois foram separados 15 L de efluente para realização dos ensaios com o pH alcalino(10,22). Para chegar ao pH de 10,22 foram utilizados cerca de 1360 mL de Hidróxido de Sódio (NaOH) 1M. Por fim foram separados mais 15 L do efluente, que estava com o pH neutro, para realização dos ensaios com o pH ácido(6,22). Para atingir o pH de 6,22 foram utilizados 90 mL de Ácido Clorídrico (HCl) 6M. O efluente foi homogeneizado antes de cada análise.

4.4 ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Para realização da análise das amostras foram coletados 150 mL do efluente após cada reação de eletrocoagulação. A intensidade de corrente aplicada no reator foi medida utilizando-se um multímetro instantes antes de finalizar o tempo de cada ensaio. A medição da temperatura foi realizada imediatamente após a coleta, enquanto os parâmetros cor aparente, turbidez, sólidos dissolvidos totais, condutividade elétrica e pH foram medidos após 15 minutos de sedimentação. A DQO só foi medida após a realização de todos os ensaios, pois as amostras tinham que ser digeridas em biodigestor a 150°C durante 2 horas. Como todos os ensaios não ocorreram no mesmo dia, as amostras foram conservadas sob refrigeração.

As análises dos parâmetros cor aparente, turbidez, sólidos dissolvidos totais, condutividade elétrica, pH e temperatura seguiram as conformidades estabelecidas nas metodologias da Standard Methods Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2: Parâmetros, equipamentos e metodologias

Parâmetro	Equipamento	Método
Cor Aparente	Espectrofotômetro DR 5000 	2129 C

<p>Turbidez</p>	<p>Turbidímetro Policontrol AP2000</p> 	<p>2030 B</p>
<p>Condutividade Elétrica</p>	<p>Condutivímetro CD-860</p> 	<p>2510 B</p>
<p>pH</p>	<p>pHmetro Ion Phb 500</p> 	<p>4500 B</p>
<p>Sólidos Totais Dissolvidos</p>	<p>TDS Meter 3</p> 	<p>NA</p>
<p>Temperatura</p>	<p>TDS Meter 3</p> 	<p>NA</p>
<p>Corrente Elétrica</p>	<p>Multímetro Aneng A830L</p> 	<p>NA</p>

DQO	Bloco Disgestor de DQO 	5220 D
------------	---	--------

Fonte: Adaptado de Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012)

Nota ⁽¹⁾: NA = Não aplicável.

4.5 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO

Para efetuar o cálculo da eficiência de remoção dos parâmetros analisados após a aplicação da eletrocoagulação foi utilizada a Equação 9. As concentrações iniciais dos parâmetros referem-se aos valores encontrados nas análises do efluente bruto, realizadas imediatamente após a coleta do efluente.

$$E_{\text{remoção}} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (9)$$

Onde:

$E_{\text{remoção}}$ = eficiência de remoção do parâmetro (%)

C_i = concentração inicial do parâmetro, referente à amostra bruta

C_f = concentração final do parâmetro, após aplicação do tratamento

4.6 CÁLCULO DO DESGASTE DOS ELETRODOS

Em um reator de eletrocoagulação a quantidade de material dos eletrodos consumido durante as reações eletroquímicas está diretamente relacionada com a diferença de potencial aplicada (ddp) entre os dois eletrodos. Uma maior ddp, ou voltagem elétrica, resulta em uma maior intensidade de corrente, que vai ter influência na massa de eletrodo consumido no processo. O desgaste dos eletrodos foi calculado através da medição da massa do eletrodo antes e depois da aplicação da técnica de eletrocoagulação, por meio da pesagem em balança analítica. O cálculo da diferença é apresentado na Equação 10.

$$m_e = m_i - m_f \quad (10)$$

Onde:

m_e = massa do eletrodo dissolvido (g)

m_i = massa inicial do eletrodo (g)

m_f = massa final do eletrodo (g)

4.7 CONSUMO E CUSTO DE ENERGIA ELÉTRICA

O consumo de energia elétrica necessário para realização do ensaio foi mensurado utilizando a Equação 11.

$$C = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} \quad (11)$$

Onde:

C = Consumo elétrico (W.h/m³)

U = Tensão aplicada (V)

i = Corrente aplicada (A)

t = tempo de aplicação (h)

V = Volume de efluente tratado (m³)

O custo relacionado ao consumo de energia elétrica foi calculado utilizando a equação 12.

$$C_e = C * S \quad (12)$$

Onde:

C_e = Custo de energia (R\$ / m³)

C = Consumo elétrico (kW.h/m³)

S = Custo estipulado para cada kw.h consumido (o valor no período de ensaios foi de R\$ 0,80 incluindo impostos e valor adicional referente a bandeira amarela, em outubro de 2019 (ANEEL,2019))

4.8 CUSTO DA APLICAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO

O custo de aplicação da técnica de eletrocoagulação foi calculado através da soma do custo de energia elétrica consumida e o custo da massa de alumínio que foi dissolvida, conforme demonstrado na Equação 13.

$$C_{oper} = C_{energ} + C_{elet} \quad (13)$$

Onde:

C_{oper} = custo total de operação do sistema (R\$.m⁻³);

C_{energ} = custo associado ao consumo de energia elétrica (R\$.m⁻³);

C_{elet} = custo associado ao consumo do eletrodo (R\$.m⁻³).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA COLETADA

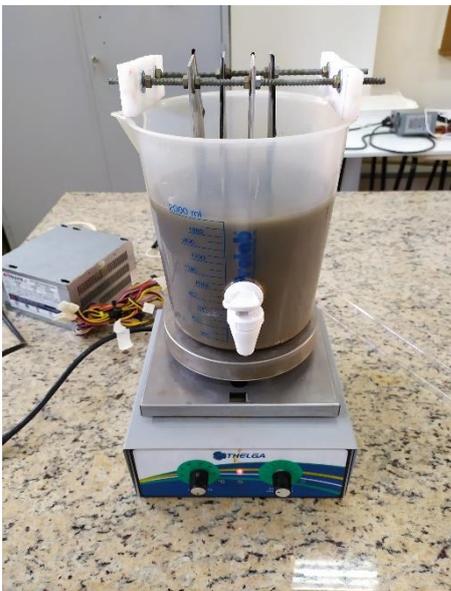
Após coletadas, as amostras foram conduzidas para os laboratórios da UTFPR Campus Londrina. Em seguida foram obtidos os valores dos parâmetros cor aparente, turbidez, sólidos dissolvidos totais, condutividade elétrica e pH do efluente bruto, seguindo os métodos descritos no Quadro 2. Os valores encontrados encontram-se na Tabela 2 e o aspecto do efluente no dia da coleta está representado na Figura 11.

Tabela 2: Parâmetros físico químicos do efluente bruto

Parâmetro	Valor
Cor Aparente (mgPtCo/L)	4978
Turbidez (NTU)	804
Sólidos Dissolvidos Totais (ppm)	7670
Condutividade Elétrica (mS)	12,09
DQO(mg/L)	16861,43
pH	8,22
Temperatura (°C)	34

Fonte: O próprio autor (2019)

Figura 11: Aspecto do efluente bruto coletado



Fonte: O próprio autor (2019)

5.2 PARÂMETROS DE RESPOSTA

Os valores dos parâmetros obtidos após aplicação da eletrocoagulação podem ser observados no Quadro 3.

Quadro 3: Parâmetros de resposta

Ensaio	pH	Tempo (minutos)	pH pós ensaio	T (°C) pós ensaio	Intensidade de Corrente aplicada (A)	Cor aparente (mgPtCo/L)	Turbidez (NTU)	Sólidos Dissolvidos Totais (ppm)	Condutividade Elétrica (mS)	DQO (mg/L)
1	-1(6,22)	-1(25)	6,92	38	0,69	265	26,1	4280	14,12	5460,42
2	-1(6,22)	0(30)	6,96	40	0,74	699	155	4700	13,48	5258,99
3	-1(6,22)	1(35)	7,01	41	0,70	354	77,1	4610	13,02	5787,75
4	0(8,22)	-1(25)	8,48	40	0,77	910	106	1320	12,23	6165,44
5	0(8,22)	0(30)	8,67	43	0,73	1695	303	3090	13,76	6089,91
6	0(8,22)	1(35)	8,78	41	0,73	1852	340	3260	13,06	6442,42
7	1(10,22)	-1(25)	9,98	37	0,65	3379	1098	4130	15,95	6640,35
8	1(10,22)	0(30)	10,04	38	0,67	3190	912	4050	15,45	6338,2
9	1(10,22)	1(35)	9,74	40	0,62	2599	827	4260	15,61	6438,92
10	-1(6,22)	-1(25)	7,02	36	0,72	350	40,2	4620	13,75	5888,47
11	-1(6,22)	0(30)	7,22	39	0,69	336	39,9	4620	14,84	5586,32
12	-1(6,22)	1(35)	7,18	43	0,69	529	114	4880	14,22	5661,86
13	0(8,22)	-1(25)	8,49	41	0,74	2059	293	2150	13,8	6064,73
14	0(8,22)	0(30)	8,54	46	0,75	1860	287	1660	12,48	6215,8
15	0(8,22)	1(35)	8,68	48	0,75	972	168	1510	12,46	5485,6
16	1(10,22)	-1(25)	9,92	36	0,64	3347	1080	4090	15,76	7345,38
17	1(10,22)	0(30)	10,08	38	0,66	3280	1084	4240	15,59	7345,38
18	1(10,22)	1(35)	9,99	39	0,69	2720	928	3830	14,46	6187,12

Fonte: O próprio autor (2019)

5.3 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS PARÂMETROS COR APARENTE E TURBIDEZ

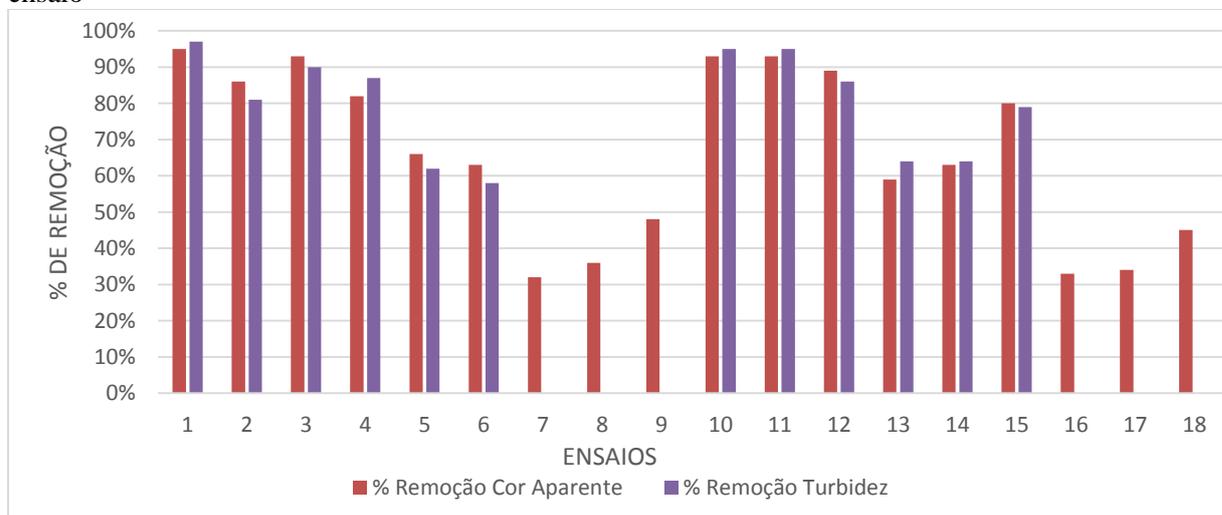
Os valores obtidos de cor aparente, turbidez e suas respectivas porcentagens de remoção, após aplicação da eletrocoagulação, podem ser observados Tabela 3 e na Figura 12.

Tabela 3: Valores de cor aparente, turbidez e as respectivas porcentagens de remoção obtidas após ensaios de eletrocoagulação

Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Cor aparente (mgPtCo/L)	% Remoção	Turbidez (NTU)	% Remoção
1	-1(6,22)	-1(25)	265	95%	26,1	97%
2	-1(6,22)	0(30)	699	86%	155	81%
3	-1(6,22)	1(35)	354	93%	77,1	90%
4	0(8,22)	-1(25)	910	82%	106	87%
5	0(8,22)	0(30)	1695	66%	303	62%
6	0(8,22)	1(35)	1852	63%	340	58%
7	1(10,22)	-1(25)	3379	32%	1098	Não houve
8	1(10,22)	0(30)	3190	36%	912	Não houve
9	1(10,22)	1(35)	2599	48%	827	Não houve
10	-1(6,22)	-1(25)	350	93%	40,2	95%
11	-1(6,22)	0(30)	336	93%	39,9	95%
12	-1(6,22)	1(35)	529	89%	114	86%
13	0(8,22)	-1(25)	2059	59%	293	64%
14	0(8,22)	0(30)	1860	63%	287	64%
15	0(8,22)	1(35)	972	80%	168	79%
16	1(10,22)	-1(25)	3347	33%	1080	Não houve
17	1(10,22)	0(30)	3280	34%	1084	Não houve
18	1(10,22)	1(35)	2720	45%	928	Não houve

Fonte: o próprio autor (2019)

Figura 12: Gráfico contendo porcentagens de remoção dos parâmetros cor aparente e turbidez em cada ensaio



Fonte: O próprio autor (2019)

As maiores remoções de cor aparente e turbidez foram observadas nos ensaios com o efluente com o pH ácido. Para o parâmetro cor aparente foram obtidas remoções entre 86% e 95% enquanto para o parâmetro turbidez foram obtidas remoções entre 81% e 97%. Essa eficiência significativa de remoção utilizando o efluente com o pH ácido é justificada pela formação de hidróxidos de alumínio mais estáveis e insolúveis na faixa de pH entre 6 e 7, (CRESPILHO; REZENDE, 2004), potencializando o fenômeno de coagulação, levando à formação flocos mais densos, facilitando a sedimentação e por consequência reduzindo significativamente os valores de cor aparente e turbidez do efluente. As imagens da amostra do efluente bruto e das amostras coletadas pós ensaios utilizando pH ácido (6,22) podem ser observadas na Figura 13.

Figura 13: Amostra do efluente bruto e amostras pós ensaio aplicando eletrocoagulação no efluente com o pH ácido.



Fonte: O próprio autor (2019)

Nos ensaios utilizando pH neutro do efluente foram obtidas remoções entre 59% e 82% para o parâmetro cor aparente enquanto para o parâmetro turbidez foram encontradas remoções entre 58% e 87%. As imagens da amostra do efluente bruto e das amostras coletadas pós ensaios utilizando pH neutro do efluente (8,22) podem ser observadas na Figura 14. Foi possível verificar que após os 15 minutos de sedimentação, as amostras dos ensaios realizados com o pH normal demonstraram ter uma transparência visualmente menor quando comparadas às amostras provenientes dos ensaios utilizando pH ácido, estando diretamente relacionada com o teor de sólidos sedimentados.

Figura 14: Amostra do efluente bruto e amostras pós ensaio aplicando eletrocoagulação no efluente com o pH neutro



Fonte: O próprio autor (2019)

Nos ensaios utilizando pH alcalino foram obtidas as menores remoções do parâmetro cor aparente, com valores entre 32% e 42%. Todos os ensaios com pH 10,22 apresentaram um aumento no valor de turbidez, justificando a ausência de valores na Tabela 3 e na Figura 12, visto que não houve remoção. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de íons Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ e Al(OH)_4^+ quando a eletrocoagulação é realizada com efluente com pH elevado. Esses compostos iônicos são solúveis e pouco estáveis, propiciando uma coagulação menos eficiente, resultando em menor sedimentação dos flocos e mantendo o efluente com elevado teor de sólidos, mesmo após os 15 minutos de sedimentação. As imagens da amostra do efluente bruto e das amostras coletadas pós ensaios utilizando pH alcalino (10,22) do efluente podem ser observadas na Figura 15. Foi possível verificar que as amostras apresentaram baixo teor de sólidos sedimentados após 15 minutos de sedimentação, resultando em um efluente pouco clarificado, ilustrando as baixas remoções encontradas de cor aparente e o aumento da turbidez.

Figura 15: Amostra do efluente bruto e amostras pós ensaio aplicando eletrocoagulação no efluente com o pH alcalino



Fonte: O próprio autor (2019)

5.4 SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os valores obtidos de condutividade, sólidos dissolvidos totais e suas porcentagens de remoção, após aplicação da eletrocoagulação, podem ser observados na Tabela 4:

Tabela 4: Valores de Condutividade elétrica, Sólidos Dissolvidos Totais(TDS) e suas porcentagens de remoção obtidas após ensaios de eletrocoagulação

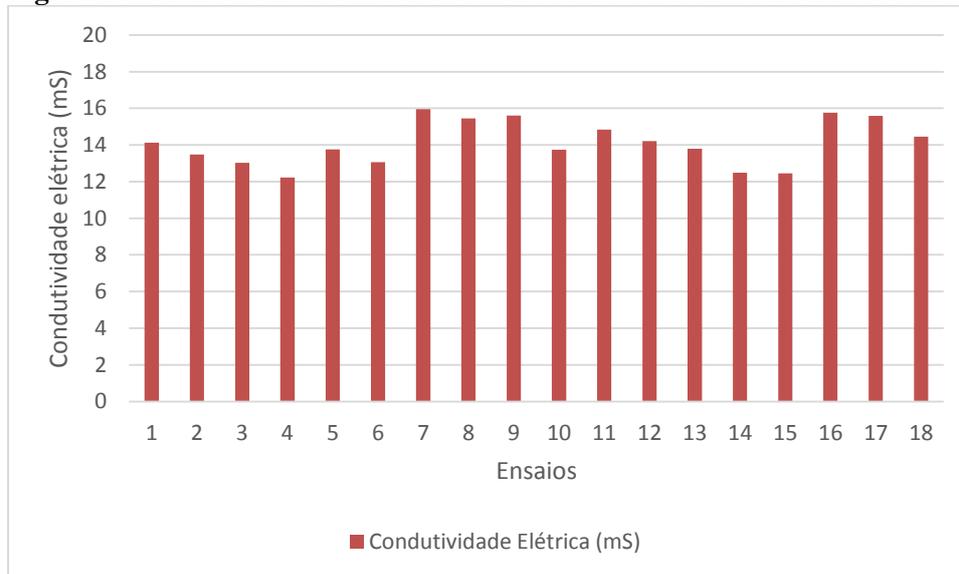
Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Condutividade Elétrica (mS)	Sólidos Dissolvidos Totais (ppm)	% Remoção de Sólidos Dissolvidos Totais
1	-1(6,22)	-1(25)	14,12	4280	44%
2	-1(6,22)	0(30)	13,48	4700	39%
3	-1(6,22)	1(35)	13,02	4610	40%
4	0(8,22)	-1(25)	12,23	1320	83%
5	0(8,22)	0(30)	13,76	3090	60%
6	0(8,22)	1(35)	13,06	3260	57%
7	1(10,22)	-1(25)	15,95	4130	46%
8	1(10,22)	0(30)	15,45	4050	47%
9	1(10,22)	1(35)	15,61	4260	44%
10	-1(6,22)	-1(25)	13,75	4620	40%
11	-1(6,22)	0(30)	14,84	4620	40%
12	-1(6,22)	1(35)	14,22	4880	36%

13	0(8,22)	-1(25)	13,80	2150	72%
14	0(8,22)	0(30)	12,48	1660	78%
15	0(8,22)	1(35)	12,46	1510	80%
16	1(10,22)	-1(25)	15,76	4090	47%
17	1(10,22)	0(30)	15,59	4240	45%
18	1(10,22)	1(35)	14,46	3830	50%

Fonte: O próprio autor (2019)

O gráfico contendo valores de condutividade elétrica encontrados em cada ensaio pode ser observado na Figura 16:

Figura 16: Gráfico contendo valores de condutividade elétrica encontrados em cada ensaio

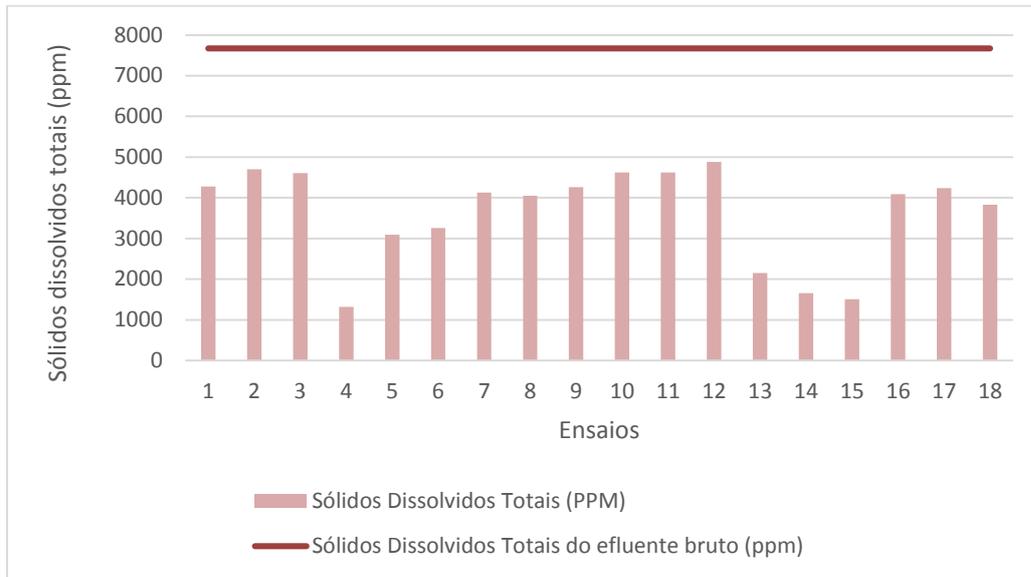
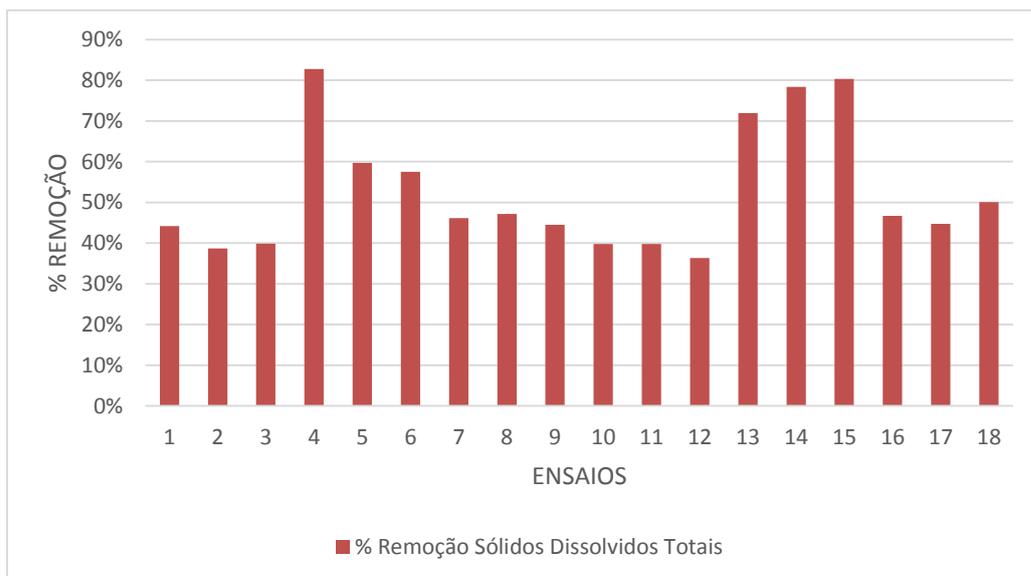


Fonte: O próprio autor (2019)

O efluente de indústrias de processamento de peles possui elevada condutividade devido à grande concentração de íons provenientes do sal utilizado na conservação das peles. Essa característica possibilita uma maior eficiência da aplicação da eletrocoagulação.

Os maiores valores de condutividade elétrica foram encontrados nos ensaios com o pH de 10,22. Esse comportamento foi explicado pela menor eficiência de coagulação dos compostos de alumínio liberados durante a aplicação da eletrocoagulação no efluente nessa faixa de pH, acarretando em uma menor quantidade de flocos sedimentados, elevando o teor de sólidos dissolvidos do efluente e conseqüentemente sua condutividade elétrica.

Os gráficos contendo os valores de sólidos dissolvidos totais e suas respectivas porcentagens de remoção podem ser observados nas Figuras 17 e 18.

Figura 17: Gráfico contendo valores de Sólidos dissolvidos encontrados em cada ensaio**Figura 18:** Remoção de sólidos dissolvidos totais em cada ensaio

Fonte: O próprio autor (2019)

Foi possível verificar que comumente quanto maior o teor de sólidos dissolvidos das amostras maior foi a condutividade elétrica medida. A condutividade elétrica é um fator essencial na eletrocoagulação, pois influencia na intensidade da corrente, possibilita maior liberação de agentes coagulantes e reduz o consumo energético. Os sólidos dissolvidos totais são constituídos por partículas de diâmetro inferior a 10^{-3} μm , como sais por exemplo, e estão diretamente relacionados com a condutividade (CERQUEIRA, 2006).

As maiores remoções de sólidos dissolvidos totais foram encontradas nos ensaios com o pH neutro (8,22), entre 57% e 83%, enquanto as menores remoções foram encontradas nos ensaios com o pH ácido, onde foram observadas remoções entre 36% e 44%.

5.5 DQO

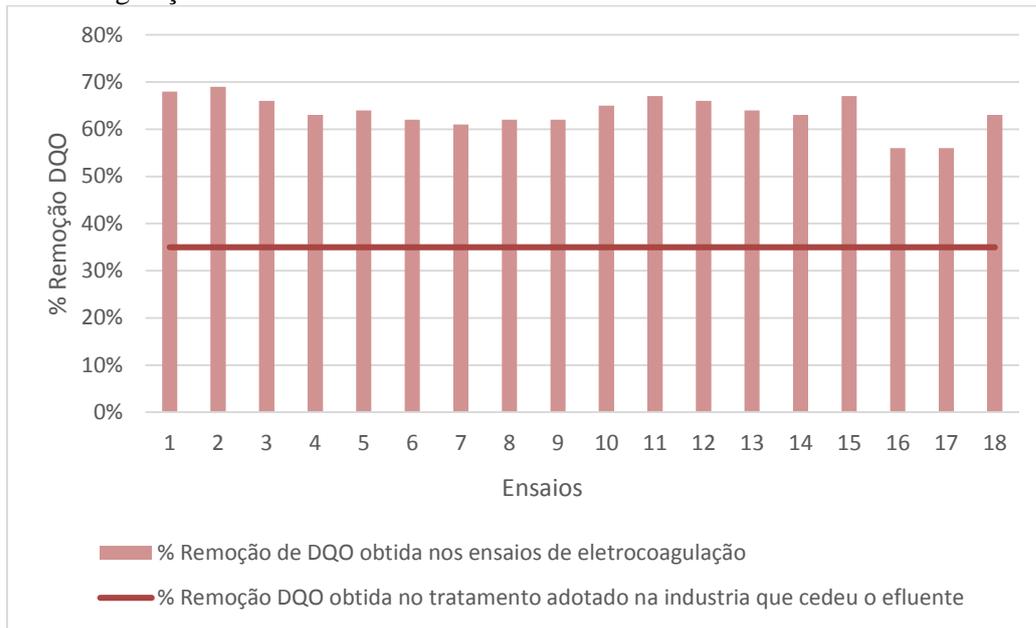
Os valores obtidos de DQO e suas porcentagens de remoção, após aplicação da eletrocoagulação, podem ser observados na Tabela 5 e na Figura 19:

Tabela 5: Concentração de DQO e porcentagens de remoção obtidas após ensaios de eletrocoagulação

Ensaio	pH	Tempo (minutos)	DQO (mg/L)	% REMOÇÃO
1	-1(6,22)	-1(25)	5460,42	68%
2	-1(6,22)	0(30)	5258,99	69%
3	-1(6,22)	1(35)	5787,75	66%
4	0(8,22)	-1(25)	6165,44	63%
5	0(8,22)	0(30)	6089,91	64%
6	0(8,22)	1(35)	6442,42	62%
7	1(10,22)	-1(25)	6640,35	61%
8	1(10,22)	0(30)	6338,20	62%
9	1(10,22)	1(35)	6438,92	62%
10	-1(6,22)	-1(25)	5888,47	65%
11	-1(6,22)	0(30)	5586,32	67%
12	-1(6,22)	1(35)	5661,86	66%
13	0(8,22)	-1(25)	6064,73	64%
14	0(8,22)	0(30)	6215,80	63%
15	0(8,22)	1(35)	5485,60	67%
16	1(10,22)	-1(25)	7345,38	56%
17	1(10,22)	0(30)	7345,38	56%
18	1(10,22)	1(35)	6187,12	63%

Fonte: O próprio autor (2019)

Figura 19: Gráfico contendo as porcentagens de remoção de DQO obtidas nos ensaios de eletrocoagulação



Fonte: O próprio autor (2019)

O principal objetivo do tratamento primário no curtume é a remoção de DQO, através da redução do teor de sólidos e consequente redução da carga orgânica do efluente, visando não sobrecarregar o tratamento biológico. A porcentagem de remoção de DQO adquirida pelo tratamento primário adotado na empresa foi de 35% no dia da coleta, enquanto em todos os ensaios de eletrocoagulação foram observadas remoções superiores a 56%.

As maiores porcentagens de remoção foram observadas nos ensaios utilizando o pH ácido, 69% no ensaio 2 e 68% no ensaio 1, enquanto as menores eficiências de remoção foram encontradas nos ensaios utilizando pH 10,22, 56% nos ensaios 16 e 17, e 61% no ensaio 7. Esses resultados evidenciam a influência do pH na estabilidade dos hidróxidos de alumínio formados durante a eletrocoagulação, e como impactam na eficiência do processo de coagulação e consequentemente na remoção dos parâmetros cor aparente, turbidez e DQO. Nos ensaios utilizando o pH normal do efluente foram observadas remoções satisfatórias de DQO, com valores entre 62% e 67%.

Considerando tratar-se da aplicação de um método alternativo de tratamento primário, que será sucedido por outras etapas de tratamento, as eficiências de remoção de DQO encontradas nos ensaios de eletrocoagulação foram muito significativas e denotam o potencial que a técnica possui para aplicação no tratamento do efluente bruto sem cromo de indústrias processadoras de pele.

5.6 pH

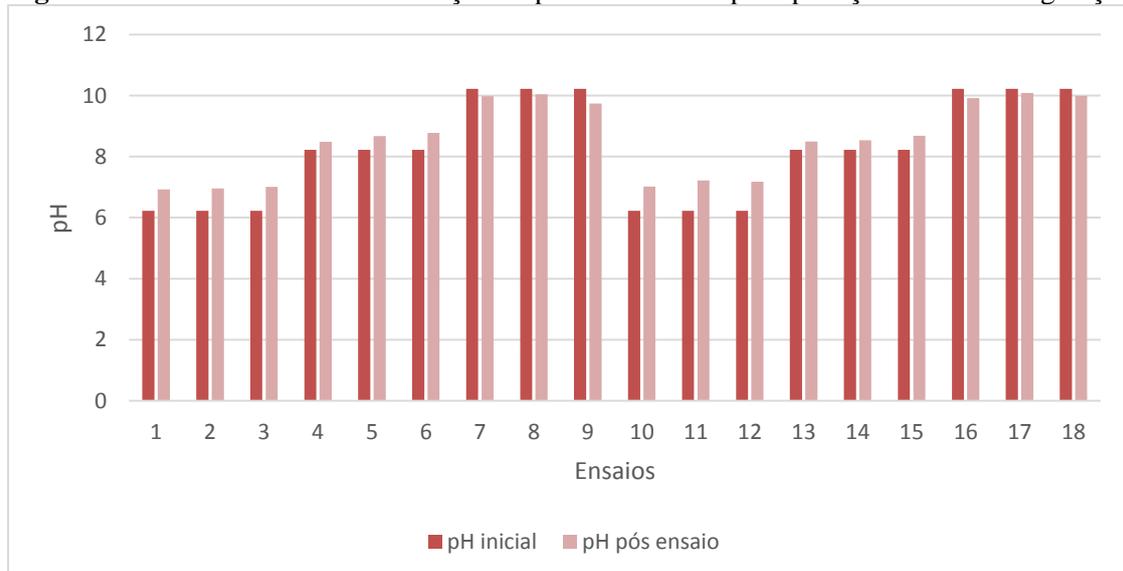
A variação de pH para cada ensaio pode ser verificada na Tabela 6 e na Figura 20:

Tabela 6: Variação de pH do efluente após aplicação da eletrocoagulação

Ensaio	pH inicial	Tempo (minutos)	pH pós ensaio
1	-1(6,22)	-1(25)	6,92
2	-1(6,22)	0(30)	6,96
3	-1(6,22)	1(35)	7,01
4	0(8,22)	-1(25)	8,48
5	0(8,22)	0(30)	8,67
6	0(8,22)	1(35)	8,78
7	1(10,22)	-1(25)	9,98
8	1(10,22)	0(30)	10,04
9	1(10,22)	1(35)	9,74
10	-1(6,22)	-1(25)	7,02
11	-1(6,22)	0(30)	7,22
12	-1(6,22)	1(35)	7,18
13	0(8,22)	-1(25)	8,49
14	0(8,22)	0(30)	8,54
15	0(8,22)	1(35)	8,68
16	1(10,22)	-1(25)	9,92
17	1(10,22)	0(30)	10,08
18	1(10,22)	1(35)	9,99

Fonte: O próprio autor (2019)

Figura 20: Gráfico ilustrando a variação do pH do efluente após aplicação da eletrocoagulação



Fonte: O próprio autor (2019)

Foi possível observar que a aplicação da técnica de eletrocoagulação não alterou significativamente o pH do efluente, comportamento que pode ser considerado como uma das vantagens da técnica. Todos os ensaios utilizando o pH inicial de 6,22 e 8,22 apresentaram aumento do valor de pH, enquanto todos os ensaios com o pH inicial de 10,22 apresentaram diminuição de pH.

A alteração dos valores de pH durante o processo de tratamento depende do pH inicial do efluente e do material do eletrodo. Para eletrodos de alumínio, o efluente com pH inferior ou próximo a 8 tende a subir após aplicação da eletrocoagulação, enquanto em efluentes com pH muito superior a 8, é observada queda de pH após aplicação do processo eletrolítico. O aumento do pH ocorre principalmente pela presença de íons hidroxila(OH⁻) formados no cátodo como consequência à formação de gás hidrogênio (Equação 5). Em contrapartida as reações de geração de oxigênio (Equação 6) e a formação de Al(OH)₃(Equação 3), que ocorrem no anodo, acarretam na liberação de íons H⁺, causando a redução do pH (KOBYA et al. 2006).

5.7 TEMPERATURA

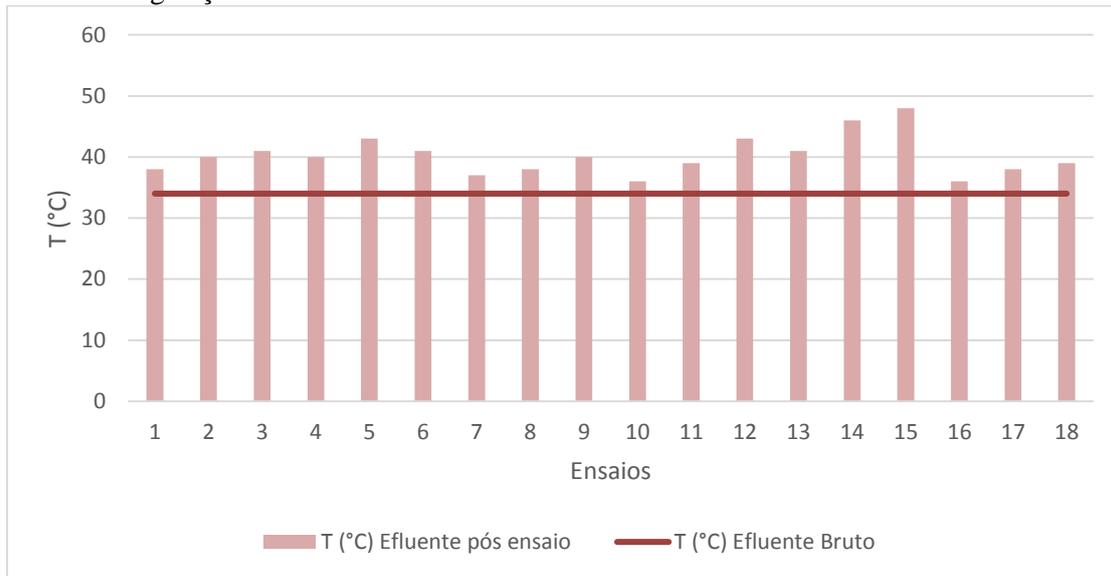
A temperatura do efluente após aplicação da eletrocoagulação pode ser observado na Tabela 7 e na Figura 21:

Tabela 7: Temperatura do efluente após ensaios de eletrocoagulação

Ensaio	pH	Tempo (minutos)	T (°C) pós ensaio
1	-1(6,22)	-1(25)	38
2	-1(6,22)	0(30)	40
3	-1(6,22)	1(35)	41
4	0(8,22)	-1(25)	40
5	0(8,22)	0(30)	43
6	0(8,22)	1(35)	41
7	1(10,22)	-1(25)	37
8	1(10,22)	0(30)	38
9	1(10,22)	1(35)	40
10	-1(6,22)	-1(25)	36
11	-1(6,22)	0(30)	39
12	-1(6,22)	1(35)	43
13	0(8,22)	-1(25)	41
14	0(8,22)	0(30)	46
15	0(8,22)	1(35)	48
16	1(10,22)	-1(25)	36
17	1(10,22)	0(30)	38
18	1(10,22)	1(35)	39

Fonte: O próprio autor (2019)

Figura 21: Gráfico contendo a temperatura do efluente bruto e as temperaturas obtidas após aplicação da eletrocoagulação



Fonte: O próprio autor (2019)

Foi possível verificar que a temperatura do efluente subiu em todos os ensaios, chegando a valores máximos de 48 °C no ensaio 15, e 46 °C no ensaio 14. Essa elevação da temperatura ocorreu devido a transferência de calor das placas de alumínio para o efluente, sendo este calor proveniente da corrente elétrica gerada pela fonte de energia conectada aos eletrodos. A alta condutividade do efluente corroborou para que se fossem atingidas temperaturas tão elevadas, já que essa característica permite maior fluência da corrente elétrica e acelera a dissolução eletrolítica dos eletrodos.

5.8 INTENSIDADE DA CORRENTE E CONSUMO ENERGÉTICO

A intensidade da corrente elétrica aplicada ao efluente está diretamente relacionada à eficiência do processo e ao consumo energético. Quanto maior a corrente aplicada, maior será a dissolução eletrolítica do ânodo, liberando uma concentração mais elevada de agente coagulante. No entanto, altos valores podem provocar desperdícios de energia e do material do eletrodo, diminuindo a eficiência do processo.

O consumo elétrico de cada ensaio foi calculado utilizando a Equação 11, e o custo requerido de energia foi calculado através da Equação 12.

Os valores obtidos de intensidade de corrente, consumo elétrico e custo de energia para cada ensaio podem ser observados na Tabela 8:

Tabela 8: Intensidade de corrente, consumo e custo energético observado em cada ensaio

Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Intensidade de Corrente aplicada (A)	Consumo elétrico (kW.h/m ³)	Custo energético (R\$/m ³)
1	-1(6,22)	-1(25)	0,69	1,74	1,39
2	-1(6,22)	0(30)	0,74	2,21	1,77
3	-1(6,22)	1(35)	0,70	2,46	1,97
4	0(8,22)	-1(25)	0,77	1,93	1,54
5	0(8,22)	0(30)	0,73	2,20	1,76
6	0(8,22)	1(35)	0,73	2,54	2,03
7	1(10,22)	-1(25)	0,65	1,62	1,30
8	1(10,22)	0(30)	0,67	2,00	1,60
9	1(10,22)	1(35)	0,62	2,18	1,75
10	-1(6,22)	-1(25)	0,72	1,81	1,44
11	-1(6,22)	0(30)	0,69	2,08	1,67
12	-1(6,22)	1(35)	0,69	2,42	1,93
13	0(8,22)	-1(25)	0,74	1,85	1,48
14	0(8,22)	0(30)	0,75	2,26	1,81
15	0(8,22)	1(35)	0,75	2,63	2,10
16	1(10,22)	-1(25)	0,64	1,60	1,28
17	1(10,22)	0(30)	0,66	1,98	1,58
18	1(10,22)	1(35)	0,69	2,41	1,93

Fonte: O próprio autor (2019)

Os altos valores de intensidade de corrente encontrados estão relacionados com a elevada condutividade elétrica que o efluente possui. Todos os ensaios apresentaram valores próximos de intensidade, variando entre 0,62 A (ensaio 9) e 0,77 A (ensaio 4), possibilitando uma dissolução eletrolítica anódica significativa em todos os ensaios.

O consumo elétrico variou entre 1,60 kW.h/m³ (ensaio 16) e 2,63 kW.h/m³ (ensaio 15) e custo energético entre 1,28 R\$/m³ e 2,10 R\$/m³. Considerando que a tensão aplicada foi 12 V em todos os ensaios, que o volume tratado era sempre mesmo e que a intensidade de corrente não variou muito entre os ensaios, o fator tempo foi o que mais influenciou no consumo energético. Nos ensaios com tempo de eletrólise de 25 minutos foram observados os menores consumos de energia, enquanto nos ensaios com tempo de eletrólise de 35 minutos foram constatados os maiores consumos energéticos. O custo calculado referente a esse consumo energético refere-se somente a energia consumida pela fonte de corrente contínua utilizada nos ensaios.

Os elevados valores de condutividade e intensidade de corrente em todos os ensaios possibilitaram que as reações de liberação do agente coagulante e de eletroflotação fossem intensas em todas as amostragens. A geração de oxigênio no ânodo e a liberação de hidrogênio no cátodo propiciou uma elevada concentração de material flotado, visto que alguns flocos formados se aderiram às microbolhas e ascenderam pela menor densidade. A grande quantidade de óleos e gorduras presente no efluente também contribuiu para formação desse material flotado. O aspecto do efluente no início da eletrocoagulação, onde começa a ocorrer a dissolução eletrolítica do ânodo e a geração das microbolhas, provenientes da formação dos gases hidrogênio e oxigênio pode ser observado na Figura 22:

Figura 22: Aspecto do efluente nos primeiros instantes da eletrocoagulação



Fonte: O próprio autor (2019)

O aspecto do efluente durante a eletrocoagulação, onde é possível observar a elevada concentração de material flotado sob a forma de espuma, pode ser verificado na Figura 23:

Figura 23: Aspecto do efluente durante a eletrocoagulação



Fonte: O próprio autor (2019)

Durante todos os ensaios foi necessário realizar a raspagem da espuma para um recipiente plástico, pois o volume gerado transcendia o volume do reator. Dessa forma, constatou-se que a remoção de poluentes nos ensaios foi obtida não somente pela sedimentação dos flocos formados, mas também pela eletroflotação.

5.9 DESGASTE DOS ELETRODOS E CUSTO OPERACIONAL

A dissolução eletrolítica do ânodo durante a aplicação da eletrocoagulação implica na perda de massa do eletrodo, resultando na liberação do agente coagulante. Esse desgaste foi calculado através da pesagem do eletrodo antes e após os ensaios. Para estimativa de custo referente a esse desgaste, foi considerado o valor de R\$ 6,28/Kg de alumínio (DEMIRBAS E KOBYA, 2017).

O desgaste ocorrido nos eletrodos e o custo referente à massa de alumínio perdida durante os ensaios podem ser verificados na Tabela 9.

Tabela 9: Massa de alumínio perdida durante os ensaios e seu respectivo custo

Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Massa Eletrodo pré ensaio (g)	Massa Eletrodo pós ensaio (g)	Massa perdida (g)	Custo (R\$)
1	-1(6,22)	-1(25)	342,15	340,26	1,89	0,012
2	-1(6,22)	0(30)	338,25	335,12	3,13	0,020
3	-1(6,22)	1(35)	340,26	338,25	2,01	0,013
4	0(8,22)	-1(25)	375,84	373,20	2,64	0,017
5	0(8,22)	0(30)	360,87	357,93	2,94	0,018
6	0(8,22)	1(35)	357,93	355,44	2,49	0,016
7	1(10,22)	-1(25)	349,52	347,25	2,27	0,014
8	1(10,22)	0(30)	353,15	351,05	2,10	0,013
9	1(10,22)	1(35)	345,18	342,15	3,03	0,019
10	-1(6,22)	-1(25)	332,30	330,69	1,61	0,010
11	-1(6,22)	0(30)	330,69	327,90	2,79	0,018
12	-1(6,22)	1(35)	335,12	332,30	2,82	0,018
13	0(8,22)	-1(25)	366,64	364,84	1,80	0,011
14	0(8,22)	0(30)	370,70	367,68	3,02	0,019
15	0(8,22)	1(35)	375,20	370,70	4,50	0,028
16	1(10,22)	-1(25)	347,25	345,18	2,07	0,013
17	1(10,22)	0(30)	351,05	349,52	1,53	0,010
18	1(10,22)	1(35)	355,44	353,15	2,29	0,014

Fonte: O próprio autor (2019)

Os maiores desgastes foram observados nos ensaios com maiores tempos de reação, visto que a corrente passava por mais tempo pelos eletrodos e ocasionava uma maior liberação de íons Al^{3+} , reduzindo a massa dos eletrodos.

O custo operacional estimado para cada ensaio pode ser observado na Tabela 10:

Tabela 10: Custo operacional total estimado para cada ensaio

Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Custo associado ao consumo de energia elétrica (R\$ / m ³)	Custo associado ao consumo dos eletrodos (R\$ / m ³)	Custo operacional Total (R\$ / m ³)
1	-1(6,22)	-1(25)	1,39	0,012	1,40
2	-1(6,22)	0(30)	1,77	0,020	1,79
3	-1(6,22)	1(35)	1,97	0,013	1,98
4	0(8,22)	-1(25)	1,54	0,017	1,56
5	0(8,22)	0(30)	1,76	0,018	1,78
6	0(8,22)	1(35)	2,03	0,016	2,05
7	1(10,22)	-1(25)	1,30	0,014	1,31
8	1(10,22)	0(30)	1,60	0,013	1,61

9	1(10,22)	1(35)	1,75	0,019	1,77
10	-1(6,22)	-1(25)	1,44	0,010	1,45
11	-1(6,22)	0(30)	1,67	0,018	1,68
12	-1(6,22)	1(35)	1,93	0,018	1,95
13	0(8,22)	-1(25)	1,48	0,011	1,49
14	0(8,22)	0(30)	1,81	0,019	1,83
15	0(8,22)	1(35)	2,10	0,028	2,13
16	1(10,22)	-1(25)	1,28	0,013	1,29
17	1(10,22)	0(30)	1,58	0,010	1,59
18	1(10,22)	1(35)	1,93	0,014	1,94

Fonte: O próprio autor (2019)

Os custos operacionais variaram entre 1,29 R\$/m³ (Ensaio 16) e 2,13 R\$/m³ (Ensaio 15). Os maiores custos operacionais foram verificados nos ensaios com tempo de eletrólise de 35 minutos. Porém, utilizando esse tempo não foram constatadas maiores remoções dos parâmetros cor aparente, DQO e turbidez, representando um desperdício de energia.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os ensaios realizados no presente trabalho, conclui-se que a aplicação da eletrocoagulação para o tratamento do efluente bruto sem cromo de uma indústria processadora de peles foi mais eficiente utilizando o efluente com o pH ácido, onde foram observadas remoções de até 69% para DQO, 95% para cor aparente e 97% para turbidez. Os ensaios utilizando o pH normal do efluente também demonstraram resultados significativos, com remoções de até 67 % para DQO, 82 % para cor aparente e 87% para turbidez. As piores eficiências de remoção foram encontradas nos ensaios utilizando pH de 10,22, com remoções máximas de 56 % para DQO e 42% para cor aparente, enquanto o parâmetro turbidez aumentou em todos os ensaios. Esses valores evidenciaram a importância do pH do efluente na aplicação da eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio, visto que a maior estabilidade dos hidróxidos de alumínio, que atuam como agente coagulante, é encontrada na faixa de pH entre 6 e 7. Desta forma, constatou-se que nos ensaios com o efluente com o pH muito alcalino foram formados hidróxidos de alumínio mais solúveis e instáveis, comprometendo a eficiência do processo de coagulação e conseqüentemente resultando em um efluente pós tratamento com elevado teor de sólidos e menos clarificado.

A aplicação da eletrocoagulação não alterou significativamente o pH do efluente, sendo observado uma tendência de neutralização do pH após os ensaios, caracterizando-se como uma vantagem da aplicação desta técnica.

A temperatura do efluente subiu em todos os ensaios, chegando a valores máximos de 48 °C no ensaio 15, e 46 °C no ensaio 14. Essa elevação da temperatura ocorreu devido a transferência de calor das placas de alumínio para o efluente, sendo este calor proveniente da corrente elétrica gerada pela fonte de energia conectada aos eletrodos.

As elevadas intensidades de corrente medidas em todos os ensaios estavam relacionadas com a alta condutividade do efluente, independente do pH. Isso permitiu que as reações de dissolução eletrolítica do ânodo e da formação de gases oxigênio e hidrogênio, fossem intensas em todos os ensaios, possibilitando a formação de uma grande concentração de flocos e de material flotado.

O consumo elétrico variou entre 1,60 kW.h/m³ e 2,63 kW.h/m³ e os custos operacionais variaram entre 1,29 R\$/m e 2,13 R\$/m³, sendo o tempo de eletrólise o fator que mais influenciou nesses valores. Um maior tempo de eletrólise não representou maiores eficiências de remoção para os principais parâmetros analisados neste estudo. Em 25 minutos de eletrocoagulação já

foram obtidos resultados significativos, e a postergação desse tempo pôde ser considerado um desperdício do material do eletrodo e de energia.

Considerando que as porcentagens de remoções de DQO obtidas em todos os ensaios foram significativamente superiores à remoção obtida no tratamento físico químico convencional adotado pelo curtume, e que trata-se da análise de um método alternativo de tratamento primário, que será sucedido por outras etapas de tratamento, a aplicação da técnica de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio demonstrou enorme potencial para o tratamento do efluente bruto sem cromo de indústrias processadoras de pele. Entretanto, são necessários mais estudos para averiguar a viabilidade da implementação desse método de tratamento em grande escala, visto que os curtumes geram elevada quantidade de efluente.

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 10.004: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22^a Ed. Washington – DC: APHA.2012.

ABREU, R.L. **Image: Parana MesoMicroMunicip.svg, own work, CC BY 2.5, 2006**. Disponível em <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Parana_Meso_NorteCentralParanaense.svg>. ACESSO EM: 06/11/2019.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Resolução Nº 2.559, de 18 DE JUNHO DE 2019**. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/cedoc/reh20192559ti.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

BAE, Y. H.; KIM, H. J.; LEE, E. J.; SUNG, N. C.; LEE, S. S.; KIM, Y. H. **Potable water treatment by polyacrylamide base flocculants, couple with an inorganic coagulant**. Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan, Coreia do Sul, 2007.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. **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. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 maio 2001. Seção 1, n. 92, p. 89. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2012.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A., **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB – São Paulo, 1^a Ed., 751 p., 1979.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: Cetesb, 764 p., 1993

CERQUEIRA, A. A., **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006. 111 p. Dissertação (Mestrado).

CHEN, GUOHUA, “**Electrochemical technologies in wastewater treatment**”. Separation and purification Technology, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.

CICB. **Exportações brasileiras de couros e peles 2014**. [Brasília, 2015]. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2015/01/TOTAL-VR-DEZ14.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2015.

COLLET, J. J.; MAIA, R. A. M. **O mercado brasileiro de couro. Tratamento de efluente de curtume – operação e controle. Tecnologias limpas na indústria do couro**. CTC – Centro Tecnológico do Couro, SENAI/RS. Material de curso realizado em Jales – SP, 2002.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre, SENAI, 1994.

CRESPILHO, F. N., REZENDE, M.O.O., **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**, Editora Rima, São Carlos, 1ª Ed., 96 p, 2004.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M. **Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes**. Process Safety and Environmental Protection. v. 105, p. 79-90. 2017.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v.1. São Carlos: RIMA, 2005.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: RIMA, 2002.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro, ABES, 1993. v.2. 792 p.

FERRARI, W. A. **Reuso de efluentes líquidos industriais tratados em operações auxiliares do processo produtivo de curtumes**. 2004. 159 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de Franca, Franca, 2004.

FORNARI, Marilda Menchon Tavares. **Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007

GONZALES, Lorgio Gilberto Valdiviezo; TOREM, Mauricio Leonardo. **O efeito de dois diferentes anodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos sintéticos**. Estudos Tecnológicos em Engenharia, Rio de Janeiro, v. 6, n. 2, p.57-67, ago. 2008.

GUTTERRES, M. **A Ciência rumo à Tecnologia do Couro**. 1. ed. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, ISBN 078-85-61980-00-9, p. 119 e 254, 2008.

GUTTERRES, M.; PASSOS, J. B.; FRIEDRICH, D. **Uso da água e caracterização das correntes parciais residuais de curtumes**. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v. 27, n.03, p. 68-72, 2005.

HENRIQUES, DANIELLE MARRANQUIEL, “**Degradação de Nonilfenol Polietoxilado e de Efluente Têxtil por Meio de Eletrocoagulação e Processos Fenton**”, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.

HOLT, P.K; BARTON, G.W; MITCHELL, C.A. **The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology**. Chemosphere. v. 59, p. 355-367, 2005.

HOSNY, A. Y., **Separating oil from oil-water emulsion by electroflotation technique**. Separation Technology, n. 6, p. 9-17, 1996.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **PT172-DAA: Coleta de amostras em efluentes líquidos**. Rev. 12. Curitiba. 2006.

IEMI. **Estudo do setor de curtumes**. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/wpcontent/uploads/2014/11/estudo-IEMI.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2015.

KOBYA M, DEMIRBAS E, CAN OT, BAYRAMOGLU, **Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation**. J. Hazard. Mater. B132, p. 183-188, 2006.

KONRAD, E.E.; CASTILHOS, D.D. **Alterações químicas do solo e crescimento do milho decorrente da adição do lodo de curtume**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.26, p.257-265, 2002.

LIN, C.J; LO, S.L; KUO, C.Y; WU, C.H. **Pilot scale electrocoagulation with bipolar aluminium electrodes for on-site domestic greywater reuse**. Journal of environmental engineering. v. 131, n. 3, p. 491-495, mar. 2005.

MENDES, C.G.N. (1989). **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis**. São Carlos. 144p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade do Estado de São Paulo.

METCALF E EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**/Metcalf & Eddy, Inc. – 3rd ed./revised by George Tchobanoglous, Frank Burton, 1979.

MOLLAH, Mohammad Y.A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal Of Hazardous Materials**. [s. L.], p. 199-210. 18 out. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404004170>>. Acesso em: 10 out. 2019.

MOSTEFA, N. M.; TIR, M., **Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions**. Desalination, v. 161, p. 115-121, 2004.

MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S., a, **Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation**. Separation and Purification Technology, v. 40, n. 1, p. 69-75, 2004.

PACHECO, J. W. F.; FERRARI, W. A. **Guia Técnico Ambiental de Curtumes**. 2. ed. CETESB, 2014. Disponível em: . Acesso em: 6 mar. 2014.

PARANÁ (PR), SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS (SEMA). **Manual de controle de poluição hídrica em curtumes**. Curitiba: IAP-GTZ, 1997.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulante na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. São Carlos. 2001. 108f. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo do Estado de São Paulo, São Carlos.

POON, C. P. C., **Electroflotation for groundwater decontamination**. Journal of Hazardous Materials, v. 550, p. 159-170, 1997.

NAGAO, Bruno Kenzo. **Associação da eletrocoagulação com os sais cloreto de sódio e cloreto de potássio para o tratamento de água**. 2017. 79 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologias de tratamento**. São Paulo: Edgard Blucher, 2009. 340 p.

SANTOS, E. P. C. C.; TEIXEIRA, A. R.; ALMEIDA C. P.; LIBÂNIO, M.; PÁDUA, V. L. **Estudo da coagulação aplicada à filtração direta descendente**. Engenharia Sanitária Ambiental, v. 12, n. 4, 2007.

SÃO PAULO (SP), CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Nota técnica sobre tecnologia de controle: curtumes – NT 14**, 1989.

SENGIL, İ. AYHAN et al., “**Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes**”, Journal of hazardous materials, v. 137, n. 2, p. 1197-1205, 2006.

SILVA, A. L. C., **Processo eletrolítico: Uma alternativa para o tratamento de águas residuárias**. 2002, 60f. Monografia de Especialização em Química Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SPINELLI, V. A. Quitosana: **Polieletrólito Natural para o Tratamento de água Potável**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

THEODORO, P. S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 2010.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R., **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, 1ª Ed. São Paulo: EdUSP, 1998.

Zhang, J.; Klasky, M.; Letellier, B. C. **The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions**, Journal of Nuclear Materials, v. 384, p. 175–189, 2009.