

ANDREA CRISTINA BLUMER

**REMOÇÃO DE CROMO DE RESÍDUOS DE
CURTUMES POR ARGILITOS DA FORMAÇÃO
CORUMBATAÍ - SP**

“Monografia apresentada à Comissão do Trabalho de Formatura do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Unesp, Campus de Rio Claro (SP), como parte das exigências para o cumprimento da disciplina Trabalho de Formatura no ano letivo de 2008”.

Orientador: Prof. Dr. Edson Gomes de Oliveira.

Rio Claro (SP)
2008

ANDREA CRISTINA BLUMER

**REMOÇÃO DE CROMO DE RESÍDUOS DE
CURTUMES POR ARGILITOS DA FORMAÇÃO
CORUMBATAÍ - SP**

“Monografia apresentada à Comissão do Trabalho de Formatura do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Unesp, Campus de Rio Claro (SP), como parte das exigências para o cumprimento da disciplina Trabalho de Formatura no ano letivo de 2008”.

Orientador: Prof. Dr. Edson Gomes de Oliveira.

Rio Claro (SP)
2008

Mateus 7:13,14 “Entrai pela porta estreita; porque larga é a porta, e espaçoso o caminho que conduz à perdição, e muitos são os que entram por ela; e porque estreita é a porta, e apertado o caminho que leva à vida, e poucos são os que a encontram”.

Lucas 13:24 “Porfiai por entrar pela porta estreita; porque eu vos digo que muitos procurarão entrar, e não poderão”.

AGRADECIMENTOS

A Deus por mais esta conquista. E também porque a cada dia tens derramado da tua graça, do teu amor e da tua alegria, através de Jesus, sobre a minha vida.

Ao Professor Edson, pela orientação e por tudo que me ensinou durante os cinco anos de estudo e convivência.

Aos meus pais Ivan e Rosa, minha irmã Ana Júlia, meu noivo André, meu avô João, minha avó Milte e meu tio João pelo amor, carinho, paciência e incentivo em todas as horas.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para que a realização deste trabalho fosse possível.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ANEXOS, APÊNDICES, FIGURAS E TABELAS	05
RESUMO	06
ABSTRACT	07
1. INTRODUÇÃO	08
2. OBJETIVOS	09
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. O cromo	10
3.2. O cromo e os seres vivos	11
3.3. O cromo e suas aplicações	13
3.4. Os curtumes	13
3.5. Resíduos de curtumes	16
3.6. Classificação dos resíduos sólidos	20
3.7. Fenomenologia da Adsorção	21
3.8. Argilas e argilitos	22
3.9. Formação Corumbataí	22
3.10. Estudos anteriores	23
4. MÉTODOS E ETAPAS DE TRABALHO	25
4.1. Levantamento Bibliográfico	25
4.2. Atividades de Campo	25
4.2.1. Visitas às Indústrias e Minas.....	25
4.2.2. Coleta de Amostras de Resíduos.....	25
4.2.3. Coleta de Amostras de Rochas da Formação Corumbataí (SP).....	25
4.3. Atividades de Laboratório	26
4.3.1. Preparação das Amostras para a Reação com os Resíduos.....	26
4.3.2. Mistura de Resíduos com as Amostras.....	26
4.3.3. Extração do Lixiviado das Polpas dos Resíduos.....	26
4.3.4. Análise Química dos Lixiviados.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
6. CONCLUSÕES	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

LISTA DE ANEXOS, APÊNDICES, FIGURAS E TABELAS

Página

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A – Principais etapas do processamento de peles e os resíduos gerados.....	39
---	----

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A – Relatório Fotográfico.....	40
--	----

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Teor final de cromo nas amostras tipo A no período de 6 horas.....	29
FIGURA 02 - Teor final de cromo nas amostras tipo B no período de 6 horas.....	30
FIGURA 03 - Teor final de cromo nas amostras tipo A no período de 8 horas.....	30
FIGURA 04 - Teor final de cromo nas amostras tipo B no período de 8 horas.....	30
FIGURA 05 - Comparação do teor de cromo final nas amostras tipo A nos 2 períodos	31
FIGURA 06 - Comparação do teor de cromo final nas amostras tipo B nos 2 períodos.....	31
FIGURA 07 - Comparação do teor de cromo final nas amostras no período de 6 horas....	31
FIGURA 08 - Comparação do teor de cromo final nas amostras no período de 8 horas....	32

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - Resultados obtidos através das análises de laboratório.....	28
TABELA 02 - Eficiência na remoção de cromo.....	28

REMOÇÃO DE CROMO DE RESÍDUOS DE CURTUMES POR ARGILITOS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ - SP

RESUMO

Os resíduos de curtumes se caracterizam por serem fontes significativas de poluição no ambiente quando não tratados ou dispostos de forma inadequada. Isso ocorre porque esse tipo de indústria utiliza o cromo no curtimento do couro, estando este elemento presente em altas concentrações em seus resíduos finais, classificando este tipo de resíduo como perigoso, de acordo com o estabelecido pela legislação brasileira.

Mediante o exposto, a presente pesquisa propõe uma forma de redução de cromo dos resíduos de curtumes por meio do processo de adsorção. Para isso foram utilizados descartes de “bota-fora” de lavra de argilitos da Formação Corumbataí, material comumente utilizado na fabricação de produtos cerâmicos na região de Rio Claro (SP).

Foram realizados ensaios de laboratório que envolveram a preparação de diferentes polpas de argilitos e posterior mistura destas com os resíduos de curtumes, mantendo-os sob diferentes tempos de agitação e conseqüente contato. Após a separação das misturas, os lixiviados foram analisados quimicamente e foi verificada a eficiência de redução de cromo, sendo essa eficiência dependente dos diferentes tempos de contato “argilito/resíduo” e também das granulometrias utilizadas na preparação das polpas.

Palavras chave: resíduos de curtumes, resíduos perigosos, cromo, adsorção.

REMOTION OF CHROMIUM OF TANNING WASTES FOR CORUMBATAÍ FORMATION CLAYS - SP

ABSTRACT

The tanning wastes are characterized to be significant sources of pollution in the hydrosphere when non adjusted or disposed adequated form. That happens because this industry type uses the chromium to tan hides, and this element is present in discharges concentrations in final wastes, characterizing this waste type as dangerous, according to the Associação Brasileira de Normas Técnicas, através da Norma Brasileira 10.004 de 2004.

Due to this, the research proposes a form to reduction chromium of the tanning wastes through the process of adsorption. For that were used mining-wastes of Corumbataí Formation clays, material commonly used in the production of ceramic products in Rio Claro (SP).

They were accomplished laboratory essays that involved the preparation of different clays pulps and subsequent mixture of these with the tanning wastes, maintaining them under different mixing times and adsorption contacts. After the separation of the mixtures, the leached were chemically analyzed and it was seen the efficiency of chromium reduction and your relationship with the variation of different times of contact clays/wastes and different grain sizes used in the pulps preparation.

Key-words: tanning wastes, danger wastes, chromium, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor e o quarto exportador de couros do mundo. Em decorrência do aumento do número de indústrias de processamento de couros nestes últimos anos, o tratamento e o gerenciamento de seus resíduos assumiram um papel decisivo com relação ao controle da qualidade ambiental. Isso porque este setor é um grande gerador de resíduos sólidos perigosos, por conter cromo em altas concentrações.

O cromo é utilizado nos curtumes no curtimento do couro, tornando-o imputrescível e conferindo a ele características difíceis de serem obtidas com outros reagentes, sendo desta forma, praticamente insubstituível.

Porém, os altos custos, decorrentes da disposição adequada e do tratamento destes resíduos, acabam induzindo a comportamentos inadequados por parte de muitas indústrias, que descartam seus resíduos em locais impróprios, tais como corpos d'água, lixões clandestinos ou até mesmo a céu aberto, o que pode resultar facilmente na contaminação do meio ambiente e da população.

Apesar disso, a legislação ambiental brasileira vem se tornando mais rígida e exigindo atitudes corretas por parte dos curtumes, tornando evidente a necessidade de desenvolvimento de alternativas viáveis para a disposição e tratamento adequados dos resíduos gerados.

Diversos estudos têm sido realizados com a finalidade de obter métodos mais eficientes na redução ou remoção de cromo de resíduos ou até mesmo reutilização dos mesmos para outros fins. Dentre eles estão incineração, uso como adubo (fase orgânica), disposição no solo, encapsulamento, compostagem e barreiras geoquímicas, que se utilizam da capacidade de adsorção por diferentes materiais. Em especial, a adsorção por argilitos vem recebendo maior atenção uma vez que tem sido comprovado que ela proporciona altas porcentagens de remoção do metal.

Quando usados como agentes adsorventes, os argilitos passam a ter um valor agregado maior. Isso porque tais argilitos são materiais da lavra, rejeitados pelas indústrias de pisos por possuírem características não apropriadas para o processo de produção, sendo então descartados no meio ambiente.

É nesse cenário que a busca por alternativas se mostra cada vez mais interessante e aberta a novas tecnologias, que procuram, na maioria das vezes, não somente dar um destino adequado aos resíduos, mas agregar valor a eles.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é verificar a eficiência dos argilitos da Formação Corumbataí (SP) na remoção de cromo de resíduos de curtumes por meio do processo de adsorção.

Os objetivos específicos são:

- Verificar qual a influência do tempo de contato lixívia/argila na redução do teor de cromo dos resíduos de curtume.
- Verificar qual a influência da granulometria dos argilitos da Formação Corumbataí na redução do teor de cromo dos resíduos de curtume.

Além disso, pretende-se propor um uso mais nobre para os resíduos de argilitos, matéria-prima local, que é rejeitada nas atividades de mineração e que pode ser utilizada como agente adsorvente de metais pesados presentes nos resíduos de curtumes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O cromo

O cromo é um elemento químico de transição, de símbolo Cr, encontrado no grupo VI-B da Tabela Periódica. É considerado um metal pesado, que por definição são os elementos químicos e suas formas iônicas que possuem densidade alta (maior que 5 kg dm^{-3}) e pertencem ao grupo de transição e não transição da tabela periódica (SPOSITO *apud* ALCÂNTARA, 1999). Além disso, é considerado o sétimo elemento mais abundante na terra (SILVA, 2002) e é citado por Maragno *apud* Fujikawa (2002) como o vigésimo primeiro metal mais abundante da crosta terrestre em termos de quantidade, com uma concentração média de 100mg/kg.

Segundo Moore & Ramamoorthy *apud* Silva (2002), o cromo é um metal lustroso, branco e rígido. Além disso, é um elemento sólido em temperatura ambiente e muito resistente à corrosão, podendo ser encontrado naturalmente no solo, na poeira e nos gases de vulcões.

O cromo foi descoberto em 1797 por Louis Nicolas Vauquelin a partir do mineral crocoíta (PbCrO_4), encontrado na Rússia. Louis foi capaz de produzir o óxido de cromo (CrO_3) misturando crocoíta com ácido clorídrico (HCl).

De acordo com Moore & Ramamoorthy *apud* Fujikawa (2002), os primeiros usos de cromo foram na fabricação de pigmentos, por volta de 1880 na França, Alemanha e Inglaterra. Os compostos de cromo foram utilizados como corantes na indústria têxtil e no fim do século XIX começou a ser utilizado como aditivo na preparação do aço. Hoje, o cromo é utilizado principalmente na fabricação de ligas metálicas e aços inoxidáveis.

O cromo apresenta estados de oxidação muito variáveis, oscilando de -2 até +6 (SHUPACK *apud* ALCÂNTARA, 1999), porém apenas as valências Cr(III) e Cr(VI) são encontradas na natureza.

Segundo a World Health Organization (WHO) *apud* Fujikawa (2002), muitas rochas e solos contêm pequenas quantidades de cromo e sua principal fonte é o mineral cromita (FeOCr_2O_3), no qual o metal se encontra na forma trivalente. O cromo hexavalente também existe naturalmente, como óxido CrO_3 , CrO_4^{2-} e Cr_2O_7 , porém, com menor frequência. Em seu estado natural de ocorrência, o cromo apresenta-se em uma forma altamente insolúvel, entretanto, fatores do tempo, oxidação e ação das bactérias podem convertê-lo em uma forma levemente solúvel. O cromo trivalente e o cromo hexavalente ocorrem no meio biológico, mas

apenas a forma trivalente é estável, enquanto que o cromo hexavalente é rapidamente reduzido por várias espécies orgânicas.

3.2 O cromo e os seres vivos

De acordo com o Boletim Mensal da Comissão Interna de Segurança Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), o cromo VI é liberado na atmosfera, solo e água durante a manufatura e eliminação de produtos e insumos contendo o mesmo, ou ainda na queima de combustíveis fósseis. As partículas de cromo VI sedimentam em menos de 10 dias, dependendo das suas dimensões, da chuva e do vento e ligam-se fortemente às partículas do solo.

De acordo com a WHO *apud* Fujikawa (2002), devido à baixa solubilidade do cromo, os seus níveis na água são baixos (9,7µg/l), entretanto, há exemplos de contaminação com concentrações elevadas de cromo em rios que recebem efluentes contendo este mineral.

De acordo com Ossanai *apud* Fujikawa (2002), os compostos de cromo na concentração de 5mg/l são tóxicos para os peixes de água doce, que tem grande potencial para sua acumulação. Apesar de os peixes serem relativamente tolerantes ao cromo, alguns invertebrados aquáticos são mais sensíveis e a toxicidade varia com as espécies, estado de oxidação e pH do meio.

Segundo o Boletim Mensal da Comissão Interna de Segurança Química do IBILCE, o cromo VI penetra facilmente nas membranas biológicas, formando complexos com o DNA, tendo ainda potencial ação oxidante sobre o mesmo. Ele altera a função das enzimas e os parâmetros químicos do sangue, diminui a resistência a agentes patogênicos, causa alterações de comportamento e perda de apetite. Além disso, com relação às plantas, pode inibir a fotossíntese.

O cromo hexavalente é a forma mais tóxica, sendo rapidamente absorvida pelas células vivas. Em altas doses pode causar câncer no trato intestinal, dermatites e úlceras na pele e nas narinas. A exposição crônica a compostos de cromo sob esta forma pode provocar danos permanentes nos olhos e aumento da sensibilidade da pele. Há ainda uma forte evidência de que trabalhadores expostos a altos níveis de cromo hexavalente têm maior risco de contrair câncer nos pulmões (WHO *apud* FUJIKAWA, 2002).

WHO *apud* Fujikawa (2002) cita que níveis de cromo hexavalente de 10mg/kg de peso corporal podem provocar necroses do fígado, nefrite e morte em homens e, em doses menores, podem causar irritações na mucosa gastrointestinal.

Apesar dos efeitos negativos em altas doses, o cromo III é considerado essencial para alguns seres vivos. O cromo trivalente faz parte de pequenas biomoléculas que se encontram em pequenas quantidades no organismo do homem. Ele parece ser necessário para o metabolismo da glicose e de lipídeos. Também parece ser importante para a utilização de aminoácidos em muitos sistemas, além de ser necessário na prevenção de diabetes e arteriosclerose em seres humanos. Tem-se observado que alguns complexos de cromo parecem atuar de modo a potencializar a ação da insulina, sendo por isso denominado de "fator de tolerância à glicose". A ausência de cromo III gera uma intolerância à glicose, resultando no aparecimento de diversos distúrbios. Porém ainda não se pode explicar com segurança como ele atua.

Segundo a WHO *apud* Fujikawa (2002), o cromo é absorvido pelos homens por meio do trato gastrointestinal e respiratório e a quantidade absorvida difere para cada sistema e depende da forma como o cromo se encontra. Sua concentração diminui com o tempo de permanência e a principal via excretora é pela da urina (SILVA, 2002).

Mahan e Arlin (1994) ressaltam que o cromo inorgânico precisa ser convertido à forma trivalente para ativar suas funções fisiológicas. O cromo necessário aos seres humanos pode ser encontrado em diversos alimentos em quantidade adequada. Algumas fontes úteis do mineral são as leveduras de cerveja, ostra, fígado, noz, batata, trigo, farinha integral, pimenta preta e queijos (GIANNETTI et al, 2001).

Muito embora tenha sido constatado em diversos estudos, que a aplicação de cromo III em pequenas quantidades no solo seja benéfica ao crescimento das plantas, esse elemento não é reconhecido como essencial ao seu desenvolvimento (FUJIKAWA, 2002).

De acordo com a CETESB *apud* Fujikawa (2002), em face de inúmeros relatos e experimentos que evidenciaram a toxicidade do cromo quando aplicado em solos agrícolas, particularmente se aplicado sob a forma hexavalente, o Ministério da Agricultura e Serviço de Auxílio ao Desenvolvimento da Pesca e Agricultura (ADAS) da Inglaterra estabeleceu como limite máximo tolerável a concentração de 500 mg de cromo por kg de solo.

De acordo com o Boletim Mensal da Comissão Interna de Segurança Química do IBILCE, na Austrália, o nível máximo de cromo hexavalente permitido em água doce é de 0,01 mg/L e na água do mar é de 0,05 mg/L. Nos EUA o limite na água potável é de 100 microgramas/L. Além disso, ele integra a lista da EPA (*Environmental Protection Agency* - Agência de Proteção do Meio Ambiente dos Estados Unidos) dos 129 poluentes mais críticos.

3.3 O cromo e suas aplicações

O elemento químico cromo é empregado com destaque na fabricação de aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Na metalurgia, ele é usado para aumentar a resistência à corrosão e dar um acabamento brilhante. Na forma do mineral cromita, é empregado na indústria de refratários para fazer tijolos de fornos metalúrgicos e ladrilhos.

Compostos de cromo produzidos pela indústria química são usados na manufatura de pigmentos (com o emprego de cromatos e óxidos), no tratamento de madeira (com a utilização do óxido de cromo hexavalente), no tratamento de água (como inibidor da corrosão na água usada em torres de resfriamento), na limpeza de materiais de vidro de laboratório e em análises volumétricas (quando o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é usado como reativo químico) (WIKIPÉDIA, 2008).

Também pode ser usado na síntese de várias substâncias (como na síntese do amoníaco (NH_3) utilizando o cromo e alguns de seus óxidos como catalisadores) e no curtume de couro, quando é comum a utilização do sulfato básico de cromo no curtimento.

O cromo é ainda um oxidante no processo de obtenção da sacarina, na purificação do óleo e gordura e o catalisador na produção de metanol, em colas, tintas e gel (CANTO *apud* SILVA, 2002).

3.4 Os curtumes

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor e o quarto exportador de couros do mundo. De acordo com o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB), o Brasil possui hoje cerca de 800 indústrias de curtume que empregam 44,7 mil pessoas e têm um PIB da ordem de US\$ 2,5 bilhões.

As exportações brasileiras de couros cresceram 17% em 2007, comparando-se com o ano anterior, aumentando de US\$ 1,87 bilhão para US\$ 2,19 bilhões, segundo dados elaborados pelo CICB, com base no balanço da Secretaria de Comércio Exterior, órgão vinculado ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior.

O balanço das vendas externas dos estados brasileiros, de janeiro a dezembro de 2007, ante o acumulado anterior, indica que São Paulo continua na liderança estadual (US\$ 777,54 milhões, participação de 35,44%), seguido pelo Rio Grande do Sul (US\$ 530,28 milhões, participação de 24,17%), Ceará (US\$ 144,45 milhões, 6,58%) e Paraná (US\$ 135,33 milhões, 6,17%). Os demais estados no ranking nacional são Mato Grosso do Sul, Bahia, Goiás e Mato Grosso (CICB *apud* BRASILIAN LEATHER, 2008).

Em 2007, os principais destinos do couro brasileiro foram China – incluindo Hong Kong – com 33%, Itália, com 28% e Estados Unidos, com 11% (CICB *apud* BRASILIAN LEATHER, 2008).

Com o crescimento da atividade, aumenta também a geração de resíduos. Segundo a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), já em 1996 o segmento de couros e peles ocupava o terceiro lugar dentre os resíduos industriais perigosos mais gerados, em torno de 70.000 toneladas por ano.

Em decorrência do aumento do número dessas indústrias e de suas respectivas produções em vários estados brasileiros, o tratamento e gerenciamento de seus resíduos vêm assumindo cada vez mais um papel decisivo com relação ao controle da qualidade ambiental, controle esse que deve ser observado também em cada etapa da produção.

As principais etapas adotadas nos curtumes, no processamento de peles, de acordo com Martines (2005), são: conservação das peles, operação de ribeira e curtimento.

A primeira etapa é a conservação das peles e tem por finalidade interromper a decomposição das mesmas até o início do processamento. Essa operação baseia-se na desidratação da pele, que impede o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática. Geralmente o cloreto de sódio (NaCl) é o agente mais empregado na conservação das peles.

A recuperação do sal empregado na conservação pode ser realizada mediante o batimento das peles em tambores rotativos gradeados. O sal recuperado pode ser empregado novamente na salga das peles. A retirada do sal das peles tem por finalidade facilitar os processos subseqüentes e reduzir a concentração de NaCl nos efluentes.

Em seguida é realizada a operação de ribeira, que consiste na preparação das peles para o curtimento, sendo dividida nas seguintes etapas: pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação e caleiro, descarne e divisão, desencalagem, purga e píquel.

O pré-remolho é um processo que visa a lavagem das peles para retirada do sal e hidratação parcial. Nessa etapa são utilizados cerca de 2000L de água por mg de pele.

O pré-descarne tem por finalidade retirar restos de gordura e carne ou fibras não aproveitáveis, deixadas pelo frigorífico. O resíduo produzido nessa etapa pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de sebo.

O remolho visa repor o teor de água apresentado pelas peles antes da etapa de conservação, eliminação de impurezas e extração de proteínas e materiais interfibrilares. Além de produtos químicos diversos, como hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, tensoativos não iônicos, bactericidas derivados de carbamatos e enzimas proteolíticas de origem bacteriana, é utilizada água, cujo volume pode chegar a 3000L/mg de pele.

Na etapa da depilação são empregadas técnicas que visam remover os pêlos e o sistema epidérmico, bem como preparar as peles para as etapas posteriores. Na depilação os íons hidroxila e sulfetos, juntamente com as enzimas proteolíticas são responsáveis pela remoção química dos pêlos.

A fase do caleiro é responsável pela abertura, intumescimento da estrutura fibrosa e ação sobre as gorduras, preparando a pele para o curtimento.

O descarne tem por objetivo eliminar os materiais aderidos ao tecido subcutâneo e adiposo, facilitando a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. Nesse processo a pele sofre recortes visando aparar e remover apêndices. Em seguida, a pele é dividida em duas partes: camada superficial e inferior. O resíduo gerado nessa etapa é denominado lodo de carnaça.

A desengalagem visa a remoção de substâncias alcalinas ou quimicamente combinadas depositadas nas peles. Nessa etapa são usados sais amoniacais, tais como cloreto de amônio e sulfato de amônio e sais ácidos como bissulfito de sódio (CLAASS & MAIA *apud* MARTINES, 2005).

A purga é um processo que tem por objetivo limpar as estruturas fibrosas da pele por meio da ação de enzimas proteolíticas. As enzimas, juntamente com o sulfato de amônio, bissulfito de sódio ou ácidos orgânicos fracos, neutralizam a alcalinidade das peles e retiram materiais queratinosos, já degradados (BARROS et al *apud* MARTINES, 2005).

O píquel visa preparar as fibras de colágeno para uma fácil penetração dos produtos químicos utilizados no curtimento. Os produtos químicos mais utilizados no píquel são: cloreto de sódio, ácido sulfúrico e ácido fórmico, podendo também ser utilizados sais de alumínio. A quantidade de água utilizada nessa etapa pode chegar a 1000L/mg de pele (CLAASS & MAIA *apud* MARTINES, 2005).

A próxima etapa é o curtimento, fase em que ocorre o aumento da estabilidade de todo o sistema colágeno, diminuindo a capacidade de intumescimento do mesmo, tornando a pele resistente à degradação biológica.

Esse processo visa a transformação de um produto natural de forma a torná-lo imputrescível e a conferir-lhe propriedades apropriadas dentre elas resistência, maciez e textura, para a utilização na fabricação de diversos produtos, merecendo destaque o couro.

No processo de curtimento podem ser utilizadas substâncias de origem orgânica (taninos vegetais, sintéticos, aldeídos e parafinas sulfocloradas) ou inorgânica (sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro). Dentre os inorgânicos, os sais de cromo trivalente são os mais utilizados, sendo o sulfato básico de cromo ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$) o reagente mais comumente empregado.

Não há, atualmente, nenhum substituto que consiga produzir uma pele com as mesmas características que as proporcionadas pelo cromo. É ainda ele que garante um processo mais econômico em termos de tempo, energia e custo de reagentes, apesar de se conhecerem outros agentes de curtimento mineral (GUIA TÉCNICO SECTOR DOS CURTUMES, 2000).

Além disso, o cromo é insubstituível nos curtumes porque confere uma elevada estabilidade hidrotérmica ao couro, sua capacidade de inchar em água é reduzida e o tempo de curtimento é mais curto. Com relação ao couro, permite maior flexibilidade e leveza (KELLER, CHERNICHARO, LAUFFER e MOREIRA, 2005).

A reatividade do cromo com a pele é afetada pelo pH da solução contendo cromo trivalente. Esse aspecto deve ser controlado durante o processo, que ocorre em duas etapas: a difusão, quando a pele deve ficar em meio ácido a fim de facilitar a penetração dos sais de cromo em toda a espessura da pele, e a fixação, quando aumenta-se a alcalinidade e temperatura para fazer com que o complexo de cromo reaja com a estrutura protéica da pele, promovendo o curtimento em si. Para que esse processo ocorra é necessário utilizar quantidades de sais de cromo que disponibilizem de 20 a 30 g de óxido de cromo (Cr_2O_3) por quilo de pele. Após o curtimento ao cromo, o couro assim obtido é chamado de *wet-blue*, devido à sua consistência e coloração.

Em curtumes mais modernos toda a etapa de curtimento é realizada em tambores rotativos separados. O efluente gerado, contendo cromo, pode ser reciclado e reutilizado no processo de curtimento ou conduzido para uma estação de tratamento, onde é tratado separadamente. O tratamento consiste na precipitação do cromo em meio básico, formando hidróxido de cromo trivalente ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), o qual origina um resíduo sólido com alto teor de cromo.

O enxugamento é uma operação que visa reduzir a umidade do couro de aproximadamente 70% para 50%. O efluente originado nessa etapa contém cromo, sendo tratado juntamente com o efluente gerado no curtimento.

3.5 Resíduos de curtumes

O setor de curtumes é um grande gerador de resíduos sólidos. O processo de transformação das peles em couro gera uma grande quantidade de resíduos com alta concentração de produtos químicos e matéria orgânica. Isso é devido ao grande consumo de água e à carga potencial poluente das águas residuais, que geram as lamas, resíduo marcante no setor.

Os resíduos dos curtumes comprometem o meio ambiente, principalmente, sob dois aspectos. O tempo considerável de degradação desses retalhos faz com que o solo fique sem uso por várias gerações, uma vez que o processo de curtimento é feito justamente para retardar a putrefação do couro. Outro aspecto importante é o efeito de concentração do cromo no solo devido às grandes quantidades depositadas nos aterros de retalhos.

Os resíduos gerados nos curtumes podem ser classificados como: gasosos, líquidos e sólidos (CLAASS & MAIA *apud* MARTINES, 2005). No Anexo A são apresentadas as etapas do processamento das peles e os respectivos resíduos gerados.

Os resíduos gasosos são constituídos por amônia, gás sulfídrico e subprodutos aminados. A amônia é proveniente da decomposição da parte protéica das peles. Os demais gases são produzidos durante a etapa de ribeira. O gás sulfídrico é considerado o mais perigoso, pois concentrações no ar da ordem de 1000 mg/L podem causar a morte (CLAASS & MAIA *apud* MARTINES, 2005).

Os resíduos líquidos são efluentes compostos pelas soluções utilizadas nas etapas do processamento das peles e pelas águas de lavagem do piso e das máquinas. Em alguns curtumes os efluentes contendo cromo são tratados separadamente, sendo os demais efluentes homogeneizados e conduzidos até a estação de tratamento de efluentes (ETE). Passam então, por tratamentos físico-químicos (tratamento primário), dando origem ao lodo primário da ETE e a um novo efluente, que depois de tratado biologicamente (tratamento secundário) origina o lodo secundário da ETE e a água residuária, que deve ter qualidade para lançamento no meio ambiente.

Os principais resíduos sólidos gerados nas etapas do processamento das peles, de acordo com Fujikawa (2002), são descritos a seguir.

- Sal: é gerado na etapa de remoção do conservante das peles e pode ser considerado um subproduto quando reutilizado para conservar novas peles.
- Aparas: são constituídas pelos recortes de peles e outras partes rejeitadas no processamento. As aparas não caleadas e as caleadas podem ser utilizadas como matéria-prima na fabricação de colas de origem animal e gelatinas de uso farmacêutico ou alimentar.
- Aparas não caleadas: são geradas antes do contato com produtos químicos usados no processo e por isso apresentam pouca chance de contaminação química.
- Aparas caleadas: correspondem aos pedaços e bordas de couro obtidos após o processo de depilação e caleiro.

- Aparas curtidas: são geradas após o curtimento do couro. Devem ser destinadas a aterros industriais ou utilizadas pelas indústrias de calçados e vestuário na confecção de artigos.
- Carnaça: é originada na etapa de pré-descarne e é proveniente da parte interna das peles que não tem interesse para o curtimento. Ela pode ser utilizada como matéria-prima na fabricação de sebo, sabões e ração para alimentação animal.
- Serragem cromada: corresponde ao resíduo gerado na máquina de rebaixar, que tem a função de uniformizar a espessura do couro curtido.
- Pó de lixadeira: é proveniente das máquinas de lixar couro, durante o acabamento.
- Pêlos.
- Cromo: é proveniente dos banhos de curtimento.
- Resíduos de pintura.
- Cinzas das caldeiras.
- Lodo das estações de tratamento de efluentes líquidos.

Com a necessidade da indústria em se adequar às novas exigências ambientais, aliada ao avanço tecnológico no processamento das peles (separação e reciclagem dos efluentes), pode-se, atualmente, encontrar curtumes que produzem vários tipos de lodo: do descarne, do caleiro, do curtimento, do tratamento primário da ETE e do tratamento secundário das ETE. A principal diferença entre os curtumes que reciclam e separam os efluentes dos que não utilizam dessa tecnologia, está na composição do lodo primário da ETE. Em curtumes que separam os efluentes de curtimento o teor de cromo é reduzido para até 3% do seu valor inicial (KONRAD & CASTILHOS, *apud* MARTINES, 2005).

Pode-se destacar os seguintes resíduos como sendo os de maior geração nos curtumes: aparas não caleadas e caleadas, carnaça, material curtido (farelo de rebaixadeira e aparas curtidas) e lodos dos sistemas de tratamento dos efluentes líquidos (PACHECO, 2005).

De acordo com Pacheco (2005), o processamento convencional de 1 t de peles salgadas brutas gera somente 200 a 250 kg de couros acabados, resultando em um rendimento médio do processo de 22,5%. Além de outras emissões, o processo gera cerca de 600 kg de resíduos sólidos (podendo chegar até 1000 kg), o que evidencia o potencial significativo de impacto ambiental da geração de resíduos sólidos na produção de couros e, portanto, uma necessidade de tratamento/ disposição adequada para esse tipo de resíduo.

Os resíduos de curtumes, se não tratados ou dispostos de forma inadequada, podem resultar em impacto ambiental significativo, contaminando o solo, as águas superficiais e também as águas subterrâneas.

De maneira geral, esses resíduos requerem manipulação, tratamento e disposição específicos. Isso porque possuem alto poder de contaminação, quando não são adequadamente tratados e descartados em corpos d'água ou aterros industriais. O cromo facilmente atinge o lençol freático, reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades, causando problemas por meio da contaminação. Se o resíduo é degradado no solo, o cromo permanece e pode ser absorvido por plantas que posteriormente servirão de alimento diretamente ao homem ou a animais, podendo por este caminho também atingir o ser humano (GIANNETTI et al, 2001).

Os altos custos, decorrentes da disposição adequada ou do tratamento desses resíduos contendo cromo acabam, muitas vezes, por induzir a comportamentos inadequados, como o descarte dos resíduos em locais impróprios.

Além disso, o rápido esgotamento da capacidade dos aterros e a necessidade de criação de novos é outro fator que confirma a necessidade de definir novas formas de utilização ou tratamento para esse tipo de resíduo.

Atualmente os curtumes estão inserindo um novo tipo de tratamento de resíduos que originalmente eram lançados em áreas agrícolas. Este procedimento é representado pela instalação de centrífugas e filtros-prensa que dessecam o resíduo gerando um efluente líquido que é conduzido para o tratamento convencional e uma fase sólida que é moída e reconduzida para a unidade de produção.

Outro impacto ambiental possível de alguns resíduos sólidos é o odor causado por substâncias provenientes de sua degradação microbiana, que pode ser intenso o suficiente para incomodar a população vizinha aos curtumes. A solução aventada para este problema atualmente é a instalação de cortinas de água ou *sprays* que promovem o abatimento molecular dos odores.

Frente a uma legislação cada vez mais rígida e à grande preocupação existente em relação ao meio ambiente é importante e necessário que os curtumes atuem de maneira correta com relação aos resíduos gerados.

Assim, a tendência das empresas do ramo, é que atentem para essa problemática e adotem medidas de controle ambiental e modernização do processo produtivo, evitando assim, o desperdício de insumos e matérias-primas, além de reduzir as emissões de poluentes e resíduos no meio ambiente (OLIVEIRA, SILVA e IDE, 2007). Assim, podem ser mais competitivas e não são raras as vezes em que acabam ganhando novos horizontes de mercado.

A busca por novos caminhos para os resíduos de hoje, pode se tornar um negócio lucrativo no futuro, se houver a conciliação do equilíbrio ambiental com eficiência econômica.

3.6 Classificação dos resíduos sólidos

De acordo com a definição estabelecida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da Norma Brasileira (NBR) 10.004 de 2004:

Resíduos sólidos são resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica (domiciliar), hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos, cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam, para isso, soluções técnicas e econômicas inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Conforme a classificação estabelecida pela ABNT por meio da NBR 10.004 de 2004, os resíduos sólidos podem ser classificados em:

Classe I: resíduos perigosos. São enquadrados como resíduos perigosos aqueles que pelas suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento da mortalidade ou incidência de doenças ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Classe II: resíduos não perigosos.

Classe II A: resíduos não inertes. São aqueles que não se enquadram na classificação de resíduos perigosos, assim como não são considerados inertes. Aos resíduos pertencentes à classe II A são permitidas algumas propriedades tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Classe II B: resíduos inertes. São classificados como resíduos inertes aqueles que quando amostrados de forma representativa, conforme a ABNT NBR 10.007 e submetidos a um contato estático e dinâmico com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, de acordo com a ABNT NBR 10.006, não tiveram nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos Padrões de Potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

O Decreto nº. 8468 de 1976 estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nas coleções de água desde que obedeçam a certas condições. Para o cromo total essa concentração máxima permitida é de 5 mg/L.

A Resolução CONAMA nº. 357 de 2005 estabelece no padrão de qualidade da água doce o valor máximo permitido de 0,05 mg/L de cromo total. Também determina o padrão de lançamento de efluente, sendo fixado o valor de 0,5 mg/L para o cromo total.

O Padrão de Potabilidade permite para o cromo o valor máximo de 0,05 mg/L (Portaria nº518 de 2004 do Ministério da Saúde).

3.7 Fenomenologia da Adsorção

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação aplicável em processos de purificação e separação industrial e laboratorial, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

Adsorção é definida como a adesão de um componente do fluido (meio) sobre a superfície de um sólido. Verifica-se que a concentração deste componente é maior sobre o sólido do que no fluido (FERREIRA, 2007).

A adsorção pode também ser definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se adsorbato o material que se acumula numa interface; adsorvente é a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula; adsorvito é o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido (SPOSITO *apud* MOREIRA, 2004).

Segundo Silva (2005), o processo de adsorção se baseia na separação de componentes de uma mistura por meio do fenômeno físico de transferência de massa. Quando o adsorbato entra em contato com o adsorvente, o componente diluído na mistura se difunde, transferindo-se do seio da fase líquida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é determinada pela diferença entre a concentração no seio da solução e na superfície do material sólido. No caso de um sistema de leito fixo ou um sistema agitado, existe uma componente de difusão forçada originada pelo fluxo da fase fluida.

A adsorção consiste de um fenômeno de superfície e está relacionada com a área superficial específica disponível do adsorvente, a relação entre massa do adsorvido e massa do adsorvente, pH, temperatura, força iônica e natureza química do adsorvente e do adsorvido (GUIMARÃES E NOUR, 2001). Dentre os adsorventes mais estudados estão os argilominerais, as vermiculitas, o carvão e o calcário.

Os fenômenos adsorptivos podem ser classificados quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

A adsorção química é aquela quando ocorre troca ou compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (MOURA, 2003).

A adsorção física é um fenômeno reversível no qual se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são as forças de Van der Waals, que operam em estado líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e rapidamente se atinge o equilíbrio (MOURA, 2003).

3.8 Argilas e argilitos

De acordo com Santos *apud* Ferreira (2007), as argilas são o resultado do intemperismo, da ação hidrotérmica ou do depósito de materiais como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. São materiais compostos principalmente de sílica e alumínio que compõem partículas entre 1µm e 2µm de diâmetro, constituídas essencialmente por argilominerais, matéria orgânica e outras impurezas. Em geral, o termo “argila” significa material de baixa granulometria que desenvolve plasticidade quando misturado a uma quantidade limitada de água. Existem também as argilas ativadas industrialmente que têm por objetivo atender a uma demanda específica de mercado.

Os argilitos são rochas sedimentares resultantes do transporte, acumulação mecânica dos componentes e consolidação de grãos predominantemente de argila.

Podem apresentar cores variadas (de cinza até preta, amarelada, esverdeada, avermelhada, branca), que refletem a natureza dos argilominerais presentes, dos óxidos e hidróxidos de ferro e da proporção de matéria orgânica. Seus principais constituintes são os minerais argilosos ou aluminossilicatos. Os argilitos podem ser maciços, mas frequentemente apresentam laminação plano-paralela marcadas pela variação de cor, que reflete condições químicas ou físicas em que a sedimentação ocorreu.

3.9 Formação Corumbataí

A Formação Corumbataí é constituída, basicamente, por siltitos, lamitos e arenitos muito finos (COTTAS, 1983), nas cores cinza, lilás e verde. São comuns também os argilitos, folhelhos e siltitos cinza, arroxeados ou avermelhados com intercalações de bancos carbonáticos, silexítos e camadas de arenitos finos. A Formação datada como Paleozóica,

entre 240-230 milhões de anos (PERINOTTO E ZAINÉ, 1996), é caracterizada por apresentar estratificação plano-paralela. É a principal fornecedora da matéria-prima (argila) para as indústrias do pólo cerâmico da região.

Esses sedimentos ocorrem no município de Rio Claro aproximadamente entre as cotas de 540 e 625m; constituem o assoalho do alto e médio curso do Rio Corumbataí e seus afluentes, aparecendo até a meia encosta dos interflúvios. (PENTEADO *apud* COTTAS, 1983). Sua espessura na zona de afloramentos varia de 30 a 60 metros. Associados a essas rochas são bastante comuns fósseis de conchas bivalves, dentes, vértebras, escamas de peixes e outros invertebrados.

Os sistemas deposicionais da Formação Corumbataí, de acordo com Gama Jr. *apud* Cottas (1983), seriam constituídos de planícies de maré, associados a sistemas deltaicos. Este fato marcaria o início da regressão marinha no continente.

3.10 Estudos anteriores

Muitos estudos têm sido realizados com a finalidade de obter métodos mais eficientes na redução ou remoção de cromo de resíduos ou até mesmo reutilização para outros fins.

Um dos principais usos da argila bentonítica, utilizando a sua propriedade adsorviva, é a filtração dos óleos comestíveis. Essas argilas são argilominerais do grupo da esmectita (VISCONTI, 1951), sendo que o maior fornecedor atual é o estado da Paraíba. Porém, existe um grande obstáculo para o mercado consumidor de grande porte (o sul e o sudeste do país), que é a distância da ordem de 4.000 km que onera em demasia o produto.

O consumo de argilas provenientes do nordeste do país, não significa que não existam argilas naturais adequadas para a adsorção no estado de São Paulo. O levantamento de trabalhos anteriores revela que existem poucos trabalhos específicos que abordam a possibilidade de se utilizar a matéria-prima da Formação Corumbataí como material adsorvente. Apesar disso, essa possibilidade é real, uma vez que no processo industrial do uso das argilas na fabricação de pisos resta um resíduo composto por argilas expansivas do grupo da esmectita encontradas na Formação Corumbataí (CHRISTOFOLETTI, 2003), as quais podem ser utilizadas para adsorção de resíduos contaminantes de solo ou água, tais como o cromo.

Experimentos recentes sugerem que as frações de argila em solos atuam como concentradores de metais, quando se utilizam argilominerais para o controle da poluição ambiental (CHUI, 2005).

De acordo com Reimers e Krenkel *apud* Chui (2005), estudos realizados mostram que as partículas coloidais das frações de argila, presentes em sedimentos e solos, interagem com os poluidores que entram no meio ambiente via despejos de efluentes.

Andrade (1997) utilizou argilas aniônicas tipo hidrocalcita nas formas carbonato, calcinada, cloreto e nitrato para remover o cromo VI de soluções aquosas. Os resultados demonstraram uma elevada capacidade na remoção de cromo VI das formas calcinada, cloreto e nitrato se comparadas com a forma carbonato.

Brandini e Alencar (1998) estudaram o comportamento de misturas de argila com serragem de couro curtido ao cromo proveniente de curtumes. Foram obtidos resultados positivos, que determinaram a viabilidade da utilização do material como carga na fabricação de tijolos maciços.

Janini, Tonello, Zampieri e Camargo (2002) trataram resíduos de um laboratório de análises de solos contendo solução sulfocrômica, tendo como base a redução do cromo VI para cromo III e chegaram a uma alternativa interessante a nível laboratorial.

Volzone e Garrido (2002) verificaram a possibilidade de retenção de cromo III de águas residuais por meio de Al-bentonitas modificadas, atribuindo as variações de retenção às características estruturais dos sólidos, aos tempos de contato utilizados e aos diferentes tratamentos a que as Al-bentonitas foram submetidas.

Keller, Chernicharo, Lauffer e Moreira (2005) ao incorporarem resíduos orgânicos de curtumes à massa de materiais cerâmicos, obtiveram resultados viáveis nos testes de resistência à compressão, lixiviação e solubilização dos corpos de prova obtidos.

Chui (2005) estudou as propriedades de retenção dos elementos cádmio III, níquel II, chumbo II, mercúrio II e cromo III pela vermiculita Massapé Paulistana visando o tratamento de efluentes líquidos. Foram realizados ensaios variando o pH das soluções aquosas, as concentrações dos íons e os tempos de contato. Para o cromo III em especial, foram obtidas respostas favoráveis em todos os testes e não se observou a influência do pH. Com exceção do mercúrio, a remoção dos demais elementos mostrou-se acima de 90%, comprovando a eficiência da vermiculita Massapé Paulistana como adsorvedora de metais.

4. MÉTODOS E ETAPAS DE TRABALHO

No desenvolvimento do trabalho foram realizadas as seguintes etapas:

4.1. Levantamento Bibliográfico

Foi realizado um levantamento bibliográfico em diferentes fontes, como livros, periódicos, revistas, trabalhos científicos e *internet*, para buscar conhecimento sobre o tema.

4.2. Atividades de Campo

4.2.1. Visitas às Indústrias e Minas

Nessa fase a Mineração Tute, localizada no distrito de Ajapi (Rio Claro – SP), foi visitada com a finalidade de identificação dos rejeitos de argilitos. No local está sendo executada uma lavra de argila para revestimentos e conseqüentemente ocorrem muitos afloramentos de diversas camadas de argilitos.

Ainda nesta fase, foi visitada a empresa Bertin Ltda., com a finalidade de identificação de amostras representativas de resíduos de curtume. Localizada no município de Aguai (SP), a empresa atua no ramo de processamento de couros industriais.

4.2.2. Coleta de Amostras de Resíduos

A coleta de amostras de resíduos de curtume, os quais habitualmente contêm resíduos de cromo, foi efetuada na empresa Bertin Ltda. Os resíduos foram coletados da caixa de lodo do tratamento primário.

4.2.3. Coleta de Amostras de Rochas da Formação Corumbataí (SP)

A coleta de amostras de argilitos foi efetuada na Mineração Tute. Foram coletadas amostras representativas de cinco camadas de argilitos, potencialmente mais adequadas para o objetivo da pesquisa.

Depois de coletadas, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, etiquetadas e identificadas, de acordo com sua localização, obtida por meio de um GPS (*Global Positioning System*).

4.3. Atividades de Laboratório

4.3.1. Preparação das Amostras para a Reação com os Resíduos

Os argilitos coletados foram submetidos a dois processos de moagem. No primeiro as amostras foram trituradas no moinho de martelo (boca 15 X 20 cm) e no segundo, as amostras foram submetidas ao moinho de bolas (de alumina), a fim de se obter uma maior redução no seu diâmetro.

Após as moagens, as amostras passaram pela peneira vibratória. Foram utilizadas peneiras de malha 100, 200 e 325 Mesh, que equivalem respectivamente à abertura de 150, 74 e 43 mm. No final do peneiramento foi realizada a classificação granulométrica, sendo obtidos 4 diâmetros diferentes para cada amostra, a saber: $\varnothing > 100$, $200 < \varnothing < 100$, $325 < \varnothing < 200$ e $\varnothing < 325$ Mesh. Foram escolhidas as menores malhas ($\varnothing < 325$ Mesh e $325 < \varnothing < 200$ Mesh) para serem utilizadas nos ensaios de laboratório, uma vez que menores granulometrias determinam maiores áreas superficiais específicas, resultando assim, na teoria, em uma maior taxa de adsorção.

O resíduo contendo cromo foi diluído com água deionizada. Em seguida, a mistura foi filtrada em filtro *Whatman* 400 a fim de retirar a parte sólida presente. O lixiviado de resíduo obtido foi dividido em frascos menores para uso posterior.

4.3.2. Mistura de Resíduos com as Amostras

Nessa etapa do trabalho cada amostra de argilito foi misturada com um lixiviado de resíduo, permanecendo sob agitação constante em uma mesa vibratória. Os ensaios foram realizados para dois tempos diferentes de agitação: 6 e 8 horas, com a finalidade de verificar se os tempos de agitação e conseqüente contato influenciariam na remoção de cromo dos resíduos. Esses tempos de agitação foram determinados levando em consideração os resultados obtidos por Bonini (2004) em seu trabalho.

4.3.3. Extração do Lixiviado das Polpas dos Resíduos

A separação dos lixiviados das polpas dos resíduos foi realizada mediante filtração em filtro *Whatman* 400.

4.3.4. Análise Química dos Lixiviados

Os líquidos lixiviados, resultantes das filtrações das polpas foram destinados ao Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia da Unesp (LABOGEO) onde foram submetidos a análises químicas, a fim de se verificar o teor de cromo total removido.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 01 mostra os resultados obtidos nas análises de laboratório. Nela é possível identificar qual o tipo da amostra, que varia de 1 a 5; qual a granulometria, A ($325 < \varnothing < 200$ Mesh) ou B ($\varnothing < 325$ Mesh); qual o tempo de agitação e conseqüente contato do resíduo com a polpa de argilito e a comparação entre a quantidade inicial de cromo (branco) e final (em cada amostra).

Tabela 01 – Resultados obtidos nas análises de laboratório.

Identificação	Tempo (h)	Cromo (ppm)	Tempo (h)	Cromo (ppm)
Branco	-----	1,123	-----	1,123
AM1-A	6	0,396	8	0,318
AM2-A	6	0,451	8	0,321
AM3-A	6	0,451	8	0,355
AM4-A	6	0,676	8	0,477
AM5-A	6	0,274	8	0,223
AM1-B	6	0,328	8	0,379
AM2-B	6	0,366	8	0,266
AM3-B	6	0,429	8	0,387
AM4-B	6	0,501	8	0,427
AM5-B	6	0,442	8	0,306

Os resultados obtidos revelam que as amostras de argilitos escolhidas, sempre removeram o cromo do resíduo de curtume.

Observa-se que o tempo de contato entre a polpa de argilito e o resíduo influencia na remoção de cromo dos resíduos, como esperado, proporcionando uma maior remoção para o tempo de 8 horas (com exceção da AM1-B). Porém a diferença de cromo removido se comparando os tempos de 6 e 8 horas, de modo genérico, não é grande.

Na tabela 02 é possível verificar a eficiência de remoção de cromo de cada amostra e assim determinar quais amostras apresentaram resultados mais favoráveis de acordo com os objetivos do trabalho.

Tabela 02 – Eficiência na remoção de cromo.

Identificação	Tempo (h)	Eficiência de remoção (%)	Tempo (h)	Eficiência de remoção (%)
Branco	-----	0	-----	0
AM1-A	6	65	8	72
AM2-A	6	60	8	71
AM3-A	6	60	8	68
AM4-A	6	40	8	57
AM5-A	6	76	8	80
AM1-B	6	70	8	66
AM2-B	6	67	8	76
AM3-B	6	62	8	65
AM4-B	6	55	8	62
AM5-B	6	61	8	73

Nota-se que o argilito mais eficiente na remoção do cromo para ambos os tempos de exposição foi o 5A, que removeu aproximadamente 76% do cromo em 6 horas e 80% em 8 horas.

O argilito menos eficiente para ambos os tempos de exposição foi o 4A. No tempo de 6 horas ele removeu aproximadamente 40% de cromo e 57% no tempo de 8 horas.

O argilito 1B apresentou resultados contrários a todas as outras amostras. A quantidade de cromo removido foi maior no tempo de 6 horas (remoção de aproximadamente 70% de cromo) do que no tempo de 8 horas (remoção de aproximadamente 66% de cromo). Uma explicação plausível para este paradoxo é a não uniformidade do material coletado e ensaiado ou até mesmo erro experimental.

Para o tempo de contato de 6 horas, calculando a média de remoção de cromo, tem-se o valor de 61,6%. Pode-se dividir esta porcentagem média de remoção pelo tempo de agitação e contato, chegando assim a uma taxa média de remoção de cromo por hora, que para este tempo é de 10,26%. Além dessa relação, pode ser estabelecida uma outra relação entre massa de argilito utilizada, porcentagem de remoção de cromo e massa de resíduo utilizada. Cada 1 kg de argilito consegue remover aproximadamente 61,6% do cromo de 2,5 kg de resíduo de curtume.

Para o tempo de contato de 8 horas, calculando a média de remoção de cromo, tem-se o valor de 69%. Pode-se dividir esta porcentagem média de remoção pelo tempo de agitação e contato chegando assim a uma taxa média de remoção de cromo por hora, que para este tempo é de 8,62%. Além dessa relação, pode ser estabelecida uma relação entre massa de argilito utilizada, porcentagem de remoção de cromo e massa de resíduo utilizada. Cada 1 kg de argilito consegue remover aproximadamente 69% do cromo de 2,5 kg de resíduo de curtume.

Os resultados obtidos e algumas comparações podem ser mais facilmente visualizadas nas Figuras 01 a 05.

No gráfico 01 pode-se comparar o teor inicial (branco) e final de cromo nas amostras tipo A ($325 < \phi < 200$ Mesh), no período de 6 horas.

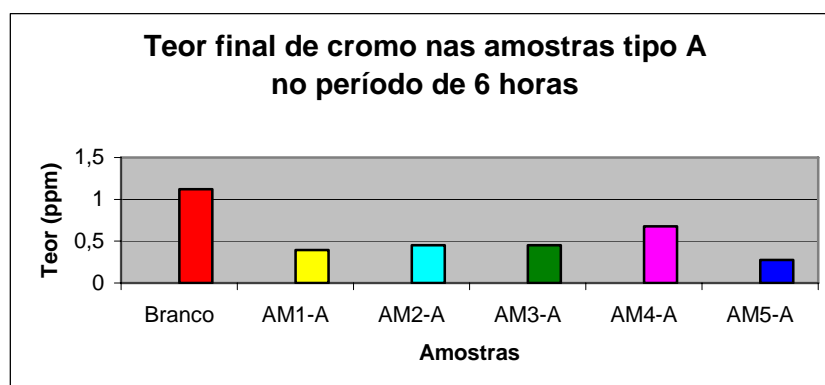


Figura 01- Teor final de cromo nas amostras tipo A no período de 6 horas.

Na Figura 02 pode-se comparar o teor inicial (branco) e final de cromo nas amostras tipo B ($\emptyset < 325$ Mesh), no período de 6 horas.

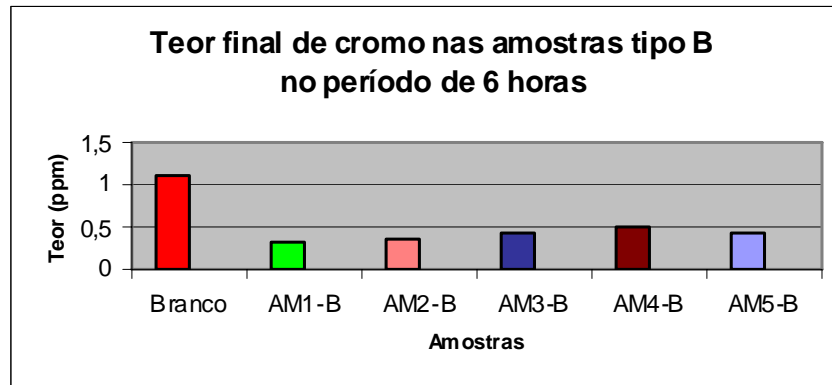


Figura 02- Teor final de cromo nas amostras tipo B no período de 6 horas.

Na Figura 03 pode-se comparar o teor inicial (branco) e final de cromo nas amostras tipo A ($325 < \emptyset < 200$ Mesh), no período de 8 horas.

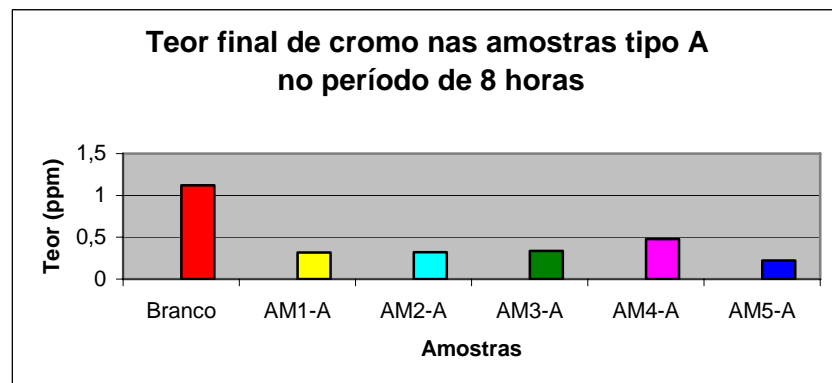


Gráfico 03- Teor final de cromo nas amostras tipo A no período de 8 horas.

Na Figura 04 pode-se comparar o teor inicial (branco) e final de cromo nas amostras tipo B ($\emptyset < 325$ Mesh), no período de 8 horas.

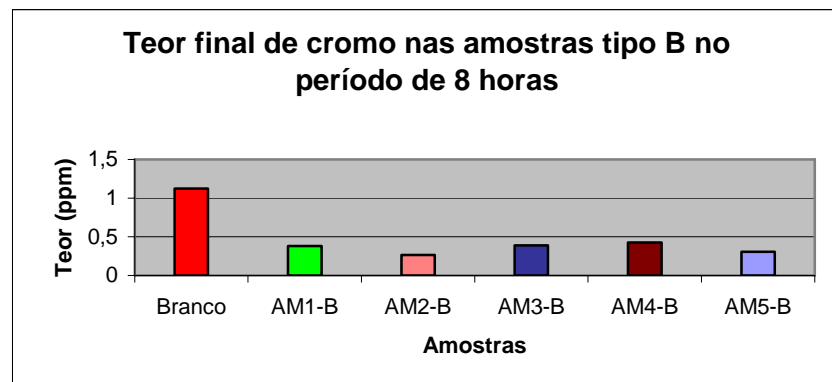


Figura 04 - Teor final de cromo nas amostras tipo B no período de 8 horas.

Na Figura 05 pode-se notar a diminuição do teor de cromo final ao se comparar os tempos de 6 e 8 horas para cada uma das amostras tipo A ($325 < \emptyset < 200$ Mesh).

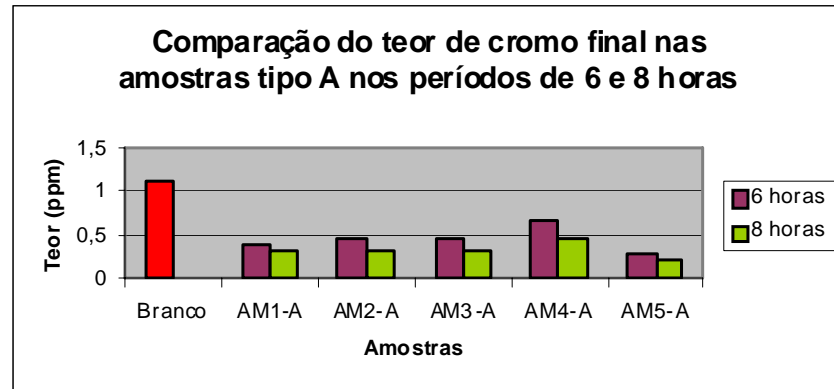


Figura 05 – Comparação do teor de cromo final nas amostras tipo A nos dois períodos.

Na Figura 06 pode-se notar a diminuição do teor de cromo final ao se comparar os tempos de 6 e 8 horas para as amostras tipo B ($\emptyset < 325$ Mesh), com exceção da amostra 1 B.

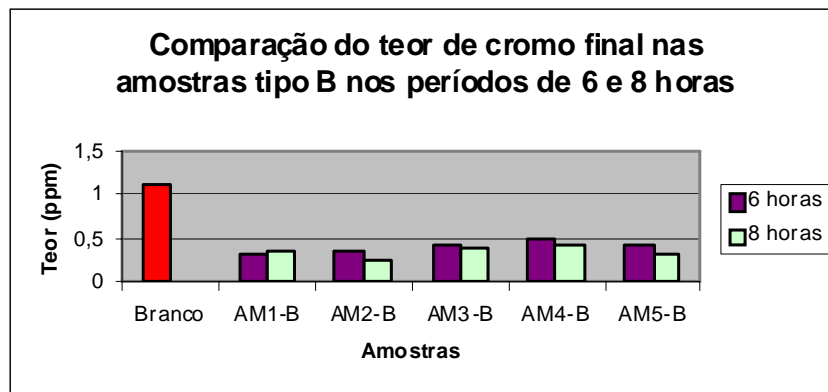


Figura 06 - Comparação do teor de cromo final nas amostras tipo B nos dois períodos.

Na Figura 07 pode-se notar a diminuição do teor de cromo final se comparando a granulometria utilizada (A: $325 < \emptyset < 200$ Mesh e B: $\emptyset < 325$ Mesh), com exceção da amostra 5, para o período de 6 horas

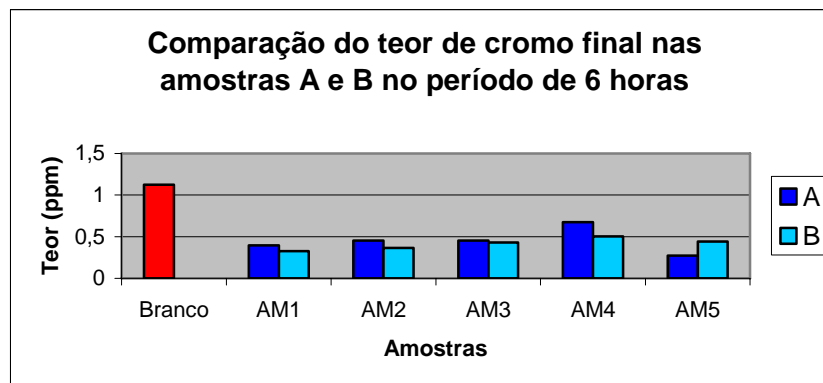


Figura 07 - Comparação do teor de cromo final nas amostras no período de 6 horas.

Na Figura 08 pode-se notar que para o período de 8 horas, a granulometria utilizada (A: $325 < \emptyset < 200$ Mesh e B: $\emptyset < 325$ Mesh) parece não influenciar na remoção de cromo. Esperava-se que ao diminuir a granulometria, aumentando assim a área superficial específica, a remoção de cromo fosse maior. Porém esse resultado não foi verificado. Uma explicação plausível é que para o tempo de 8 horas os argilitos já estão próximos da saturação, não conseguindo assim adsorver mais grandes quantidades de cromo.

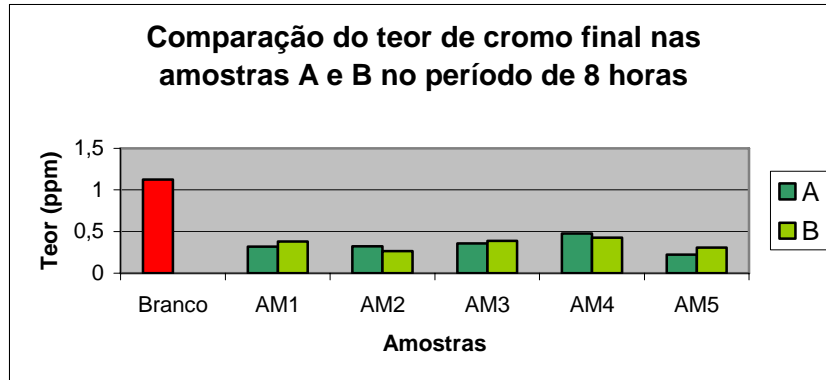


Figura 08 - Comparação do teor de cromo final nas amostras no período de 8 horas.

6. CONCLUSÕES

Após todos os ensaios executados, as análises realizadas e comparadas as eficiências de remoção, chega-se às seguintes conclusões:

a) O material argiloso coletado e experimentado realmente mostrou eficiência na remoção do cromo contido no resíduo de curtume.

b) As maiores eficiências de remoção foram verificadas para o tempo de contato de 8 horas.

c) Comparando-se a eficiência de remoção de cromo das amostras de granulometria mais fina (tipo B: $\varnothing < 325$ Mesh) com as de granulometria mais grossa (tipo A: $325 < \varnothing < 200$ Mesh), chegou-se à conclusão que para o tempo de contato de 8 horas, a diminuição da amostra de 200 Mesh para 325 Mesh é desnecessária, porque não se observou correlação entre a granulometria utilizada e o aumento da eficiência de remoção de cromo. Entretanto, para o tempo de contato de 6 horas, a diminuição levou a uma maior eficiência de remoção de cromo.

Sendo assim, os descartes de “bota-fora” de lavra de argilitos da Formação Corumbataí (SP) se mostram como uma alternativa de material que pode ser utilizado como barreiras geoquímicas e que são eficientes na adsorção do cromo presente nos resíduos de curtumes. Dessa maneira, esses resíduos de minerações de argilitos podem ter uma destinação correta (assim como os resíduos de curtumes) e mais “nobre”, o que pode influenciar no aumento de seu valor agregado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÂNTARA, M. A. K. *Eluviação de cromo (III) de resíduos de curtume em colunas de dois latossolos com diferentes texturas*. 1999. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

ANDRADE, R. C. S. *Remoção de Cr (VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita*. 1997. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10.004: Resíduos Sólidos*. Rio de Janeiro, 2004.

BONINI, C. *Ativação ácida de algumas fácies argilosas da Formação Corumbataí Rio Claro – SP*. 2004. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

BRANDINI, J.P.; ALENCAR, L.F.B. *Estudo sobre a utilização de serragem de couro ao cromo na fabricação de tijolos maciços*. Estância Velha: SENAI, out., 1998. 44p.

BRASIL. *Decreto n.º 8.468, de 8 de setembro de 1976*. Aprova o regulamento da Lei n. 997, de 31 de maio de 1970, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. 69 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. *Portaria MS n.º 518/2004*. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. 30 f.

BRASIL. *Resolução Conama n.º357, de 17 de março de 2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 23 p.

BRAZILIAN LEATHER. Disponível em: <<http://www.brazilianleather.com.br/noticia.aspx?id=393&lingua=1>>. Acesso em: 22 jan. 2008.

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. Disponível em: <<http://www.global21.com.br/materias/materia.asp?tipo=noticia&cod=1510>> e <<http://www.brazilianleather.com.br/conteudo.aspx?id=12&lingua=1>>. Acesso em: 02 out. 2008.

CHUI, Q.S.H. Uso de vermiculita paulistana como adsorvedora de metais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v.10, n.1, p. 58-63, jan-mar. 2005.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/residuos/industriais.asp>>. Acesso em: 29 ago. 2007.

COTTAS, L. R. *Estudos geológico-geotécnicos aplicados ao planejamento urbano de Rio Claro – SP*. 1983. 2 v. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.

CRISTOFOLETTI, S.R. Um modelo de Classificação Geológico-Tecnológico das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. 2003. Tese (Doutorado em Geologia Regional) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

FERREIRA, I. C. S. *Tratamento terciário da indústria de laticínios através da adsorção de lactose em argila esmectítica*. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

FUJIKAWA, E. S. *Incorporação do resíduo “serragem cromada” em materiais de construção civil*. 2002. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2002. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em: 15 dez. 2007.

GIANNETI, B. F. et al. Nosso cromo de cada dia: Benefícios e riscos. *Revista de Graduação de Engenharia Química*, São Paulo, ano IV, n. 8, 6 p., jul-dez. 2001. Disponível em: <www.hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>. Acesso em 7 jan. 2008.

GUIMARÃES, J.R.; NOUR, E.A.A. Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. *Cadernos temáticos de Química Nova na Escola*, Campinas, v.1, p.19-30, mai. 2001.

INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS. *Boletim Mensal da Comissão Interna de Segurança Química*, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto, ano I, n. 10, jun. 2004. Disponível em: <<http://www.qca.ibilce.unesp.br/prevencao/BMCISQ1004.html>>. Acesso em: 9 jan. 2008.

JANINI, M.J.D.M.; TONELLO, P. S.; ZAMPIERI, M.R.; CAMARGO, J.B. Tratamento de resíduos contendo cromo. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA, EXTENSÃO E ENSINO, 1.; SEMANA DE APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS REALIZADOS NA ESCOLA, 14., 2002, Espírito Santo do Pinhal. *1º Simpe – Creupi ...* Espírito Santo do Pinhal: Creupi, 2002. p. 168.

KELLER, W., CHERNICHARO, C.A., LAUFFER, J., MOREIRA, R.V. *O cromo nos resíduos sólidos de curtumes – Imobilização em materiais cerâmicos*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. Disponível em: <<http://br.geocities.com/profberti/8.htm>>. Acesso em: 25 set. 2007.

MAHAN, L. K.; ARLIN, M.T. *Krause: Alimentos, nutrição e dietoterapia*. Tradução de A. M. Peroco et al. 8. ed. Espanha: Editora Roca, 1994. p. 136-137.

MARTINES, A. M. *Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo*. 2005. 62 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

MOREIRA, C. S. *Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos*. 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOURA, S. P. *Bicamadas catiônicas em sílica: adsorção e estabilidade coloidal a baixa força iônica*. 2003. 55 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

OLIVEIRA, L. T.; SILVA, J.B.; IDE, C.N. Avaliação das propriedades físicas de corpos de prova moldados com a adição de lodo de resíduo de cromo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, n. 51, 2007, Salvador. *Anais...* Salvador: ABC, 2007.

PACHECO, J. W. F. *Curtumes*. São Paulo: CETESB, 2005. 76 p. (Série P + L).

PERINOTTO, J.A.J.; ZAINÉ, M.F. *Patrimônios naturais e história geológica da região de Rio Claro – SP*. Câmara Municipal de Rio Claro: Arquivo Público e Histórico do Município de Rio Claro, 1996. 91p.

PORTUGAL. Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. *Guia Técnico Sector dos Curtumes*. Lisboa: Departamento de Materiais e Tecnologias de Produção, 2000. 102 f. Disponível em: <<http://www.netresiduos.com/cont/file/SectorCurtumes.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2008.

SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. Panorama do setor de couro no Brasil. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n.16, p. 57-84, set. 2002. Disponível em: <<http://bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2008.

SILVA, G. L. *Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila*. 2005. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SILVA, M.R.C. *Estudo de sedimentos da bacia hidrográfica do Moji-Guaçu, com ênfase na determinação de metais*. 2002. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em: 5 jan. 2008.

VISCONTI, Y.S. *Argilas e Minerais Afins: Estrutura e Propriedades, Ensaio e Análises, Terras Descorantes em Geral*. 1. ed. São Paulo: 1951.189 p.

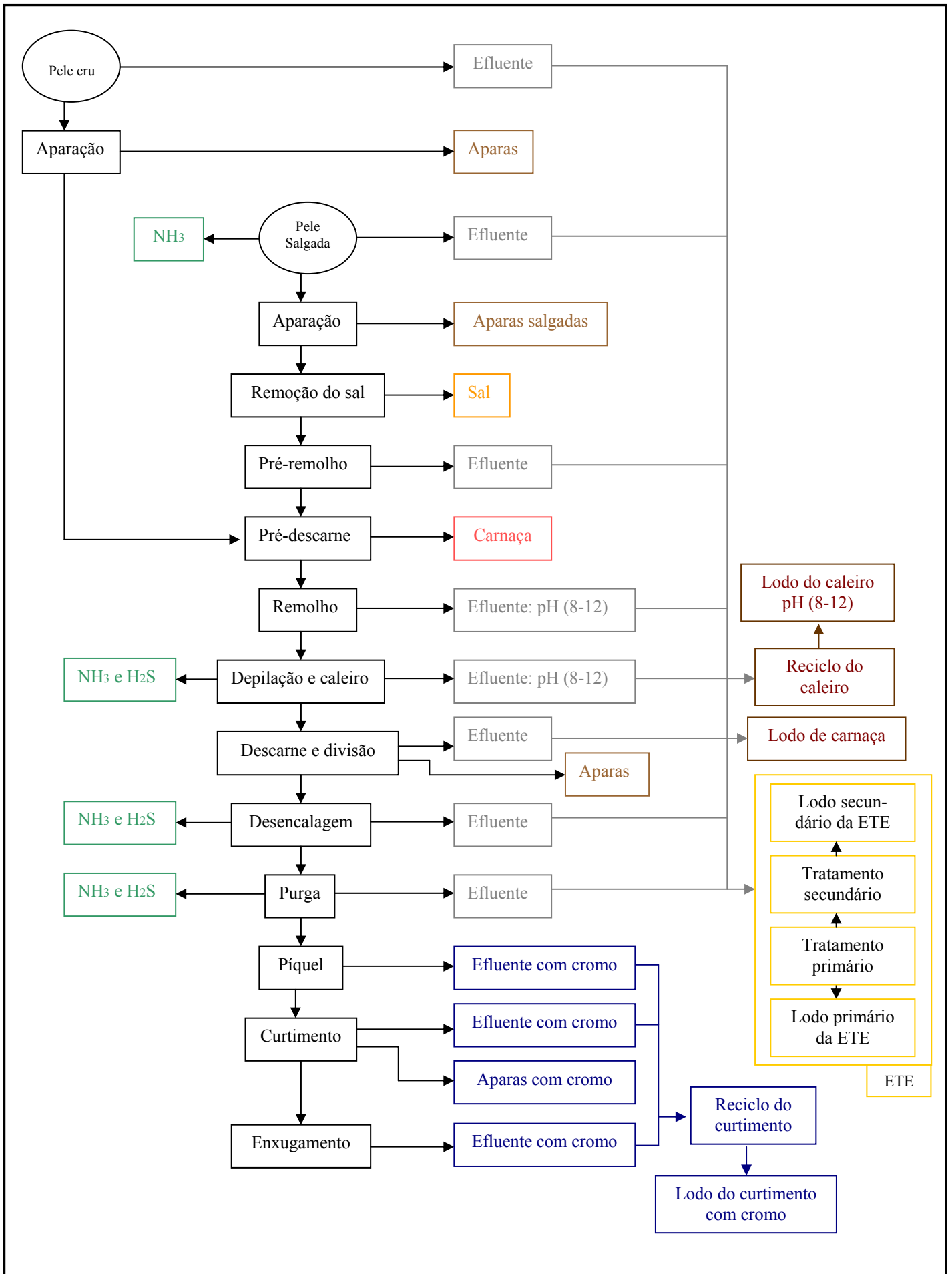
VOLZONE, C.; GARRIDO, L. B. Retention of chromium by modified Al-Bentonite. *Cerâmica*, São Paulo, v. 48, n. 307, p.153-156, jul-set. 2002.

WIKIPÉDIA – A Enciclopédia Livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromo>>. Acesso em: 06 ago. 2008.

ANEXO A

**PRINCIPAIS ETAPAS DO PROCESSAMENTO DE PELES
E OS RESPECTIVOS RESÍDUOS GERADOS**

(MARTINES, 2005)



APÊNDICE A

RELATÓRIO FOTOGRÁFICO



Figura 01: Vista panorâmica da Mineração Tute.



Figura 02: Indicação da localização e identificação da Amostra 1 (faixa branca).



Figura 03: Coleta da Amostra 2.



Figura 04: Coleta da Amostra 3.



Figura 05: Coleta da Amostra 3.



Figura 06: Indicação da localização e identificação da Amostra 4 (faixa branca).



Figura 07: Detalhe da Amostra 4.



Figura 08: Detalhe da Amostra 4.



Figura 09: Detalhe da Amostra 5.